

**BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆN CÔNG NGHIỆP THỰC PHẨM**

**BÁO CÁO TỔNG KẾT
ĐỀ TÀI ĐỘC LẬP CẤP NHÀ NƯỚC
MÃ SỐ ĐTĐL-2002/14**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
NHỰA DẦU GỪNG VÀ MỘT SỐ GIA VỊ
CHỌN LỌC VIỆT NAM (ỚT, TỎI)**

Chủ nhiệm đề tài:
PGS, TS PHAN THỊ SỬU
TS BÙI QUANG THUẬT

5765

17/4/2006

HÀ NỘI – 2005

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
MỞ ĐẦU	1
PHẦN I. TỔNG QUAN	3
I, Tổng quan về gừng và nhựa dầu gừng	3
1.1. Nguyên liệu gừng	3
<i>1.1.1. Giới thiệu chung</i>	<i>3</i>
<i>1.1.2. Thành phần hoá học của củ gừng</i>	<i>4</i>
<i>1.1.3. Tính chất hoá lý và thành phần hoá học của nhựa dầu gừng</i>	<i>6</i>
1.1.3.1. Tính chất hoá lý của nhựa dầu gừng	7
1.1.3.2. Thành phần hoá học của nhựa dầu gừng	7
1.2. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng	13
<i>1.2.1. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng trên thế giới</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2. Các phương pháp sản xuất nhựa dầu Gừng</i>	<i>14</i>
1.2.2.1. Thu nhận nhựa dầu gừng thường bằng phương pháp trích ly với các dung môi hữu cơ dễ bay hơi	14
1.2.2.2. Trích ly nhựa dầu bằng CO ₂ lỏng siêu tới hạn	16
<i>1.2.3. Thành phần chất cay của nhựa dầu gừng</i>	<i>18</i>
<i>1.2.4. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng ở Việt Nam</i>	<i>23</i>
1.3. Ứng dụng của gừng và nhựa dầu gừng	25
II. Tổng quan về ốt và nhựa dầu ốt	28
2.1. Nguyên liệu ốt	28
<i>2.1.1. Đặc điểm của cây ốt</i>	<i>28</i>
<i>2.1.2. Thành phần hoá học và sự biến đổi của chúng trong quá trình phát triển của quả ốt</i>	<i>29</i>
<i>2.1.3. Nhựa dầu ốt</i>	<i>31</i>
2.1.3.1. Tính chất hóa lý của nhựa dầu ốt	31
2.1.3.2. Thành phần hóa học của nhựa dầu ốt	32
2.2. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu ốt	35
<i>2.2.1. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu ốt trên thế giới</i>	<i>35</i>
<i>2.2.2. Các phương pháp khai thác nhựa dầu ốt</i>	<i>37</i>
<i>2.2.3. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu ốt tại Việt Nam</i>	<i>39</i>
2.3. Ứng dụng nhựa dầu ốt	40
III. Tổng quan tỏi và nhựa dầu tỏi	42
3.1. Nguyên liệu Tỏi	42

3.1.1. Đặc điểm của cây Tỏi	42
3.1.2. Thành phần hoá học của củ tỏi	42
3.1.2.1. Các hợp chất sunphua của tỏi	43
3.1.2.2. Các hợp chất không sunphua trong tỏi	48
3.2. Nhựa dầu tỏi	48
3.2.1. Tính chất hoá lý của nhựa dầu tỏi	48
3.2.2. Thành phần hoá học của nhựa dầu tỏi	48
3.3. Các hợp chất bay hơi (tinh dầu tỏi)	50
3.3.1. Tính chất hoá lý của tinh dầu tỏi	50
3.3.2. Thành phần hoá học của tinh dầu tỏi	51
3.4. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu tỏi	54
3.4.1. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu Tỏi trên thế giới	54
3.4.1.1. Nghiên cứu chế độ bảo quản nguyên liệu tỏi sau thu hoạch	56
3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ sấy	57
3.4.1.3. Công nghệ khai thác tinh dầu và nhựa dầu tỏi	57
3.4.2. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu tỏi ở Việt Nam	59
3.5. Những ứng dụng của tỏi và nhựa dầu tỏi	60
3.5.1. Tác dụng đối với hệ tim và hệ tuần hoàn	60
3.5.2. Tác dụng chống ung thư.	61
3.5.3. Tác dụng kháng vi sinh vật	62
3.5.4. Sử dụng trong chế biến thực phẩm	63
IV. Tình hình nghiên cứu về xử lý bã gừng, ớt, tỏi	65
PHẦN II. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	66
2.1. Nguyên liệu	66
2.2. Hoá chất	66
2.3. Thiết bị và dụng cụ	66
2.4. Phương pháp nghiên cứu	67
PHẦN III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	76
3.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu	76
3.1.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng	76
3.1.1.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu gừng	76
3.1.1.2. Xác định thành phần cơ lý và phân bố tinh dầu nhựa dầu trong củ gừng	77
3.1.1.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản	78
3.1.2. Đánh giá chất lượng nguyên liệu ớt	79
3.1.2.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu ớt	79
3.1.2.2. Nghiên cứu sự phân bố nhựa dầu trong các thành phần quả ớt	80
3.1.2.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng nhựa dầu ớt trong thời gian bảo quản	81

3.1.3. Đánh giá chất lượng nguyên liệu tỏi	81
<i>3.1.3.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu tỏi</i>	<i>81</i>
<i>3.1.3.2. Nghiên cứu sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần củ tỏi</i>	<i>82</i>
<i>3.1.3.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản</i>	<i>82</i>
3.2. Nghiên cứu chất lượng dung môi và các biện pháp thu hồi dung môi trích ly	84
3.2.1. Xác định chất lượng các loại dung môi trích ly	84
3.2.2. Nghiên cứu các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi trích ly	85
<i>3.2.2.1. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly</i>	<i>86</i>
<i>3.2.2.2. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm</i>	<i>87</i>
<i>3.2.2.3. Nghiên cứu thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly</i>	<i>87</i>
<i>3.2.2.4. Nghiên cứu các biện pháp bảo quản dung môi trích ly</i>	<i>88</i>
3.3. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu gừng	89
3.3.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	89
<i>3.3.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu</i>	<i>89</i>
<i>3.3.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu</i>	<i>90</i>
<i>3.3.1.3. Nghiên cứu xử lý nguyên liệu gừng bằng enzym thủy phân</i>	<i>91</i>
3.3.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng	92
<i>3.3.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly</i>	<i>92</i>
<i>3.3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn</i>	<i>93</i>
<i>3.3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly</i>	<i>94</i>
<i>3.3.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi</i>	<i>95</i>
<i>3.3.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly</i>	<i>96</i>
<i>3.3.2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trích ly</i>	<i>98</i>
<i>3.3.2.7. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly</i>	<i>99</i>
3.4. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi	102
3.4.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân	102
<i>3.4.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của loại enzym đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi</i>	<i>102</i>
<i>3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ enzym đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi</i>	<i>104</i>
<i>3.4.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu đến quá trình thủy phân tỏi bằng enzym</i>	<i>105</i>
<i>3.4.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi</i>	<i>106</i>
<i>3.4.1.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi</i>	<i>106</i>
<i>3.4.1.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến hiệu suất trích ly</i>	<i>107</i>

<i>nhựa dầu tỏi</i>	
3.4.2. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô	108
3.4.2.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	108
3.4.2.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu	108
3.4.2.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu	109
3.4.2.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	110
3.4.2.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly	110
3.4.2.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu : dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	111
3.4.2.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	112
3.4.2.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	112
3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	113
3.5. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu ớt	118
3.5.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	118
3.5.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu	118
3.5.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu	119
3.5.1.3. Nghiên cứu xử lý nguyên liệu bằng enzym	119
3.5.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu ớt	120
3.5.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly	120
3.5.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly	121
3.5.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu : dung môi	122
3.5.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn	122
3.5.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly	123
3.5.2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trích ly	124
3.5.2.7. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly	125
3.6. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu	127
3.6.1. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu gừng	127
3.6.1.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao	127
3.6.1.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Cloroform + nước muối	128
3.6.1.3. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Etyl axetat + Dicloetan	129
3.6.1.4. Tinh chế bằng phương pháp kết hợp để lắng với trích ly	130
3.6.2. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu tỏi	131
3.6.2.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao	131
3.6.2.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi chọn lọc	132

3.6.3. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu ốt	134
<i>3.6.3.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các dung môi có tính hoà tan chọn lọc</i>	<i>134</i>
<i>3.6.3.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi chọn lọc</i>	<i>135</i>
3.7. Nghiên cứu xử lý bã gừng, ốt, tỏi	137
3.7.1. Phân tích thành phần bã gừng, ốt, tỏi	137
3.7.2. Lựa chọn các chủng nấm có hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo cao	138
3.7.3. Nuôi cấy nấm trên cơ chất bã gừng, ốt, tỏi trong phòng thí nghiệm	138
<i>3.7.3.1. Lựa chọn môi trường nuôi cấy nấm thích hợp</i>	<i>138</i>
<i>3.7.3.2. Kết quả phân tích thành phần cơ chất sau khi nuôi cấy nấm</i>	<i>139</i>
3.7.4. Thử nghiệm trồng nấm ở qui mô thực nghiệm	141
3.7.5. Thử nghiệm chế biến và sử dụng bã tỏi	141
3.7.6. Thử nghiệm các hoạt tính trên bã ốt	142
3.8. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng, ốt, tỏi	143
3.8.1. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng	143
3.8.2. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi	145
3.8.3. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ốt	146
3.9. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu	149
3.9.1. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho bánh, kẹo	149
3.9.2. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị	150
3.9.3. Nghiên cứu tinh chế hương liệu cho dược phẩm	152
<i>3.9.3.1. Tạo các sản phẩm hương gừng cho dược phẩm</i>	<i>152</i>
<i>3.9.3.2. Tạo các sản phẩm hương tỏi cho dược phẩm</i>	<i>154</i>
3.9.4. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu và sản xuất thử nghiệm	156
<i>3.9.4.1. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu gừng cho bánh, kẹo và sản xuất thử nghiệm</i>	<i>156</i>
<i>3.9.4.2. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị và sản xuất thử nghiệm</i>	<i>158</i>
<i>3.9.4.3. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho dược phẩm và sản xuất thử nghiệm</i>	<i>159</i>
3.10. Nghiên cứu xác định chất lượng các sản phẩm nhựa dầu	161
3.10.1. Xác định các chỉ số lý hoá và chất lượng cảm quan của sản phẩm nhựa dầu	161
3.10.2. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu gừng	161
<i>3.10.2.1. Xác định hàm lượng các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng</i>	<i>161</i>
<i>3.10.2.2. Xác định thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng</i>	<i>162</i>
3.10.3. Xác định hàm lượng các hợp chất cay trong sản phẩm nhựa dầu gừng	164
3.10.4. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu tỏi	165

3.10.5. Xác định hàm lượng Allixin trong sản phẩm nhựa dầu tỏi	168
3.10.6. Xác định hàm lượng Capsaicinoid trong sản phẩm nhựa dầu ớt	169
3.10.7. Xác định dư lượng dung môi còn trong các sản phẩm nhựa dầu	170
3.10.8. Xác định hàm lượng kim loại nặng trong các sản phẩm nhựa dầu	170
3.10.9. Xác định hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong các sản phẩm nhựa dầu	171
3.11. Xây dựng dây chuyền thiết bị quy mô 500kg nguyên liệu/ngày	172
3.12. Tính toán giá thành sản phẩm	175
KẾT LUẬN	177
LỜI CẢM ƠN	179
TÀI LIỆU THAM KHẢO	180
PHẦN PHỤ LỤC	

MỤC LỤC

	<i>Trang</i>
MỞ ĐẦU	1
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	2
3.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu	2
3.1.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng	2
<i>3.1.1.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu gừng</i>	<i>2</i>
<i>3.1.1.2. Xác định thành phần cơ lý và phân bố tinh dầu nhựa dầu trong củ gừng</i>	<i>2</i>
<i>3.1.1.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản</i>	<i>3</i>
3.1.2. Đánh giá chất lượng nguyên liệu ớt	3
<i>3.1.2.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu ớt</i>	<i>3</i>
<i>3.1.2.2. Nghiên cứu sự phân bố nhựa dầu trong các thành phần quả ớt</i>	<i>4</i>
<i>3.1.2.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng nhựa dầu ớt trong thời gian bảo quản</i>	<i>4</i>
3.1.3. Đánh giá chất lượng nguyên liệu tỏi	4
<i>3.1.3.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu tỏi</i>	<i>4</i>
<i>3.1.3.2. Nghiên cứu sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần củ tỏi</i>	<i>5</i>
<i>3.1.3.3. Nghiên cứu sự biến đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản</i>	<i>5</i>
3.2. Nghiên cứu chất lượng dung môi và các biện pháp thu hồi dung môi trích ly	6
3.2.1. Xác định chất lượng các loại dung môi trích ly	6
3.2.2. Nghiên cứu các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi trích ly	7
<i>3.2.2.1. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly</i>	<i>7</i>
<i>3.2.2.2. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm</i>	<i>7</i>
<i>3.2.2.3. Nghiên cứu thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly</i>	<i>8</i>
<i>3.2.2.4. Nghiên cứu các biện pháp bảo quản dung môi trích ly</i>	<i>8</i>
3.3. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu gừng	9
3.3.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	9
<i>3.3.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu</i>	<i>9</i>
<i>3.3.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu</i>	<i>9</i>
<i>3.3.1.3. Nghiên cứu xử lý nguyên liệu gừng bằng enzym thủy phân</i>	<i>10</i>
3.3.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng	10
<i>3.3.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly</i>	<i>10</i>
<i>3.3.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn</i>	<i>11</i>
<i>3.3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly</i>	<i>11</i>
<i>3.3.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi</i>	<i>12</i>
<i>3.3.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly</i>	<i>12</i>

3.3.2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trích ly	13
3.3.2.7. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly	13
3.4. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi	16
3.4.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân	16
3.4.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của loại enzym đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	16
3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ enzym đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi	17
3.4.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu đến quá trình thủy phân tỏi bằng enzym	17
3.4.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi	18
3.4.1.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi	18
3.4.1.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi	18
3.4.2. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô	20
3.4.2.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	20
3.4.2.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu	20
3.4.2.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu	20
3.4.2.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	21
3.4.2.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly	21
3.4.2.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu : dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	21
3.4.2.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	22
3.4.2.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	22
3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi	23
3.5. Nghiên cứu công nghệ trích ly nhựa dầu ớt	25
3.5.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu	25
3.5.1.1. Nghiên cứu chế độ sấy nguyên liệu	25
3.5.1.2. Nghiên cứu lựa chọn độ mịn nguyên liệu	25
3.5.1.3. Nghiên cứu xử lý nguyên liệu bằng enzym	26
3.5.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu ớt	26
3.5.2.1. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly	26
3.5.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của số lần trích ly	26
3.5.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu : dung môi	27
3.5.2.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn	27

3.5.2.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly	28
3.5.2.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trích ly	28
3.5.2.7. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly	29
3.6. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu	31
3.6.1. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu gừng	31
3.6.1.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao	31
3.6.1.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Cloroform + nước muối	31
3.6.1.3. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Etyl axetat + Dicloetan	32
3.6.1.4. Tinh chế bằng phương pháp kết hợp để lắng với trích ly	33
3.6.2. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu tỏi	34
3.6.2.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao	34
3.6.2.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi chọn lọc	34
3.6.3. Nghiên cứu tinh chế sản phẩm nhựa dầu ớt	35
3.6.3.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các dung môi có tính hoà tan chọn lọc	35
3.6.3.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi chọn lọc	36
3.7. Nghiên cứu xử lý bã gừng, ớt, tỏi	38
3.7.1. Phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi	38
3.7.2. Lựa chọn các chủng nấm có hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo cao	39
3.7.3. Nuôi cấy nấm trên cơ chất bã gừng, ớt, tỏi trong phòng thí nghiệm	39
3.7.3.1. Lựa chọn môi trường nuôi cấy nấm thích hợp	39
3.7.3.2. Kết quả phân tích thành phần cơ chất sau khi nuôi cấy nấm	40
3.7.4. Thử nghiệm trồng nấm ở qui mô thực nghiệm	41
3.7.5. Thử nghiệm chế biến và sử dụng bã tỏi	41
3.7.6. Thử nghiệm các hoạt tính trên bã ớt	41
3.8. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi	43
3.8.1. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng	43
3.8.2. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi	44
3.8.3. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ớt	45
3.9. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu	47
3.9.1. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho bánh, kẹo	47
3.9.2. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị	48
3.9.3. Nghiên cứu tinh chế hương liệu cho dược phẩm	50
3.9.3.1. Tạo các sản phẩm hương gừng cho dược phẩm	50
3.9.3.2. Tạo các sản phẩm hương tỏi cho dược phẩm	51
3.9.4. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu và sản xuất thử nghiệm	52
3.9.4.1. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu gừng cho bánh, kẹo và sản xuất thử nghiệm	52

<i>3.9.4.2. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị và sản xuất thử nghiệm</i>	54
<i>3.9.4.3. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho dược phẩm và sản xuất thử nghiệm</i>	55
3.10. Nghiên cứu xác định chất lượng các sản phẩm nhựa dầu	57
3.10.1. Xác định các chỉ số lý hoá và chất lượng cảm quan của sản phẩm nhựa dầu	57
3.10.2. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu gừng	57
<i>3.10.2.1. Xác định hàm lượng các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng</i>	57
<i>3.10.2.2. Xác định thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng</i>	57
3.10.3. Xác định hàm lượng các hợp chất cay trong sản phẩm nhựa dầu gừng	59
3.10.4. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu tỏi	60
3.10.5. Xác định hàm lượng Allixin trong sản phẩm nhựa dầu tỏi	62
3.10.6. Xác định hàm lượng Capsaicinoid trong sản phẩm nhựa dầu ớt	62
3.10.7. Xác định dư lượng dung môi còn trong các sản phẩm nhựa dầu	62
3.10.8. Xác định hàm lượng kim loại nặng trong các sản phẩm nhựa dầu	63
3.10.9. Xác định hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong các sản phẩm nhựa dầu	63
3.11. Xây dựng dây chuyền thiết bị quy mô 500kg nguyên liệu/ngày	64
3.12. Tính toán giá thành sản phẩm	66
KẾT LUẬN	68
LỜI CẢM ƠN	

LỜI CẢM ƠN

Đề tài chúng tôi xin trân trọng cảm ơn Vụ Khoa học, Công nghệ - Bộ Công nghiệp đã tạo điều kiện giúp đỡ và cấp kinh phí cho chúng tôi thực hiện tốt các nội dung nghiên cứu đặt ra. Chúng tôi cũng chân thành cảm ơn Lãnh đạo Viện, Hội đồng Khoa học và các phòng nghiệp vụ của Viện vì những đóng góp và giúp đỡ quý báu. Cảm ơn Phòng Kỹ thuật Công nghệ, Nhà máy thuốc lá Thăng long, Ban lãnh đạo Công ty TNHH Long hà, Bắc giang về sự hợp tác nghiên cứu thử nghiệm và ứng dụng các sản phẩm hương liệu của Đề tài vào sản xuất.

MỞ ĐẦU

Nước ta có khí hậu nhiệt đới gió mùa, điều kiện tự nhiên rất thuận lợi cho việc phát triển các loại thực vật nói chung và cây gia vị nói riêng. Gia vị đóng một vai trò rất quan trọng trong cuộc sống của con người. Gia vị không chỉ có tác dụng cải thiện mùi vị cho các món ăn, làm cho chúng trở nên hấp dẫn hơn, kích thích sự ngon miệng mà còn có nhiều giá trị sử dụng khác trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm...

Gia vị đã được loài người sử dụng từ lâu, nhưng phải đến những năm bảy mươi của thế kỷ 20, các sản phẩm gia vị ở dạng tinh chế mới được sản xuất ở quy mô công nghiệp, việc trao đổi buôn bán các mặt hàng này mới xuất hiện và ngày càng phát triển. Gia vị ở dạng tinh chế vẫn giữ được những tính chất tạo hương vị giống như gia vị ở dạng tươi, nguyên bản nhưng chúng có những ưu điểm vượt trội hơn nguyên liệu gốc như: dễ bảo quản, không bị hao hụt do thối, mốc, vận chuyển gọn nhẹ, sử dụng thuận tiện cho nhiều mục đích. Gia vị ở dạng tinh chế gồm có tinh dầu và nhựa dầu. Tinh dầu bao gồm các chất thơm dễ bay hơi còn nhựa dầu chứa cả chất thơm, chất tạo vị và các chất màu.

Trong thập kỷ chín mươi, nhờ những tiến bộ vượt bậc của công nghệ và thiết bị trích ly, việc sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu gia vị trên thế giới không ngừng tăng lên (ước khoảng 11%/năm) [105]. Các sản phẩm nhựa dầu gia vị chủ yếu trên thị trường thế giới là gừng, ớt, tiêu, nghệ, tỏi, rau mùi, thì là...[87]. Nước sản xuất và xuất khẩu nhựa dầu gia vị lớn nhất thế giới là Ấn độ, tiếp đến là Trung Quốc, Jamaica. Ở Việt Nam, hiện nay gia vị chủ yếu được sử dụng ở dạng thô, chúng ta chưa có các sản phẩm nhựa dầu sản xuất ở quy mô công nghiệp, mặc dù nước ta có nhiều tiềm năng để phát triển công nghiệp sản xuất nhựa dầu gia vị đặc sản. Nhu cầu sử dụng trong nước về nhựa dầu đặc biệt là nhựa dầu gừng ngày một tăng (ước tính hàng chục tấn/năm) nên hàng năm chúng ta phải bỏ nhiều triệu USD để nhập khẩu các sản phẩm này với giá rất cao. Công nghệ và thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị tương đối phức tạp và hiện đại, nhưng không quá khó để chúng ta không thể không vươn tới được. Vấn đề là chúng ta có thực sự quan tâm và đầu tư đúng mức cho việc nghiên cứu và sản xuất nhựa dầu gia vị hay không. Đây quả là một thách thức cho các nhà nghiên cứu và sản xuất nhựa dầu Việt nam.

Xuất phát từ những lý do trên chúng tôi đặt vấn đề “ Nghiên cứu sản xuất nhựa dầu gừng và một số gia vị chọn lọc ở Việt Nam (ớt, tỏi)” với các nội dung nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu công nghệ sản xuất nhựa dầu gừng, ớt và tỏi cho hiệu suất thu nhận và chất lượng cao bao gồm đánh giá và lựa chọn nguyên liệu, chế độ xử lý nguyên liệu trước trích ly, lựa chọn dung môi, đánh giá chất lượng và các biện pháp thu hồi dung môi ...
- Nghiên cứu công nghệ tinh chế sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.
- Nghiên cứu công nghệ xử lý bã gừng, ớt, tỏi bằng các biện pháp sinh học.
- Đánh giá chất lượng các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.
- Nghiên cứu phối hương đa dạng hoá các sản phẩm hương liệu gừng, ớt, tỏi, đánh giá chất lượng và thử nghiệm vào sản xuất
- Sản xuất thực nghiệm các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi để hoàn chỉnh các thông số công nghệ và kỹ thuật cho sản xuất nhựa dầu gia vị.
- Xây dựng dây chuyền sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị với qui mô 500 kg nguyên liệu/ngày.

PHẦN I. TỔNG QUAN

I. TỔNG QUAN VỀ GỪNG VÀ NHỰA DẦU GỪNG

1.1. Nguyên liệu gừng

1.1.1. Giới thiệu chung

Gừng có tên khoa học là *Zingiber officinale* Rose, nằm trong chi gừng (*Zingiber*), thuộc họ gừng (*Zingiberaceae*).

Gừng được trồng lần đầu tiên ở Trung Quốc cách đây hàng nghìn năm và được đưa tới Địa Trung Hải vào thế kỷ thứ nhất sau Công nguyên. Sau đó, gừng du nhập vào Đức và Pháp khoảng thế kỷ thứ IX và tới Anh vào thế kỷ thứ X. Một thời gian sau, gừng được những người Tây Ban Nha mang đến Ấn Độ và Mehico theo những cuộc chinh phạt của họ, và đến năm 1547, gia vị này lại được xuất khẩu từ Jamaica trở lại Tây Ban Nha [58]. Ngày nay, gừng được trồng ở nhiều nơi trên thế giới và tập trung nhất ở Jamaica, Ấn Độ, Tây Phi, Trung Quốc, Nhật Bản, Indonesia, Đông Dương ...

Gừng thường được nhân giống bằng các đoạn cắt, một hình thức sinh sản vô tính. Để phân biệt các loại gừng, người ta thường dựa theo vùng hay địa danh trồng gừng [2, 58]. Bộ phận quan trọng và giá trị nhất của cây gừng là củ gừng (rhizomes) vì trong củ chứa chủ yếu nhựa dầu, thành phần quan trọng quyết định giá trị sử dụng và giá trị mùi vị cho gừng. Các loại gừng nổi tiếng thế giới hiện nay đều xuất xứ từ các nước có sản lượng gừng lớn là Ấn độ và Jamaica.

Trung Quốc cũng là nước trồng rất nhiều gừng và thường trồng ở vùng phía Nam tỉnh Quảng Tây. Trước đây, gừng Trung Quốc ít được xuất khẩu ở dạng gia vị sấy khô mà thường ở dạng được bảo quản trong xi rô đường nhưng hơn chục năm gần đây, nhờ có kỹ thuật và thiết bị chế biến gừng hiện đại, Trung quốc đã xuất khẩu gừng ra thị trường thế giới chủ yếu dưới dạng gia vị sấy khô hoặc ở dạng nhựa dầu [32, 44]. Gừng Nhật Bản cũng có hàm lượng chất cay đáng kể, nhưng thiếu mùi thơm đặc trưng của gừng vì giống gừng này không phải loại gừng thực sự *Zingiber officinale* Roscoe mà là *Zingiber mioga* Roscoe [58]. Bên cạnh các nước nói trên, còn có một số nước khác cũng sản xuất gừng với sản lượng đáng kể như Malaixia, Indonexia, Cuba và các đảo ở vùng Tây Phi.

Ở Việt nam có ba loại gừng chủ yếu được trồng phổ biến, đó là:

+ gừng trâu: củ to, ít xơ, ít cay, được trồng nhiều ở vùng duyên hải và vùng đồng bằng, đặc biệt ở Cát bà. Loại gừng này chủ yếu được dùng để làm mứt và trà gừng.

+ gừng gié: củ nhỏ, hương thơm ngát đặc trưng, vị cay và nhiều xơ hơn gừng trâu, thường được sử dụng làm gia vị, làm thuốc và lấy nhựa dầu. Gừng gié được trồng ở vùng núi và trung du phía Bắc, đặc biệt ở Lạng sơn và Hưng yên [15].

+ gừng sẻ: được trồng nhiều ở các tỉnh phía Nam, có thể coi giống gừng này có nguồn gốc từ loại gừng gié của miền Bắc nhưng đã bị pha tạp để phù hợp với thổ nhưỡng và khí hậu phương Nam. Gừng sẻ có hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu rất cao (trên 10% so với trọng lượng khô), nhưng chất lượng hương vị của nó không được ưa thích vì trong thành phần hương thơm có lẫn nhiều cam pho, trong khi gừng gié có mùi ngát của chanh sả.

Ngoài ra, ở nước ta còn tồn tại hai giống gừng thường mọc hoang dại:

- Gừng dại (*Zingiber cassumuar*) : củ gừng khá to, thịt củ màu vàng xanh, nhiều xơ, vị cay, nhiều mùi hăng, được dùng làm thuốc, gia vị; thường mọc hoang dại.

- Gừng gió (*Zingiber zerumbet*) : loại gừng này ít được gây trồng, củ chỉ được dùng làm thuốc [2].

1.1.2. Thành phần hoá học của củ gừng

Nói chung, thành phần hoá học của gừng củ tùy thuộc vào loại giống, khí hậu đất đai, chế độ chăm bón và thời điểm thu hoạch... Gừng tươi thường chứa hơn 80% ẩm, 2,3% protein, 0,9% chất béo, 1,2% chất khoáng, 2,4% chất xơ, 12,3% hợp chất cacbonhydrat và các thành phần vi lượng như chất khoáng (sắt, canxi, photpho), các vitamin (thiamin, riboflavin, niacin, vitamin C)...

Cho đến nay, công trình nghiên cứu của S. S. Handa [130] được xem là công phu và tỉ mỉ nhất về thành phần hoá học của các giống gừng trên thế giới có trong ngân hàng giống ở Trung tâm nghiên cứu gia vị quốc gia (Calcuta, Ấn Độ). Ông đã lựa chọn được 14 giống gừng trong số 124 giống hiện có mặt để nghiên cứu về hàm lượng các thành phần của các giống gừng ở giai đoạn chín kỹ thuật vào khoảng ngày thứ 240 tính từ khi trồng được. Kết quả được ông công bố, thể hiện trong bảng 1.1.

Từ kết quả thu được cho thấy rõ ràng sự khác nhau về hàm lượng các thành phần chính giữa các giống gừng. Xét về hàm lượng nhựa dầu trong củ gừng, giống Cv 646

của Ấn độ cho hàm lượng cao nhất, nhưng tác giả cho biết thêm khi xét thêm năng suất thu hoạch củ, tính theo lý thuyết thì giống Nadia dẫn đầu với sản lượng nhựa dầu có thể nhận được là 336,68 kg/ha, tiếp đến là giống Ernad chernad 312,82kg/ha và giống Maran 274,14 kg/ha. Tuy nhiên điều đáng tiếc là tác giả đã không đi sâu nghiên cứu về chất lượng nhựa dầu của từng giống gừng, để có thể đưa ra được một bức tranh hoàn chỉnh hơn.

Bảng 1.1. Hàm lượng một số thành phần hoá học của 14 giống gừng khác nhau ở giai đoạn chín kỹ thuật [130]

TT	Giống gừng	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng một số thành phần (% chất khô)				
			Tinh dầu	Nhựa dầu	Tinh bột	Protein	Xenlulo
1	Maran	20,40	2,0	6,85	44,62	8,46	5,85
2	Jugijan	15,85	1,5	5,50	41,75	6,77	5,98
3	Cv 646	14,86	1,5	8,59	49,66	8,75	5,25
4	Arippa	16,38	1,2	6,65	40,34	9,32	5,13
5	Vengara	19,85	1,5	7,23	46,40	9,15	5,25
6	Ernad Chernad	20,17	2,0	8,10	44,32	7,86	6,20
7	Rio de Janeiro	18,75	2,0	7,00	47,00	8,40	5,26
8	Jamaica	19,00	2,0	5,37	49,00	6,95	4,85
9	Sleeva Local	20,05	2,0	7,36	45,19	8,14	6,90
10	Nadia	22,20	1,5	6,85	46,72	9,33	6,85
11	Narasapattom	15,06	2,0	6,50	41,16	6,40	5,54
12	Karakkal	20,50	2,0	7,75	49,72	9,17	6,01
13	Hynand Local	20,64	2,0	5,30	41,15	6,40	6,54
14	Trung Quốc	18,50	2,5	6,03	42,15	8,41	4,98

Khi đánh giá chất lượng của một giống gừng, người ta quan tâm nhiều đến chất lượng nhựa dầu gừng và coi đây là yếu tố quyết định đến chất lượng của giống gừng. Trong các loại gừng có trên thị trường thế giới, giống gừng Jamaica được coi là có chất lượng tốt nhất do có hương thơm và mùi vị dễ chịu nhất. Đứng thứ hai về chất lượng là gừng Cochin Ấn độ, loại gừng này có hương thơm lai chanh vì vậy các chuyên gia về chất thơm lại ưa thích gừng Cochin hơn gừng Jamaica nên trong thực tế đôi khi gừng Cochin còn có giá trị hơn gừng Jamaica. Sau hai loại gừng trên là gừng Tây Phi, loại

gừng này có hàm lượng chất cay và hàm lượng tinh dầu cao nhưng tinh dầu có mùi Campho (Mùi long não) nên ít được ưa chuộng [58].

1.1.3. Tính chất hoá lý và thành phần hoá học của nhựa dầu gừng

Nhựa dầu (Oleoresin) là sản phẩm thu được bằng cách trích ly nguyên liệu thực vật với các dung môi hữu cơ dễ bay hơi, sau khi tách dung môi, tinh chế và thu được sản phẩm nhựa dầu – nhựa dầu là một hỗn hợp bao gồm các hợp chất dễ bay hơi có mùi thơm và các chất không bay hơi mang vị nhất định, các chất màu, sáp, một số khoáng vi lượng.

So với các nguyên liệu ở dạng thô hoặc đã qua sơ chế, nhựa dầu có những ưu điểm vượt trội, đó là: Nhựa dầu là sản phẩm sạch, tiết trùng, an toàn cho người sử dụng, chúng được tiêu chuẩn hoá về các thành phần chất thơm, chất tạo vị, màu sắc, các tính chất hoá lý được nên tạo điều kiện thuận lợi cho việc mua bán và sử dụng nhựa dầu trong sản xuất và chế biến. Nhựa dầu ở dạng cô đặc nên có thể pha loãng ở các mức độ khác nhau để đạt hương vị, màu sắc theo ý muốn hay có thể kết hợp với các chất mang, chất khô... phù hợp với từng mục đích sử dụng. Mặt khác, nhựa dầu có ưu thế nhờ tính phân tán nhanh và tính đồng đều, thuận tiện cho việc bảo quản và vận chuyển... Chất lượng của nhựa dầu gia vị được đánh giá dựa theo các chỉ tiêu cơ bản sau [156]:

- Hàm lượng các chất bay hơi (tinh dầu), hàm lượng các hợp chất tạo vị chính, sự hài hòa của các thành phần tạo hương và tạo vị. Mặt khác, hương vị của nhựa dầu phải giống với hương vị của gia vị tự nhiên (nguyên liệu để thu nhận nhựa dầu).
- Tính tiện lợi cho nhiều mục đích sử dụng, nhiều dạng sử dụng (hòa tan, phân tán hay phối trộn ...)
- Chất lượng cảm quan, các chỉ số hóa lý phải đồng đều đối với mỗi loại sản phẩm như về màu sắc, hương thơm, độ trong, độ nhớt ...
- Dư lượng dung môi (trừ etanol) trong sản phẩm nhựa dầu phải dưới mức cho phép. Thông thường đối với dung môi hữu cơ như n-hexan, axeton, etc mức dư lượng cho phép là 25-30 ppm.

Nhựa dầu gừng nhận được từ củ gừng bằng cách trích ly với các dung môi hữu cơ thông dụng và gần đây người ta còn sử dụng loại dung môi mới là CO₂ lỏng và CO₂

siêu tới hạn với trang thiết bị hiện đại để tạo ra sản phẩm nhựa dầu gừng [28, 41, 85]. Trên thế giới nhựa dầu gừng có tên thương mại là Gingerin, chất lượng và thành phần của nhựa dầu gừng rất đa dạng và phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như: giống gừng, loại dung môi dùng để trích ly, phương pháp trích ly, chế độ công nghệ, thiết bị trích ly.... Tuy vậy, nói chung, nhựa dầu gừng có tính chất hoá lý và thành phần hoá học như sau:

1.1.3.1. Tính chất hoá lý:

- Nhựa dầu gừng là một khối lỏng sệt màu nâu đậm có mùi thơm gừng đặc trưng có vị cay. Nó hoà tan tốt trong benzyl benzoat, không tan trong glyxerin, propylenglycol, hoà tan một phần trong etanol.
- Nhựa dầu gừng được trích ly bằng các loại dung môi khác nhau thì có độ nhớt khác nhau. Nó có độ nhớt cao nhất khi trích ly bằng etanol.
- Nhựa dầu gừng là một hỗn hợp gồm nhiều thành phần khác nhau, ngoài tinh dầu và chất cay còn có chất màu, đường, các axit hữu cơ, vitamin và muối khoáng, tùy theo mức độ tinh chế và loại dung môi trích ly mà hàm lượng các chất không tạo mùi vị có trong các sản phẩm nhựa dầu sẽ khác nhau [58]. Đây là nguyên nhân chính tạo nên sự khác biệt tương đối về tính chất hoá lý của các sản phẩm nhựa dầu gừng.

1.1.3.2. Thành phần hoá học của nhựa dầu gừng:

Nhựa dầu gừng gồm có 15-20% các hợp chất bay hơi, 20-30% các hợp chất cay. Ngoài ra còn có chất màu, resin và một số nhóm chất khác. Người ta tìm thấy khoảng 100 chất có trong nhựa dầu gừng [24, 41, 55,127].

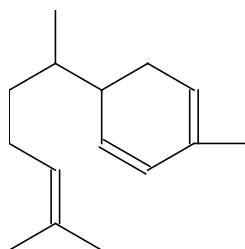
a. Các hợp chất dễ bay hơi

Nhiều tài liệu đã xác nhận các hợp chất bay hơi chính có trong các sản phẩm nhựa dầu gừng ở các vùng khác nhau trên thế giới, tựu chung là các thành phần sau: Zingiberen, Zingiberol, d- β -phellandren, n-decylaldehyt, n-nonyl-aldehyt, d-camphen, d-borneol, arcurcumen...[85, 118]:

Zingiberen:

- Công thức phân tử: $C_{15}H_{24}$ [58, 86]
- Zingiberene là một sesquiterpen có tên theo danh pháp là: 5-(1,5-dimetyl-4-hexenyl)-2-metyl-1,3-cyclohexadien, đây là thành phần rất quan trọng, là thành phần

đễ bay hơi chính và tạo nên mùi thơm đặc trưng cho nhựa dầu gừng (chiếm tới 7,4%). Từ lâu, người ta đã phân lập được hydrocacbon tự nhiên này từ tinh dầu gừng, song phải đến những năm 1960 Eschenmoser và Schinz mới đưa ra được công thức chuẩn của phân tử zingiberen [58]:



- Zingiberen là một chất dầu không màu, dễ bị nhựa hoá, đặc biệt là trong quá trình bảo quản và nó có một số tính chất hoá lý sau [10, 86]:

+ Nhiệt độ sôi: $t_s = 160-161^{\circ}\text{C}/32 \text{ mmHg}; 128-129^{\circ}\text{C}/9 \text{ mmHg}$

+ Tỷ trọng: $d_4^{16} = 0,8733$

+ Chỉ số khúc xạ: $n_D^{30} = 1,4916; n_D^{16} = 1,4984$

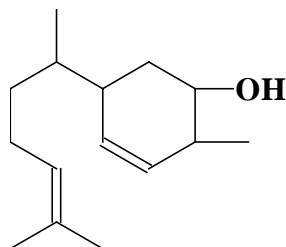
- Zingiberen được khử bằng natri trong dung môi rượu sẽ tạo thành monocyclic dihydrozingiberen có nhiệt độ sôi là $122-125^{\circ}\text{C}/7 \text{ mmHg}$ nhưng khi khử bằng hydro với sự xúc tác của Pt thì cho sản phẩm hydro hoá hoàn toàn có nhiệt độ sôi ở $128-130^{\circ}\text{C}/11 \text{ mmHg}$ [33].

Zingiberol:

- Zingiberol là một sesquiterpen alcohol, là thành phần quan trọng trong các hợp chất dễ bay hơi của nhựa dầu gừng. Hợp chất này có mùi thơm dịu đặc trưng cho gừng, có nhiệt độ sôi: $154-157^{\circ}\text{C}/14,5 \text{ mmHg}$.

- Công thức phân tử : $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$.

- Công thức cấu tạo [58]:

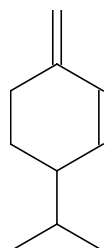


- Khi bị đốt nóng, zingiberol mất nước trở thành dạng sesquiterpen có công thức phân tử là $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ (Đó là hỗn hợp sản phẩm gồm zingiberen và isozingiberen) [58].

d-β-Phelandren:

- Công thức phân tử : C₁₀H₁₆

- Công thức cấu tạo [58]:



- d-β-Phelandren chiếm 0,2-1,6% các hợp chất dễ bay hơi [58].

- Tính chất hoá lý [10]:

+ Nhiệt độ sôi : $t_s = 171-172^{\circ}\text{C}/760 \text{ mmHg}$

+ Tỷ trọng : $d_{20}^0 = 0,8520$

+ Chỉ số khúc xạ: $n_D^{20} = 1,4788$

+ Các hợp chất nitril của d-β-phelandren có nhiệt độ nóng chảy $97-98^{\circ}\text{C}$ và 102°C .

- Oxy hoá d-β-phelandren bằng KMnO₄ 1% sẽ thu được glycol có nhiệt độ sôi $150^{\circ}\text{C}/10\text{mmHg}$. Glycol này khi đun nóng với H₂SO₄ loãng sẽ tạo rượu dihydrokimin và aldehyt dihydrokimin (khi kết hợp với semi-cacbazon cho tinh thể có nhiệt độ nóng chảy ở $204-205^{\circ}\text{C}$).

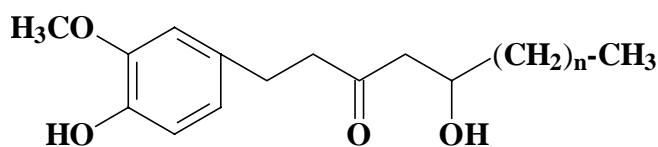
b. Các hợp chất cay:

Các hợp chất chủ yếu tạo ra vị cay trong nhựa dầu gừng là các hợp chất alkanol phenolic như gingerol, zingeron, shogaol và các dẫn xuất của chúng [58, 155].

Gingerol:

Thresh đã tách được các chất cay chủ yếu của gừng và gọi hỗn hợp chất cay đó là gingerol. Việc tách chiết gingerol ở dạng tinh khiết gặp rất nhiều khó khăn do chất này dễ bị ảnh hưởng bởi nhiều tác nhân. Ví dụ khi đun nóng gừng với hydroxit kiềm, các hợp chất cay gingerol của gừng sẽ bị biến đổi [43].

- Gingerol là một hỗn hợp các chất đồng đẳng có cùng công thức chung (như hình vẽ). Trong đó, các gingerol thường gặp là 6-gingerol (khi $n = 4$); 8-gingerol (khi $n = 6$) và 10-gingerol (khi $n = 8$) [43, 154]:



1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-5-hydroxyalkan-3-on

- Tính chất hoá lý:

+ Gingerol là một chất lỏng sánh màu vàng, không mùi, có vị rất cay.

+ Nhiệt độ sôi: $t_s = 235-240^{\circ}\text{C}$ ở áp suất 18 mmHg.

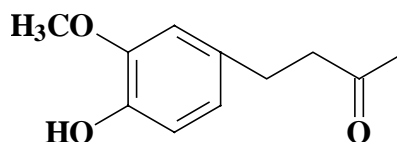
- Khi đun sôi gingerol với $\text{Ba}(\text{OH})_2$, chất này sẽ bị phân giải cho những chất aldehyt bay hơi, những chất cay ở dạng tinh thể gọi là zingeron và một chất ở thể dầu gọi là shogaol [58].

Zingeron:

- Nomura đã trích ly gừng bằng ete, rồi xử lý bằng kiềm và thu được một chất có mùi vị rất cay, đó là một hợp chất xeton và được gọi là zingeron. Zingeron có mặt trong gừng không phải ở dạng xeton tự do mà ở dạng sản phẩm của sự ngưng tụ giữa xeton này với các aldehyt béo bão hoà đặc biệt là với enanth-aldehyd (n-heptanal) [43, 58].

- Công thức phân tử : $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$

- Công thức cấu tạo:



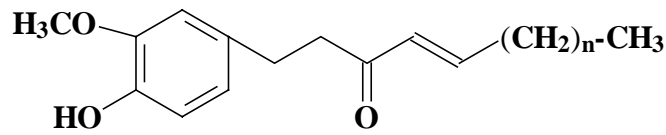
- Zingeron trong điều kiện bình thường ở trạng thái rắn tinh thể có nhiệt độ nóng chảy: $t_c = 40-41^{\circ}\text{C}$ [58]

Shogaol:

- Shogaol là thành phần cay khác quan trọng của nhựa dầu gừng, khi gingerol bị dehydrat hoá dưới tác dụng nhiệt sẽ chuyển thành shogaol. Shogaol có vị cay mạnh hơn gingerol [43]

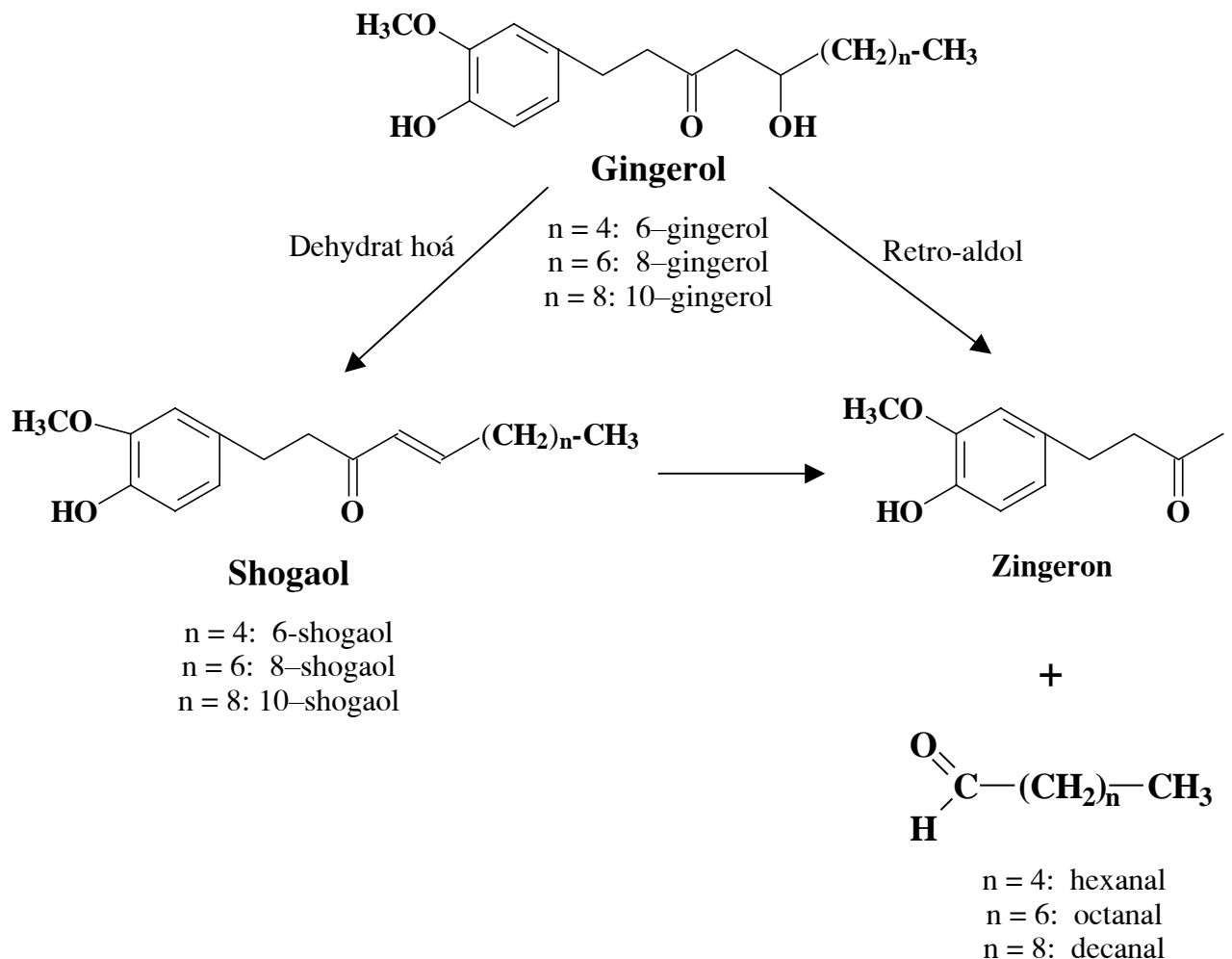
- Công thức phân tử [32, 58]: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$

- Công thức cấu tạo:



1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-5-alk-4-en-3-on

- Shogaol cũng có thể tổng hợp được từ zingeron và hexaldehyt [43]. Các hợp chất trên có mối liên quan đến nhau được thể hiện trong sơ đồ 1.1.



Sơ đồ 1.1: Cấu trúc và mối liên quan giữa các cấu tử chính trong nhựa dầu gừng [43]

Cùng với shogaol, người ta còn tìm thấy dấu vết của paradol có công thức phân tử là $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$ là một dẫn xuất của nó. Ngoài ra trong nhựa dầu gừng còn một số chất khác chưa được xác định [32].

Tùy theo giống gừng mà thành phần hoá học của nhựa dầu gừng là khác nhau. John P. Barley và Philomena Foley [85] đã nghiên cứu về thành phần hoá học của nhựa

dầu gừng Australia được trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn khi sử dụng phương pháp phân tích GC – MS. Kết quả xác định được 47 cấu tử, trong đó có 9 cấu tử chưa xác định được công thức cấu tạo (Bảng 1.2).

Bảng 1.2 Thành phần hoá học của nhựa dầu gừng Australia [85]

TT	Cấu tử	Thông số lưu (quan sát được)	Thông số lưu chuẩn	Tỷ lệ (%)
1	Hexanal	793	780	0,52
3	3- Methyl hexanol	895		0,11
4	Thujene	925	925	0,93
5	Camphene	943	948	3,71
6	β- Pinene	969	981	0,08
7	β- Myrcene	983	986	0,53
8	Limonene	1023	1022	0,43
9	β- Phelandrene	1026	1025	1,63
10	1,8-Cineole	1027	1027	2,99
11	Linalool	1088	1086	0,46
12	Borneol	1154	1154	0,60
13	Dodecan	1176	1200	-
14	Decanal	1184	1188	0,11
15	Neral	1220	1227	2,87
16	Geraniol	1237	1237	0,66
17	Geranial	1252	1252	25,06
	Isobornyl acetate	1268	1279	0,10
18	Geranyl acetate	1366	1363	0,12
19	δ- Elemene	1382	1381	0,23
20	β- Elemene	1391	1400	0,20
	β- Fanesene	1443	1448	0,18
21	Ar- Curcumene	1475	1475	3,25
22	Zingiberene	1490	1486	25,87
23	α-Bisabolene	1496	1496	10,83
24	β-Bisabolene	1501	1501	2,73
	γ- Cadinene	1508	1504	0,14
25	β-Sesquiphelandrene	1518	1512	8,18
26	Elemol	1543	1540	0,25
27	A dodecatrienol	1551		0,22
28	α-Bisabalol	1593	1595	0,14
29	Sesquisabinene hydrate	1618		0,22
30	Zingiberenol	1635		0,15
31	Aromadedren alcohol	1640		0,14
32	Zingerone	1648		0,64
33	Sesquiterp. alcohol (M = 222)	1666		0,17
34	Sesquiterp. alcohol (M = 220)	1693		0,22
35	Pentenylcurcumene	1980		0,20
36	6- Paradol	2232		0,08
37	6- Shogaol	2294		0,31
38	Sesquiterpene ester	2496		0,25

1.2. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng

1.2.1. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng trên thế giới

Trên thế giới, gừng được trồng ở nhiều nơi, nhưng tập trung chủ yếu là những vùng có khí hậu nhiệt đới và cận nhiệt đới như Ấn độ, Trung quốc, Jamaica, Nigeria, Nhật Bản, Indônêxia, Việt Nam... Tổng sản lượng gừng khô trên thế giới ước tính khoảng 160.000 tấn/năm [19]. Ấn độ là nước sản xuất và xuất khẩu gừng lớn nhất thế giới với diện tích trồng là 53.000 ha, sản lượng gừng mỗi năm đạt 80.000 tấn gừng khô, trong đó xuất khẩu 15.000 tấn tới hơn 50 nước trên thế giới, chủ yếu là Mỹ, Canada, Châu Âu, Nhật Bản [154], giá 1kg gừng khô Ấn độ xuất khẩu trên thế giới là khoảng 1,34 USD, tính theo thời giá năm 2002 có thời điểm lên tới 3,06-3,16 USD [56, 86]. Xuất khẩu gừng đã mang lại một nguồn ngoại tệ đáng kể cho Ấn độ, hàng năm từ mặt hàng này họ đã thu được hàng triệu đô la. Tổng giá trị xuất khẩu gừng của Ấn độ qua các vụ từ năm 1993 – 1999 được thể hiện ở bảng 1.3.

Bảng 1.3. Tình hình xuất khẩu gừng ở Ấn Độ [56]

Năm	Tổng giá trị xuất khẩu, USD	Năm	Tổng giá trị xuất khẩu, USD
1993 – 1994	5 272 595, 74	1996 – 1997	12 605 127, 66
1994 – 1995	3 559 638, 30	1997 – 1998	15 452 617, 02
1995 – 1996	8 281 127, 66	1998 – 1999	8 848 489, 38

Tiếp sau Ấn độ là Trung Quốc với sản lượng gừng chiếm khoảng 30% sản lượng gừng trên toàn thế giới [56]. Braxin là một nước xuất khẩu gừng lớn ở Nam Mỹ. Mỗi năm nước này xuất khẩu khoảng 2000 tấn gừng khô sang Mỹ, Châu Âu và Nhật Bản [19,130].

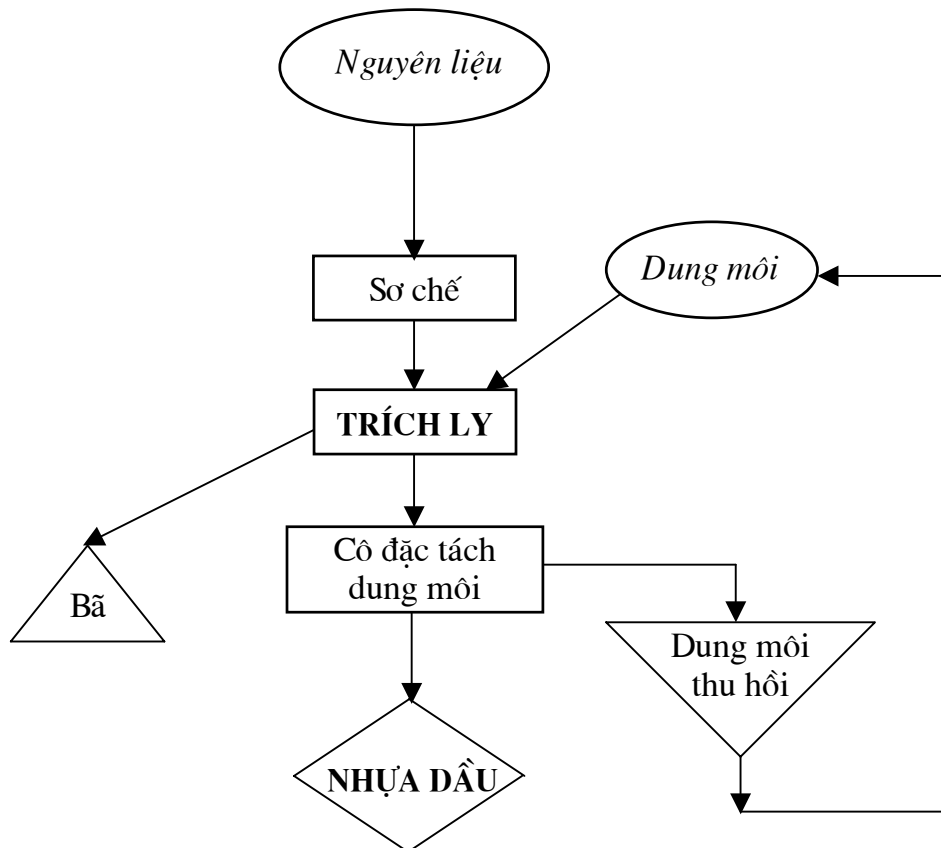
Hiện nay, Australia cũng quan tâm tới việc trồng loại cây gia vị có giá trị này bởi điều kiện đất đai khí hậu của nước này khá phù hợp với việc trồng gừng. Hàng năm, Australia sản xuất khoảng 5600 tấn gừng với tổng doanh thu đạt 13,5 triệu đôla Australia [104].

Các nước tiêu thụ gừng nhiều nhất thế giới là Mỹ và Tây Âu, năm 1985 chỉ riêng nước Pháp nhu cầu sử dụng nhựa dầu gừng khoảng 3-4 tấn/năm. Đến đầu những năm 90 nhu cầu đã lên tới 10tấn/năm [155]. Các nước sản xuất nhựa dầu gừng nhiều nhất là Ấn độ, Jamaica và gần đây là Trung quốc. Năm 2000, Ấn độ sản xuất khoảng 300 tấn nhựa dầu gừng, trong đó xuất khẩu sang Mỹ và Châu Âu là 150 tấn [130].

1.2.2. Các phương pháp sản xuất nhựa dầu Gừng

1.2.2.1. Thu nhận nhựa dầu gừng bằng phương pháp trích ly với các dung môi hữu cơ

Thông thường, quá trình thu nhận nhựa dầu gừng bằng phương pháp trích ly với các dung môi hữu cơ bao gồm các công đoạn được thể hiện trong sơ đồ 1.2.



Sơ đồ 1.2. Quy trình trích ly nhựa dầu gia vị

Trích ly nhựa dầu là quá trình trích ly hệ lỏng - rắn gồm giai đoạn: Đầu tiên dung môi thâm nhập vào các mao quản của nguyên liệu; giai đoạn hoà tan của các cấu tử vào dung môi; giai đoạn chất tan và dung môi khuếch tán từ bên trong nguyên liệu

ra bề mặt tiếp xúc giữa hai pha; Cuối cùng là giai đoạn chất tan và dung môi hoà nhập vào pha lỏng. Vì vậy, trước khi trích ly người ta thường phải xử lý nguyên liệu gừng để tạo ra những điều kiện thuận lợi cho quá trình dung môi xâm nhập vào nguyên liệu và quá trình nhựa dầu thoát ra khỏi bề mặt nguyên liệu. Có nhiều công trình nghiên cứu về kỹ thuật sấy nguyên liệu gừng và chỉ ra rằng độ ẩm của nguyên liệu thích hợp cho quá trình trích ly nhựa dầu gừng là < 10% [23, 45, 103].

Để trích ly nhựa dầu đạt hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu cao cũng cần phải lựa chọn dung môi thích hợp, xác định các yếu tố công nghệ tối ưu và lựa chọn phương pháp trích ly phù hợp.

Dung môi trích ly có ảnh hưởng hết sức quan trọng đến quá trình thu nhận nhựa dầu. Khi lựa chọn dung môi, người ta thường quan tâm tới các tính chất vật lý, hoá học của dung môi như nhiệt độ sôi, momen lưỡng cực, hằng số điện môi, độ nhớt của dung môi và bản chất của các chất cần trích ly và tính hoà tan của dung môi đối với các chất đó. Ngoài ra dựa vào tính chất của dung môi, trên thực tế sản xuất người ta còn quan tâm đến tính kinh tế và độ an toàn khi sử dụng dung môi, nhất là đối với các sản phẩm trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm thì tính an toàn của dung môi đối với sức khoẻ của con người là yếu tố được quan tâm hàng đầu. Một số chỉ số hoá lý quan trọng của các dung môi thông dụng được chỉ ra ở bảng 1.4 [75].

Bảng 1.4. Tính chất vật lý của một số dung môi [75]

Dung môi	Khối lượng phân tử	Nhiệt độ sôi (°C/ 760mmHg)	Hằng số điện môi (ở 20°C)	Momen lưỡng cực (Debye)	Độ nhớt (cP, ở 25°C)
Axeton	58	56,3	20,70	2,69	0,33
Diclometan	85	39,8	-	1,14	0,393
Dicloetan	99	83,5	10,45	1,80	0,90
Metanol	32	64,8	32,60	1,70	0,60
Etanol	46	78,3	24,50	1,66	0,991
Etyl axetat	88	77,1	6,40	1,81	0,450
Isopropanol	60	82,3	-	1,66	1,765
Dietyl ete	74	34,5	4,34	1,30	0,24
n-Hexan	86	68,7	1,91	0	0,31
Nước	18	100,0	79,70	1,90	0,89

Đối với nhựa dầu gừng, thành phần hoá học của nó chủ yếu là các hợp chất terpen, sesquiterpen (hầu hết là các hợp chất không cực), nên người ta thường sử dụng các dung môi như axeton, etyl axetat, n-hexan, isopropanol, diclometan, dicloetan, etanol, metanol, dietyl ete và các hệ dung môi: axeton + nước, etanol + nước, metanol + nước để tách chiết nhựa dầu gừng [101, 102, 115]. Ở Ấn độ, Trung quốc và một số nước châu Phi dung môi hay được sử dụng trong sản xuất nhựa dầu gừng quy mô công nghiệp là etanol, izopropanol và n-hexan.

Phương pháp và thiết bị trích ly cũng có ảnh hưởng lớn tới hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu gừng. Phương pháp trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu, trích ly nhiều lần thường được sử dụng trong sản xuất nhựa dầu gừng. Trong phòng thí nghiệm người ta thích sử dụng phương pháp trích ly bằng thiết bị soxlet, thiết bị siêu âm hay phương pháp kết hợp chưng cất và trích ly để thu nhận nhựa dầu [130]. Trong những năm gần đây, các thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị không ngừng được cải tiến, đặc biệt về thiết bị cô đuổi dung môi từ dịch chiết. Việc ra đời loại thiết bị bốc hơi màng mỏng (Thin film evaporator) với năng suất bốc hơi dung môi cao gấp nhiều lần so với thiết bị bốc hơi thông thường đã tạo ra sự đột phá trong việc nâng cao chất lượng và hạ giá thành sản phẩm nhựa dầu gia vị nói chung và nhựa dầu gừng nói riêng. Hiện nay, trên thế giới có nhiều kiểu thiết bị bốc hơi màng mỏng. Nguyên tắc chung là tạo ra các màng dịch mỏng trên thành các ống gia nhiệt để quá trình bốc hơi dung môi nhanh hơn, giảm thời gian tiếp xúc giữa các cấu tử chất tan nhạy cảm với nhiệt độ cao [119, 120]. Trong sản xuất thực nghiệm quy mô lớn người ta thường sử dụng hai loại Falling film evaporator (màng đổ) và Climbing film evaporator (màng leo).

1.2.2.2. Trích ly nhựa dầu bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn

Ngày nay cùng với sự phát triển của ngành khoa học, việc trích ly thu nhận nhựa dầu gừng cũng như một số nhựa dầu gia vị khác, bên cạnh việc sử dụng các dung môi truyền thống kể trên người ta đã sử dụng kỹ thuật trích ly bằng chất lỏng siêu tới hạn trong đó CO₂ lỏng siêu tới hạn được quan tâm nhất và được biết đến nhờ rất nhiều ưu điểm, nó được coi là một dung môi sạch, an toàn, không mùi, không vị, rẻ tiền, dễ kiểm, không gây cháy nổ, không gây độc hại và không gây ô nhiễm môi trường [105].

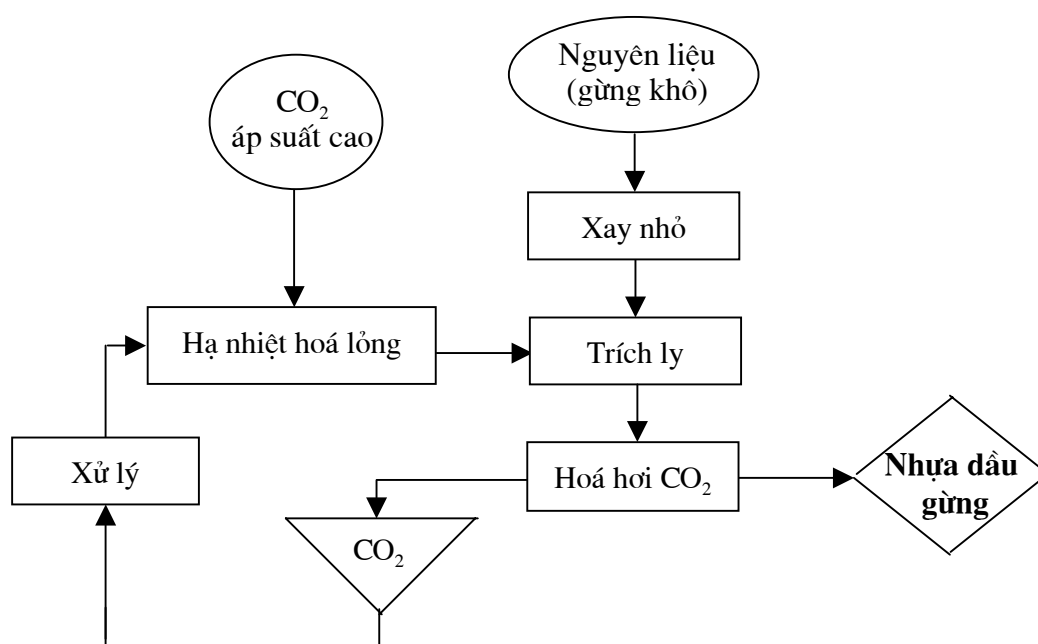
Nguyên tắc của dung môi siêu tới hạn như sau: Khi một chất khí được nén tới một áp suất cao đáng kể, nó chuyển sang trạng thái lỏng, tuy nhiên khi chất khí được

gia nhiệt tới một nhiệt độ đặc trưng và tiếp tục tăng áp suất, khí đó cũng không chuyển sang trạng thái lỏng và nhiệt độ đó gọi là nhiệt độ tới hạn và phụ thuộc vào áp suất hơi tương ứng gọi là áp suất tới hạn. Các giá trị nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn tạo thành điểm tới hạn. Trạng thái của vật chất khi có cả nhiệt độ và áp suất lớn hơn điểm tới hạn được gọi là trạng thái siêu tới hạn. Vật chất ở trạng thái này có cả tính chất của chất khí và tính chất của chất lỏng. Khi đó dung môi có các tính chất trích ly rất tốt như độ hoà tan, độ nhớt, sức căng bề mặt... Độ nhớt thấp nên dung môi dễ dàng thâm nhập vào trong nguyên liệu [19, 105].

Các hằng số tới hạn của CO₂ là: nhiệt độ 31,1⁰C, áp suất 78 bar và tỉ trọng là 0,468 g/cm³. CO₂ lỏng siêu tới hạn được ứng dụng nhiều trong trích ly nhựa dầu do nó có khả năng hoà tan tốt các hợp chất không phân cực hoặc phân cực thấp. Các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng < 400 như terpen, monoterpen, sesquiterpen, thiol, pyrazin, thiazol, axit axetic, axit oleic, decanol, axit béo no (tới C₁₂) ... hoà tan trong CO₂ lỏng siêu tới hạn, các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử > 400 như đường, protein, tanin, sáp, carotenoit, chlorophyl thì hầu như không hoà tan [105].

Hơn nữa, do quá trình trích ly được tiến hành ở điều kiện áp suất cao nên khả năng thẩm thấu của dung môi vào cấu trúc tế bào thực vật tăng lên, tạo điều kiện cho các chất hoà tan nhanh vào dung môi và dễ dàng thẩm thấu ra khỏi bề mặt nguyên liệu.

Sau đây là qui trình trích ly nhựa dầu gừng bằng CO₂ lỏng siêu tới hạn [33]:



Sơ đồ 1.3: Qui trình trích ly nhựa dầu gừng bằng CO₂ lỏng [33]

Kỹ thuật trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn đã và đang được phát triển. Trong những năm gần đây, nhiều công trình đã quan tâm nghiên cứu nhằm xác định các điều kiện công nghệ tối ưu cũng như chế độ xử lý nguyên liệu thích hợp cho việc thu nhận nhựa dầu gừng [27, 152]. Tuy nhiên, trích ly nhựa dầu gia vị bằng CO₂ siêu tới hạn cũng bộc lộ một số yếu điểm như: dưới điều kiện áp suất cao, một số cấu tử chất thơm có thể bị phân huỷ hoặc thay đổi cấu trúc phân tử hay cấu trúc không gian làm biến đổi mùi thơm của nhựa dầu. Mặt khác, quá trình trích ly với CO₂ siêu tới hạn cần phải có hệ thống thiết bị chịu được áp suất cao. Hệ thống thiết bị này rất phức tạp, đắt tiền do đó đã hạn chế phần nào việc áp dụng công nghệ hiện đại tiên tiến này để sản xuất nhựa dầu gia vị. Trên thực tế, ở nhiều nước trên thế giới, người ta vẫn sử dụng chủ yếu phương pháp trích ly với các dung môi hữu cơ truyền thống trong sản xuất nhựa dầu gừng.

1.2.3. Thành phần và chất lượng của nhựa dầu gừng

Thành phần và chất lượng nhựa dầu là vấn đề được quan tâm và đề cập nhiều nhất trong các công trình nghiên cứu về sản xuất nhựa dầu gừng. Như ta biết dung môi trích ly có ảnh hưởng đặc biệt quan trọng đến thành phần của sản phẩm nhựa dầu. Balldin và cộng sự (Ấn Độ) đã nghiên cứu khá kỹ sự khác biệt về hàm lượng các hợp chất cay chính có trong các sản phẩm nhựa dầu thu được khi sử dụng hai loại dung môi thông dụng axeton và etanol (bảng 1.5).

Bảng 1.5. Thành phần các chất cay chính trong nhựa dầu gừng trích ly bằng axeton và etanol [43]

Thành phần	Hàm lượng chất cay chính trong 100g gừng (10% ẩm), g	
	Trích ly bằng etanol	Trích ly bằng axeton
6-gingerol	2,70	3,11
8-gingerol	0,33	0,53
10-gingerol	-	-
Gingerol tổng	3,03	3,64
6-shogaol	0,19	0,46
8-shogaol	0,03	0,50
10-shogaol	-	-
Shogaol tổng	0,22	0,96
Tổng cộng	3,25	4,60

6-Gingerol và 6-shogaol là hai chất cay quan trọng nhất quyết định vị cay của sản phẩm nhựa dầu gừng. Người ta còn chứng minh được 6-shogaol là dẫn xuất từ 6-gingerol được tạo ra trong quá trình gia nhiệt và nó còn cay hơn chất gốc ban đầu 6-gingerol [27, 84].

Một nghiên cứu khác đã đi sâu phân tích thành phần hoá học của nhựa dầu gừng thu được khi trích ly với etanol, isopropanol và bằng CO₂ lỏng trong thời gian khác nhau và đã đưa ra kết quả như bảng 1.6 [115].

Bảng 1.6. Thành phần hoá học của nhựa dầu gừng thu nhận được với dung môi hữu cơ và CO₂ lỏng [115]

Thành phần	Hàm lượng các thành phần trong nhựa dầu gừng, %								
	Trích ly bằng Etanol			Trích ly bằng 2-propanol		Trích ly bằng CO ₂ lỏng			
	2h	4h	6h	2h	6h	0,5h	1,0h	1,5h	2h
2-heptanol	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-
α-pinen	-	0,78	1,11	-	1,14	0,85	-	-	-
Camphen	-	2,74	2,97	-	4,02	2,78	-	-	-
β-myrcen	-	0,81	1,26	-	2,10	3,12	-	-	-
β-pinen	-	4,60	4,72	-	4,99	22,63	1,00	-	-
m-dietyl benzen	-	-	-	-	-	1,38	-	-	-
o-dietyl benzen	-	-	-	-	-	0,75	-	-	-
P-Xymen	3,19	-	-	4,52	-	-	-	-	-
Nonanal	-	1,23	0,97	-	0,97	-	-	0,54	4,07
Citronellal	-	-	-	-	-	1,23	-	-	-
Neral	-	2,80	1,13	-	1,97	3,00	2,53	0,76	-
Methyl 1,4 methyl pentadecanoate	24,30	-	-	15,20	-	-	-	-	-
Methyl 4,6,10,14 – tetrametyl petadecanoat	4,01	-	-	4,99	-	-	-	-	-
Methyl linolelaidate	18,93	-	-	6,62	-	-	-	-	-
Methyl 11-octadecenoate	12,71	-	-	5,98	-	-	-	-	-
6-gingerol	-	1,32	3,81	-	1,29	-	Vết	14,07	80,71
Not Identified	11,88	3,35	9,31	17,55	18,88	3,36	-	8,85	3,62

Qua bảng kết quả trên, ta thấy rõ ràng ảnh hưởng của dung môi và thời gian trích ly đến thành phần và hàm lượng của các chất thơm và chất cay trong nhựa dầu gừng sản phẩm.

M. Spiro và M. Kandial [102] nghiên cứu về ảnh hưởng dung môi trích ly tới hàm lượng thành phần chính của chất cay trong nhựa dầu gừng (6-gingerol). Tác giả đã trích ly gừng khô được nghiền nhỏ ở kích thước 0,85 – 1,00 mm với các loại dung môi như diclometan, etanol, isopropanol, axeton và hệ dung môi axeton: nước tỷ lệ 5 : 1 (v/v). Kết quả cho thấy hàm lượng 6-gingerol có trong các sản phẩm nhựa dầu thu được giảm theo chiều các dung môi được sử dụng như: axeton > axeton + nước > dicloetan > etanol > isopropanol.

Trong nhựa dầu gừng cùng với thành phần chất cay, các hợp chất bay hơi (tinh dầu) đóng vai trò rất quan trọng, quyết định chất lượng nhựa dầu. M M. Sree Kumar đã công phu nghiên cứu hàm lượng và chất lượng tinh dầu có trong sản phẩm nhựa dầu thu được khi trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn so với tinh dầu thu được bằng phương pháp chưng cất theo hơi nước từ các loại nguyên liệu khác nhau [101].

Bảng 1.7. Hiệu suất thu nhận tinh dầu gừng bằng các phương pháp khác nhau [101]

Phương pháp	Hiệu suất so với gừng khô %	Đánh giá cảm quan
Trích ly với CO ₂ siêu tới hạn từ gừng khô	1,95	Mùi chanh, dễ chịu
Trích ly với CO ₂ siêu tới hạn từ gừng tươi	2,2	Mùi chanh, rất dễ chịu
Chưng cất từ gừng tươi	2,0	Mùi chanh, rất dễ chịu
Chưng cất từ gừng phơi khô	1,5	Không có mùi chanh, mùi đơn điệu
Chưng cất với gừng khô sấy lò sấy	1,7	Không có mùi chanh, mùi đơn điệu
Chưng cất với gừng sấy chân không	1,7	Mùi chanh dễ chịu
Chưng cất với gừng sấy bằng thổi khí nóng	1,6	Mùi chanh nhẹ

Ảnh hưởng của việc sấy nguyên liệu đến thành phần chất thơm có trong gừng [31] cũng được nghiên cứu. Gừng tươi và gừng sấy 2 giai đoạn trong thiết bị sấy ở 80°C và 63°C trong 22 – 24 giờ. Gừng được trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn và tiếp theo là tinh chế với trimetysilyl ete và bằng phân tích bằng GC- MS. Qua phân tích đã chỉ ra sự

khác nhau chính về mùi của gừng tươi và gừng khô. Tổng số chất thơm thu được từ gừng tươi là 0,4% và gừng khô là 1,95%. Gừng khô cho chất cay (gingerol và shogaol) và Zingeron, hexanal, octanal (là những sản phẩm phân huỷ từ gingerol), gần 1/2 lượng gingerol chuyển hoá thành 6-shogaol mất nước và sự sắp xếp lại các phân tử từ Zingeron và hexanal. Các chất cay giảm từ 24,3% xuống 12,1%. Quá trình sấy cũng tăng nồng độ các monotерpen và sesquiterpen hydrocacbon từ (35,6 đến 65,7% diện tích pic). Nhìn chung, nồng độ các rượu terpen giảm trong quá trình sấy từ 8,9 xuống 4,4%. Sự khác nhau đó là kết quả của quá trình gia nhiệt khi sấy gừng [89].

Tinh dầu gừng từ đảo Fiji được phân tích bằng GC-MS nhiều sesquiterpen không được tìm thấy trước đây trong tinh dầu gừng này, đã xác định được là α -copanen, β -bourbonen, α -bergamoten, α -selinen, calamenen, cuparen. Tinh dầu gừng này chứa nhiều neral và geranial hơn tinh dầu Ấn Độ, Úc, Nhật, Châu Phi [127].

Các số liệu trong bảng 1.8 và 1.9 thể hiện sự khác biệt về thành phần hoá học của tinh dầu thu được từ các vùng nguyên liệu khác nhau.

Bảng 1.8. So sánh các thành phần hoá học của một vài loại tinh dầu gừng [55]

Thành phần	TD của Úc	TD của Ấn độ	TD của Srilanka
Camphene	13,9	Vết	0,9-14,1
β -bisabolene	-	-	20,1-60,4
β -bisabolene + β -farnesene	2,1	11,5	-
Ar- curcumene	5,9	18,9	5,7-27,1
β -farnesene	-	-	0,5-1,2
β -sesquiphellandrene	3,1	11,6	Vết-0,3
β -zingiberene	-	-	3,0-1,2
α -zingiberene	-	-	0,1-0,6
Zingiberene	3,9	7,4	-
Linaloon	1,5	1,3	1,0-5,4
Nerolidol	1,4	1,6	0,6-1,0
β -sesquiphellandrol	1,5	1,6	0,2-1,2
geranial	5,2	1,0	1,8-15,3
neral	4,0	0,6	2,5-10,1
1,8-cineole	7,5	0,3	2,1-12,2

Bảng 1.9. So sánh các thành phần hóa học của tinh dầu gừng Ấn Độ và Trung Quốc [55]

Thành phần	TD Trung Quốc	TD Ấn độ
α -pinene	1,30	1,40
Camphene	4,65	4,46
β -pinene	0,17	0,12
Sabinene	0,06	0,04
myrcene	0,57	0,43
α -phellandrene	0,15	0,23
limonene	0,95	0,91
β -phellandrene	2,45	3,41
1,8-cineole	2,07	1,70
p- cymene	0,06	-
Terpinolene	0,16	0,13
2-heptanol	0,04	0,36
6-methyl-5-hepten-2-one	0,35	0,17
2-nonanone	0,02	0,41
α -copaene	Vết	0,46
β -elemene	1,15	0,71
2-undecanone	0,10	1,43
α -terpineol	0,80	0,32
β -caryophyllene	0,50	0,30
borneol	2,16	2,82
zingiberene	38,12	40,20
β -bisabolene	5,16	6,00
β -sesquiphellandrene	7,20	7,30
Ar-curcumene	17,06	17,08
geaniol	0,66	0,50
nerolidol	0,37	0,41
Cis-sesquisabinene hydrate	0,23	0,22
zingiberenol	0,34	0,30
Trans- β -sesquiphellandrol	0,14	0,16

Tinh dầu gừng Sri Lankan thu nhận được từ gừng tươi và gừng khô (2 loại là Sidda và Chinese) [24]. Hàm lượng tinh dầu 1,8-4,3%. Qua phân tích GC và GC-MS chỉ ra rằng terpen là chất thơm chính của tinh dầu gừng (chiếm 99%). Các chất thơm chính của gừng Sri Lankan là trans- β -ocimene, thujyl ancol, terpinen-4-ol, Myrtenal, guaïen, α -cubeben, δ -cadinen, farnesol. Gừng sấy khô của 2 giống trên giảm đáng kể hàm lượng monotерpen và tăng nhanh nồng độ sesquiterpen. So sánh chất thơm bay hơi từ gừng Sri Lankan đã sấy khô với gừng khô của các nước khác có kết luận rằng, gừng Sri Lankan rất tốt. Gừng này chứa α - curcumen với mức độ đáng kể xitral isome hoá và một số chất khác làm tăng mùi thơm của gừng. Gừng Sri Lankan chứa ít zingiberen, nhưng hàm lượng β -bisabolen lại rất cao.

Các phương pháp phân tích các hợp chất cay gingerol trong nhựa dầu gừng cũng là vấn đề hấp dẫn của nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới. Nhìn chung, các phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến để xác định gingerol là HPLC, TLS, LC-MS. Tuy vậy cũng có một số nghiên cứu khác khi sử dụng phương pháp huỳnh quang [146] để xác định hàm lượng gingerol. Gừng tươi sau thời gian bảo quản 2 tháng, được trích ly với dichloromethan, thu được dịch gừng thô. Dịch gừng chia làm 2 phần, một phần được tinh chế bằng sắc ký cột và tách gingerol, một phần được phân tích trực tiếp bằng huỳnh quang để xác định hàm lượng gingerol. Sự phát huỳnh quang được đo ở bước sóng 435 nm và 481,6 nm đã xác định được cường độ phát huỳnh quang và nồng độ của gingerol. Hàm lượng gingerol của dịch gừng trích ly được xác định bằng phương pháp huỳnh quang cũng tương tự như phương pháp chuẩn TLC – tỷ trọng kế. Phương pháp đo huỳnh quang đơn giản, nhanh, nhạy và cho kết quả chính xác và phương pháp này có thể sử dụng phân tích với dịch trích ly thô, không cần tinh chế.

Một phương pháp khác xác định chất cay từ gừng là Electrospray-MS. Điểm mới của phương pháp này là có thể phân tích trực tiếp từ dịch trích ly thô, không cần công đoạn phân tách bằng sắc ký cột. Phương pháp này đã cho kết quả tương đối chính xác về hàm lượng gingerol và shogaol [86].

1.2.4. Tình hình nghiên cứu, sản xuất, tiêu thụ gừng và nhựa dầu gừng ở Việt Nam

Ở Việt Nam, Gừng được trồng nhiều ở các tỉnh phía Bắc như Lạng Sơn, Phú Thọ, Hải Phòng, Bắc Giang, Hải Dương...Đặc biệt, chúng ta có giống Gừng gié (*Zingiber officianlis Roscoe*) có chất lượng hương vị tương đương với Gừng Ấn Độ, là

nguyên liệu quý cho sản xuất nhựa dầu Gừng. Sản lượng và diện tích trồng Gừng ở nước ta tăng khá nhanh song không đồng đều do nhu cầu tiêu thụ trong nước và xuất khẩu không ổn định. Ví dụ năm 1998 sản lượng Gừng của tỉnh Lạng Sơn đạt cao nhất ở mức 4100 tấn. Năm 2000 và năm 2001 chỉ đạt khoảng 2000 tấn/năm [16].

Bảng 1.10. Sản lượng gừng của tỉnh Lạng Sơn [16]

Năm	1996	1997	1998	1999	2000
Diện tích trồng (ha)	231	332	459	277	190
Sản lượng (tấn)	1335	1979	4090	2387	1805

Từ năm 2000 đến nay, ở phía Nam (chủ yếu là tỉnh Đắk Lắk) có trồng loại gừng sẻ, tuy nhiên sản lượng chưa cao và chủ yếu trồng xen kẽ với cây cà phê (cà phê mới trồng hàng cách hàng 3m, cây cách cây 3m), cây hoa hòe (hàng cách hàng 4m, cây cách cây 4m). Sản lượng gừng sẻ năm 2003 là 3 tấn gừng tươi. Trong năm tới, các tỉnh phía Nam có chủ trương mở rộng diện tích trồng gừng sẻ lên 5 – 6ha [17].

Ngoài nhu cầu tiêu thụ trong nước như làm gia vị, làm mứt, làm thuốc và một phần nhỏ cho sản xuất bánh kẹo, rượu, chè thì Gừng chủ yếu được dùng cho xuất khẩu dưới dạng nguyên củ, thái lát hoặc bột Gừng (trước đây xuất sang Đông Âu, hiện nay xuất nhiều sang Trung quốc). Theo các chuyên gia đánh giá, chúng ta có thể tăng được sản lượng Gừng lên cao hơn mức năm 1998, vấn đề là ở chỗ chúng ta cần phải đầu tư công nghệ sản xuất và chế biến Gừng và tìm được thị trường tiêu thụ ổn định.

Ở nước ta, cho đến nay vẫn chưa có loại sản phẩm nhựa dầu gia vị ở qui mô công nghiệp, trong khi nhu cầu tiêu thụ về nhựa dầu gừng ngày một tăng lên (khoảng 5-6 tấn/năm) và chúng là mặt hàng có giá trị xuất khẩu cao. Hiện nay, hằng năm chúng ta phải tốn hàng chục triệu đô la để nhập các sản phẩm tinh dầu và nhựa dầu này cho sản xuất bánh kẹo, chè và dược phẩm... Có nhiều nguyên nhân dẫn đến tình trạng này mà nguyên nhân chính là do chúng ta chưa có sự quan tâm và đầu tư thích đáng cho nghiên cứu và sản xuất nhựa dầu.

Trong hai mươi năm trở lại đây, một số đơn vị nghiên cứu như Viện Công nghiệp Thực phẩm, ĐH Bách Khoa Hà Nội, Viện Hoá học – Viện Khoa học Việt Nam đã nghiên cứu thu nhận tinh dầu và nhựa dầu từ Gừng song mới chỉ dừng lại ở mức độ thí nghiệm, qui trình chiết tách còn đơn giản, thiết bị còn lạc hậu và không đồng bộ cho nên hiệu suất và chất lượng sản phẩm chưa cao. Theo kết quả đề tài nghiên cứu cấp

Bộ của Viện Công nghiệp thực phẩm [7], trích ly bột gừng gié khô (Lạng Sơn) bằng dung môi cồn etylic 96% ở nhiệt độ 50 – 55°C thu được sản phẩm nhựa dầu gừng (hiệu suất 7,8% so với nguyên liệu khô) có màu đen sẫm, có hàm lượng các chất cay khoảng 12 – 14%, hàm lượng các chất dễ bay hơi là 7 – 8%. Sản phẩm này được thử nghiệm vào sản xuất kẹo tại nhà máy bánh kẹo Hải Hà nhưng chưa đạt yêu cầu. Đề tài luận văn thạc sỹ (trường ĐH Bách Khoa Hà Nội) mới chỉ dừng lại ở khảo sát ảnh hưởng của thời gian và loại dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng mà chưa đưa ra được qui trình công nghệ cho sản phẩm cuối cùng [10]. Gần đây, Viện Hoá học Công nghiệp kết hợp một trường Đại học CHLB Đức đã có Đề tài nghiên cứu chiết tách nhựa dầu gừng bằng phương pháp trích ly CO₂ siêu tới hạn. Kết quả thu được ban đầu là tốt song rất tiếc mới dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm, chưa thể đưa vào thực tế sản xuất [3].

1.3. Ứng dụng của gừng và nhựa dầu gừng

Trong các loại gia vị sử dụng phổ biến trên thế giới, gừng là một gia vị có vai trò quan trọng và phạm vi sử dụng rộng rãi. Theo y học cổ truyền, gừng tươi có vị cay thơm, tính ấm; gừng khô có vị cay, mùi thơm hắc, tính nóng [2]. Vì vậy, gừng được sử dụng làm gia vị trong nhiều món ăn và thành phần của nhiều bài thuốc chữa bệnh. Nhựa dầu gừng giữ được hầu hết các tính chất quý của gừng nguyên liệu đồng thời lại có những ưu điểm của một sản phẩm nhựa dầu, vì vậy nhựa dầu gừng được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực sản xuất và đời sống.

- Ứng dụng làm thuốc:

Các thành phần chính của nhựa dầu gừng là 6-gingerol, 6-shogaol và 6-paradol có tác dụng mạnh để chống viêm nhiễm, chống nghẽn mạch máu [104]. Ở Trung quốc gừng để trị đau bụng, bệnh tiêu chảy, buồn nôn, bệnh hen suyễn, bệnh tim, rối loạn hô hấp, đau răng, bệnh thấp khớp. Ở Châu Phi gừng được làm thuốc chống ợ hơi từ dạ dày, thuốc long đờm, tuần hoàn máu ngoại vi, chất làm các tế bào co lại để ngừng chảy máu, chất kích thích ăn ngon miệng, thuốc lợi tiểu và tiêu hoá. Ở Mỹ, gừng được dùng làm thuốc chống buồn nôn khi đi tàu xe.

- Tác dụng chống nấm và Vi sinh vật của Gừng:

Gừng có thuộc tính chống nấm, gừng ức chế *Aspergillus, niger, S. cerevisiae, Mycoderma spp., L. acidophilus*. Gừng còn ngăn chặn sự tăng cholesterol và chất chống oxi hoá. Trường đại học quốc gia về dinh dưỡng ở Hyderabad Ấn Độ đã nghiên cứu và chỉ ra rằng gừng có khả năng ức chế sự viêm tấy kinh niên và sự biến đổi của axit crachidonic với thuộc tính chống ôxy hoá.

- Tác dụng chống oxy hoá của Gừng:

Khả năng chống ôxy hóa của các chất trong gừng được so sánh với BHA, BHT, α -Tocopherol. Gừng khô được trích ly với Methanol có nồng độ 80% và dịch trích ly được tinh chế với etyl axetat, butanol và nước. Hoạt tính chống oxy hoá lớn nhất là phân tinh chế với etyl axetat và 2 chất hoạt động được tách bằng sắc ký cột và trên cơ sở của kết quả phân tích hoá học và quang phổ đã xác định được đó là 6-shogaol và 12-shogaol [113].

- Ứng dụng nhựa dầu Gừng để bảo quản thực phẩm:

Khảo sát hoạt tính chống ôxy hoá của dịch gừng trích ly đối với dầu hướng dương cũng đã được nghiên cứu [153]. Để sử dụng dịch trích ly gừng làm chất chống ôxy hóa trong thực phẩm người ta khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tàng trữ lên khả năng chống ôxy hoá của dịch trích ly gừng trong dầu hướng dương. Các mẫu hướng dương có dùng dịch trích ly gừng đã rán ở 185⁰C từ 0-120 phút và phân tích hoạt tính ôxy hoá bằng phương pháp tioxianat. Sự thay đổi các chỉ số biểu thị ở bảng 1.11 và 1.12 thể hiện dịch gừng trích ly là chất ôxy hoá tự nhiên dùng cho thực phẩm.

Bảng 1.11. Sự thay đổi các chỉ số của dầu hướng dương khi bảo quản bằng dịch gừng trích ly (GE) trong 6 tháng ở 25⁰C và 45⁰C [153]

Mẫu thí nghiệm	25 ⁰ C			45 ⁰ C		
	Chỉ số Peroxit	% axit oleic	Chỉ số Iốt	Chỉ số Peroxit	% axit oleic	Chỉ số Iốt
Mẫu đối chứng không có GE	90,0	0,308	60,0	198	0,38	53
Mẫu chứa 1600 ppm (GE)	24,5	0,075	83	26,7	0,083	80
Mẫu chứa 2400 ppm (GE)	25	0,08	95	24	0,08	92

Bảng 1.12. Sự thay đổi các chỉ số của dầu hướng dương bảo quản bằng dịch gừng GE khi rán ở 185°C trong 50 phút [153]

Mẫu thí nghiệm	Chỉ số Peroxit	% axit oleic	Chỉ số Iốt
Mẫu chứa 1600 ppm (GE)	20,5	0,127	78
Mẫu chứa 2400 ppm (GE)	0,7	0,055	11

Dịch trích ly gừng từ etanol dùng để bảo quản dầu hạt cải ở 60°C trong 21 ngày. Sự oxy hoá đã được đánh giá dựa trên cơ sở chỉ số axit, chỉ số TBA, số các liên kết đôi và kết luận dịch trích ly gừng có tính chống oxy hoá mạnh [40, 141].

Hoạt tính chống oxy hoá, chống ung thư, chống VSV từ dịch trích ly gừng đã được xác định [99]. Gừng được trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn có hoặc không etanol và isopropyancol cùng trích ly. Khả năng kháng oxy hóa của dịch trích ly được thử bằng phản ứng giữ β-caroten và axit linoleic, hoạt tính kháng VSV với M. Tuberculosis được thử bằng MABA, hoạt lực chống ung thư được thử với 9 người bị ung thư và khẳng định gừng có khả năng chống ung thư chọn lọc.

Hoạt tính chống oxy hoá của dịch trích ly gừng cũng bị ảnh hưởng của điều kiện pha chế. Ảnh hưởng của một số dung môi bao gồm: nước cất, cồn 75%, este của axit axetic cũng như phương pháp sấy, phương pháp trích ly lên khả năng chống oxy hoá của dịch trích ly gừng [39].

Ngoài ra, dịch trích ly gừng còn dùng để làm mềm thịt gà [138], làm mềm và chống oxy hoá thịt cừu [108].

II. TỔNG QUAN VỀ ỚT VÀ NHỰA DẦU ỚT

2.1. Nguyên liệu ớt

2.1.1. Đặc điểm của cây ớt

Ớt có tên khoa học là *Capsicum annuum* L. hay còn gọi là capsicum thuộc họ cà Solanaceae. Ớt có nguồn gốc từ Nam mỹ, bao gồm hai nhánh lớn: một là ớt cay (hot capsicum) hai là ớt ngọt còn gọi là ớt rau (Sweet capsicum).

Ớt cay ngày nay được trồng chủ yếu ở các nước nhiệt đới, Mỹ latin, châu Phi, Ấn độ, Nhật bản... Trong khi đó các nước có nhu cầu lớn về ớt cay như ở châu Âu, các nước ôn đới lại không trồng được hoặc khó trồng.

Ớt ngọt, ớt rau được trồng nhiều ở châu Âu, châu Mỹ và gần đây được trồng ở châu Á. Ớt này được sử dụng như một loại rau xanh. Ớt cay có 5 loài chính:

1. *Capsicum annuum* L. gồm những loại phổ biến nhất như Jalapeno
2. *Capsicum baccatum*: quả mọng có hạt như ớt tiêu Nam mỹ .
3. *Capsicum Chinese*: gồm những giống ớt đỏ cay Habenero.
4. *Capsicum Frutescens*: giống ớt mọc rậm rạp như tabasco.
5. *Capsicum Pusbescens*: như giống ớt Rocoto ở Nam mỹ.

Trong 5 loại trên có 2 loại ớt cay phổ biến nhất là [70]:

- *Capsicum annuum* L. giống ớt trồng hàng năm
- *Capsicum Frutescens*: giống ớt được trồng lâu năm.

Nhóm chất quan trọng làm nên giá trị của ớt cay là các chất cay có tên gọi là: Capsaicinoid, nhóm chất mà chỉ có trong ớt mà không tồn tại trong bất kỳ loại cây nào khác đã mang lại vị cay nóng rất đặc trưng và là đặc tính làm cho ớt khác với những nhóm cây khác, bởi vậy người ta còn dựa vào hàm lượng capsaicinoid trong quả tươi để phân biệt một số giống ớt cay như [62]:

- Ớt có từ 0,001 – 0,003% capsaicinoid gọi là parika.
- Ớt có từ 0,003 – 0,06% capsaicinoid gọi là Chilli pepper
- Ớt có từ 0,06 – 1,3% capsaicinoid gọi là hot pepper

Ở Việt nam, ớt được trồng trên khắp đất nước nhưng tập trung chủ yếu ở các vùng miền trung và Nam trung bộ. Các giống ớt có ở nước ta chủ yếu là giống ớt cay

như ớt chỉ thiên, ớt vàng, ớt sừng trâu tuy mức độ cay của chúng khác nhau tùy thuộc vào loại giống, đất đai và vùng khí hậu nuôi trồng.

2.1.2. Thành phần hoá học và sự biến đổi của chúng trong quá trình phát triển của quả ớt.

Thành phần của quả ớt gồm: 80÷90% nước, 0,1÷1,5% capsaicinoit, chất màu carotenoit, vitamin C, vitamin A, vitamin E, chất xơ, đường, dầu không bay hơi, axit hữu cơ, axit xitric, axit malic...[2, 154].

Capsaicinoit là nhóm hợp chất quan trọng nhất ở quả ớt, làm cho ớt có vị cay nóng đặc biệt. Nó bao gồm 5 chất chính sau:

- Capsaicin : 69 ÷ 70%
- Dihydro capsaicin: 20%
- Nordihydro capsaicin: 7%
- Homo capsaicin : 1%
- Homodihydro capsaicin: 1%

Capsaicin và dihydrocapsaicin chiếm tới 80 ÷ 90% hàm lượng capsaicinoit trong ớt. Capsaicin là chất có hàm lượng cao nhất, được tính mạnh nhất và giá trị nhất. Nồng độ capsaicin ở ớt trung bình 0,17 ÷ 0,58% trong vỏ quả và 6,6 ÷ 7,7% ở màng bên trong. Hàm lượng capsaicin phụ thuộc hai yếu tố là giống và điều kiện canh tác: khí hậu, địa lý... (bảng 1.13).

Chất capsaicin được hình thành bởi những tuyến nằm ở điểm giao của giá noãn và vỏ quả. Nó phân bố không đều, tập trung chủ yếu ở mô giá noãn, vách ngăn và lớp màng bên trong. Hạt chiếm tỉ lệ không đáng kể trong việc tạo nên chất capsaicin. Hạt ớt có chứa 19% chất dầu không bay hơi, 0,024% capsaicin [70].

Cũng như phần lớn các loại quả khác, hàm lượng chất khô lớn nhất vào giai đoạn chín kỹ thuật. Ở ớt, giai đoạn chín kỹ thuật là lúc quả ớt có màu vàng sáng, da cam, hay đỏ tươi... tùy từng giống. Cùng với quá trình chín của quả, các nhóm chất capsaicinoit, carotenoit, vitamin, xơ... đều tăng dần lên và đạt mức cực đại ở giai đoạn chín kỹ thuật làm cho hàm lượng chất khô cũng đạt giá trị cực đại.

Nhóm chất thứ hai được quan tâm ở ớt là chất màu. Ớt thường có màu vàng, da cam, đỏ, là do chất carotenoit. Nó bao gồm các chất chính sau: capxanthine (chiếm 7/8

tất cả chất màu của ớt [79]), caroten, criptoxanthin, zeaxanthin, capsorubine... Trong các loại dung môi dùng khai thác nhựa dầu ớt thì etanol được xem là dung môi tốt nhất để trích ly bởi nó vừa trích ly tốt các chất cay lại vừa hòa tan tốt các chất màu [25]. Trong lĩnh vực thực phẩm thì bên cạnh yếu tố hương vị, yếu tố màu sắc cũng đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra cho sản phẩm yếu tố cảm quan hấp dẫn khách hàng.

Bảng 1.13: Mối quan hệ giữa giống và độ cay (theo đơn vị scoville - SU) được xếp theo thứ tự giảm dần [65].

Giống	Dạng vỏ	Loài	SU
Orange Habanero	Habanero	C.chinense	210.000
Red Habanero	Habanero	C.chinense	150.000
Tabasco	Tabasco	C.frutescens	120.000
Tepin	Tepin	C.annuum	75.000
Chiltepin	Tepin	C.annuum	70.000
Thai Hot	Asain	C.annuum	60.000
Jalapeno M	Jalapeno	C.annuum	25.000
Long Slim Cayeme	Cayenne	C.annuum	23.000
Mitla	Jalapeno	C.annuum	22.000
Santa Fe Grande	Hungaria	C.annuum	21.000
Aji Escabeche	Aji	C.baccatum	17.00
Long Thick Cayenne	Cayenne	C.annuum	8.500
Cayenne	Cayenne	C.annuum	8.000
Pasilla	Pasilla	C.annuum	5.500
Primavera	Jalapeno	C.annuum	5.000
Sandia	New Mexican	C.annuum	5.000
Numex Joe E. Parker	New Mexican	C.annuum	4.500
Serano	Serrano	C.annuum	4.000
Multato	Ancho	C.annuum	1.000
Bell	Bell	C.annuum	0

(Đơn vị Scoville là độ pha loãng mà ở đó người thử không còn cảm thấy vị cay [65])

Ngoài chất cay, chất màu còn có các loại vitamin, đặc biệt là vitamin C, hàm lượng vitamin C trong ớt khá cao: 250mg vitamin C/100g ớt tươi [2, 154].

Các nhà khoa học khi nghiên cứu về hàm lượng vitamin C trong các giống ớt khác nhau và đã đưa ra kết quả được thể hiện trong bảng 1.14.

Dựa vào các kết quả thu được các tác giả đã kết luận rằng: những giống ớt quả nhỏ Shika và Cerasiforme có hàm lượng axit ascorbic (Vitamin C) cao nhất, vào giai đoạn chín đầy đủ (168,1 - 343,8 mg%). Đây là những giống ớt có quả nhỏ, vỏ quả mỏng và có hàm lượng chất khô lớn (49,1%).

Bảng 1.14: Hàm lượng vitamin C và thành phần hóa học của một số giống ớt lúc chín đầy đủ, 1992/94, ở Sadovo, Bulgari [121].

Giống	Vit. C (mg%)		Hàm lượng chất khô (%)		Hàm lượng đường (%)	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Conoides	147,1	279,8	9,2	19,6	3,3	8,1
Capia	155,0	238,0	8,9	13,2	4,3	7,1
Corniforme	152,7	250,8	13,1	24,7	4,5	7,0
Ratundum	130,4	249,7	7,1	15,8	3,8	5,8
Dolma	163,7	192,4	8,0	14,4	4,8	7,3
Cordatium	165,0	237,8	9,7	11,6	3,9	7,0
Shipka	168,1	343,8	11,9	40,1	3,6	8,0
Cerasiforme	173,1	227,2	10,9	49,1	3,7	5,8

2.1.3. Nhựa dầu ớt

Nhựa dầu ớt là sản phẩm được thu nhận bằng cách trích ly ớt (ớt đã phơi, sấy khô rồi nghiền nhỏ) với các dung môi hữu cơ dễ bay hơi, thường là, axeton, etanol, etylaxetat.... Thời gian gần đây, người ta còn sử dụng loại dung môi mới CO₂ lỏng và CO₂ ở trạng thái siêu tới hạn, với thiết bị hiện đại để tạo ra sản phẩm nhựa dầu này.

Chất lượng và thành phần của nhựa dầu rất đa dạng và phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố như giống nguyên liệu, loại dung môi trích ly, phương pháp, các chế độ công nghệ và thiết bị trích ly. Nhựa dầu ớt có tính chất hoá lý và thành phần hoá học như sau:

2.1.3.1. Tính chất hóa lý của nhựa dầu ớt:

- Nhựa dầu ớt là sản phẩm dạng lỏng hoặc sệt có màu đỏ tươi hay nâu đậm, vị cay nóng mạnh và mùi hăng của ớt.
- Nhựa dầu ớt tan tốt trong các dung môi hữu cơ, tan nhiều trong dầu thực vật hay chất béo nói chung, tan một phần trong nước từ 25°C...

- Độ nhớt của nhựa dầu ớt phụ thuộc vào dung môi sử dụng khi trích ly.

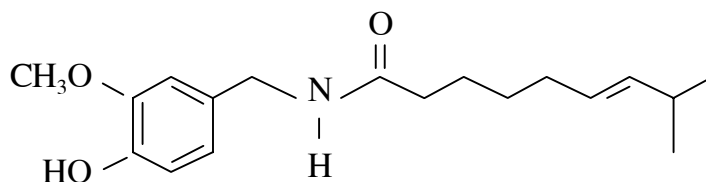
2.1.3.2 Thành phần hóa học của nhựa dầu ớt:

Nhựa dầu ớt là một hỗn hợp nhiều thành phần như: Nhóm các chất có vị cay nóng capsaicinoid bao gồm các chất chính: capsaicin (46-47%), dihydro-capsaicin (21 - 40%), nordihydrocapsaicin (2-12%) [134]; Nhóm các chất màu carotenoid với các chất chính là: capsanthin, caroten, capsorubine, zeaxanthin, crytoxanthin ...; Ngoài ra, còn có các vitamin A, C, E, một lượng nhỏ chất dầu, axit hữu cơ, terpene và các sản phẩm oxy hóa, polyme hóa của terpene [70].

a. Nhóm chất capsaicinoid : [2, 64, 70, 131]

*. Capsaicin (C)

- + Là thành phần chất tạo vị quan trọng nhất của quả ớt.
- + Công thức phân tử: $C_{18}H_{27}NO_3$
- + Khối lượng phân tử: 305,40
- + Danh pháp: trans-8-methyle-N-vanillyl-6-nonenamide
- + Độ cay: 16.000000



Capsaicin

Capsaicin là một axit, không màu, trong điều kiện bình thường ở dạng tinh thể hình vuông

+ t_{nc}° : 65⁰C

+ $t_{sôi}^{\circ}$: 81⁰C

Đặc biệt là tính chất cay không mất đi khi gặp kiềm như trong trường hợp đối với nhựa dầu hồ tiêu. Vị cay của ớt cũng không bị mất trong quá trình nấu nướng, gia công, chế biến thực phẩm. Nó chỉ mất đi khi bị oxy hóa bởi Kalibromat, Kalipermanganat [2].

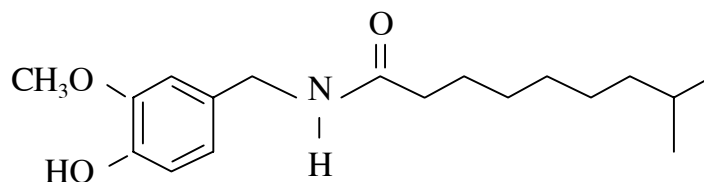
*. Dihydrocapsaicin (DHC):

- + Công thức phân tử: $C_{18}H_{29}NO_3$
- + Khối lượng phân tử: 307,4

+ Danh pháp: 8-Methyl-N-Vanillyl-Nonamide

+ Độ cay: 16.000.000 SU

+ Công thức cấu tạo:



*. Nordihydrocapsaicin (NDHC):

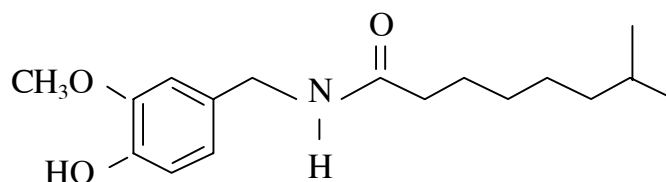
+ Công thức phân tử: $C_{17}H_{27}NO_3$

+ Khối lượng phân tử: 293,4

+ Danh pháp: 7-Methyl-N-Vanillyl-Octamide

+ Độ cay: 9.100.000 SU

+ Công thức cấu tạo:



*. Homocapsaicin (HC):

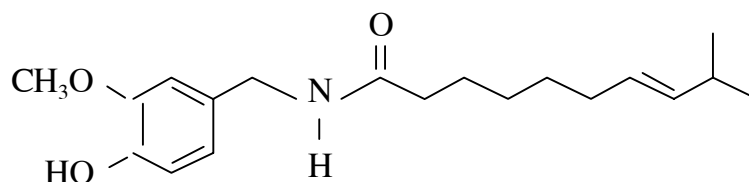
+ Công thức phân tử: $C_{19}H_{29}NO_3$

+ Khối lượng phân tử: 319,4

+ Danh pháp: Trans-9-Methyl-N-Vanillyl-7-Decenamid

+ Độ cay: 8.600.000 SU

+ Công thức cấu tạo:



*. Homodihydrocapsaicin (HDHC):

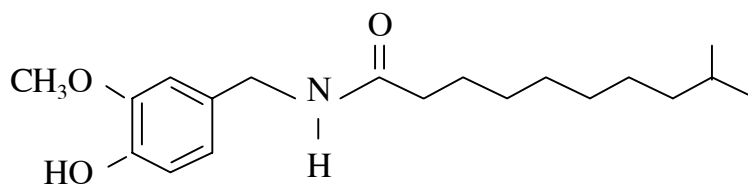
+ Công thức phân tử: $C_{19}H_{31}NO_3$

+ Khối lượng phân tử: 321,4

+ Danh pháp: 9-Methyl-N-Vanillyl-Decamid

+ Độ cay: 8.600.000 SU

+ Công thức cấu tạo:



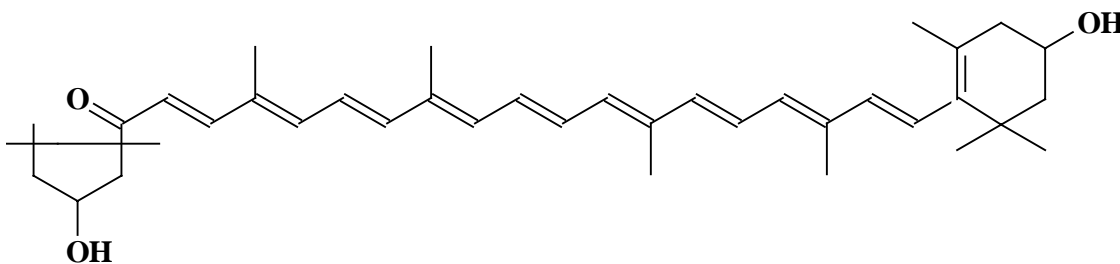
b. Nhóm chất Carotenoid [11, 138] :

*. Capxanthin:

+ Là chất màu vàng, đỏ, có trong ớt đỏ. Nó chiếm 7/8 tất cả chất màu của ớt. Là dẫn xuất của caroten nhưng có màu mạnh hơn các carotenoid khác 10 lần. Lượng carotenoid trong ớt chín nhiều hơn trong ớt xanh 35 lần.

+ Công thức phân tử: $C_{40}H_{58}O_3$

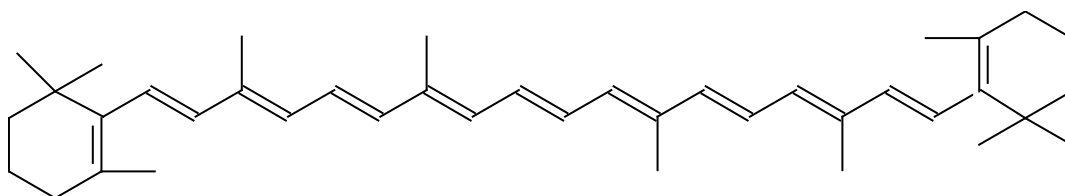
+ Công thức cấu tạo:



*. Caroten:

+ Dạng chủ yếu của caroten có trong ớt quả là β -Caroten, ngoài ra còn có α , γ -caroten. Chất màu này có màu da cam do sự tạo thành vòng ở các đầu của lycopene mà tạo ra caroten, β - caroten là chất tiền vitamin A.

+ Công thức cấu tạo :



β - carotene

Ngoài ra còn có các chất màu khác là Criptoxanthin, Zeaxanthin, Capsorubine ..

Nhựa dầu ớt nhận bằng phương pháp trích ly bằng CO_2 lỏng siêu tới hạn đã được phân tích nhanh hàm lượng capsaicinoit. Chất cay của ớt là capsaicinoit, chủ yếu là capsaicin, dihydro capsaicin, nordihydro capsaisin. Để phân tích nhanh các chất

capsaicinoid trong ớt nhanh và an toàn người ta trực tiếp gắn kết một hệ thống trích ly lỏng siêu tới hạn với máy sắc ký lỏng siêu tới hạn (SFE/ SFC). Chỉ cần cột silicagel thích hợp với SFE/ SFC. Bằng phương pháp này đã xác định được nồng độ capsaicinoid trong ớt tươi là 0-13,81 mg/g tương tự như xác định bằng phương pháp HPLC. Phương pháp SFE/ SFC là một phương pháp tiên tiến vì nó không cần xử lý dịch trích ly và tốn ít dung môi. Phương pháp này nhanh (chỉ cần 20 phút) và an toàn khi xác định chất cay của các loại ớt.

Một nghiên cứu khác cho biết capsaicin là 1250 ppm và dihydrocapsaicin là 540 ppm trong ớt quả tính theo trọng lượng tươi và 8840ppm capsaicin và 3940 ppm dihydrocapsaicin tính theo lượng khô của ớt [96].

Qua nhiều kết quả phân tích thấy rằng hàm lượng capsaicin luôn luôn cao hơn dihydro – capsaicin [51], ngoài quả các capsaicinoid còn có trong lá, cây và cuống quả ớt nhưng hàm lượng nhỏ.

Phương pháp nhanh để xác định capsaicin và dẫn xuất của nó như nordihydro capsaicin, dihydrocapsaicin trong ớt cay đã được nghiên cứu [106]. Ớt cay được trích ly với methyl chlorit và tách ra bằng than hoạt tính, làm sạch than và cho tan lại vào ethylaxetat và phân tích bằng GC- MS. Hàm lượng capsaicin là $440 \pm 64 \mu\text{g/g}$, dihydro – capsaicin là $81 \pm 2\mu\text{g/g}$.

2.2. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu ớt

2.2.1. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu ớt trên thế giới

Bang New Mexico của Mỹ là một trong những nơi sản xuất nhiều ớt nhất trên thế giới. Công ty Mellhensy ở Louisiana xuất khẩu mỗi năm trên 100 triệu lọ ớt cay xay nhuyễn đến hơn 100 quốc gia. Theo thống kê 1994, diện tích trồng ớt toàn thế giới là 1,25 triệu ha, tổng sản lượng là 11,25 triệu tấn, trong đó châu Á chiếm 4,37 triệu tấn [67]. Nước Úc cũng là nơi sản xuất nhiều ớt và được xuất khẩu sang nhiều nước trên thế giới (bảng 1.15).

Châu Á là khu vực có diện tích và sản lượng ớt tương đối lớn. Hàn Quốc với món ăn truyền thống "Kim Chi" thì ớt là thành phần không thể thiếu. Cùng với ớt ngọt, ớt trở thành loại rau chủ lực ở nước này: chiếm 60% diện tích trồng rau và 40% sản lượng rau.

Bảng 1.15: Thị trường xuất khẩu chính của Úc [62]

Nước	1999/2000		2000/2001	
	Tấn	1.000 USD	Tấn	1.000 USD
New Zealand	750	1.934	602	1.489
Hongkong	90	231	125	385
Singapore	25	49	217	54
Malaysia	6	12	17	43
Indonesia	1	3	4	17
Thailand	14	37	3	7

Trong những năm 1981 - 1985, nhu cầu ớt bột của Liên Xô cũ là 30.000 ÷ 40.000 tấn/năm, của Nhật Bản là 10.000 - 20.000 tấn/năm, Brazil là 10.000 tấn và Singapore, Hồng Kông là 30.000 tấn/năm. Thái Lan luôn phải nhập khẩu một lượng lớn ớt khô là 1.776 tấn năm 1992 và 5.427 tấn năm 1994 [66].

Theo thống kê của FAO: diện tích, năng suất và sản lượng ớt ở một số quốc gia và khu vực trên thế giới được thể hiện ở bảng 1.16.

Bảng 1.16. Tình hình sản xuất ớt hiện nay trên thế giới [67]

Nước	Diện tích (1.000 ha)	Năng suất (tấn/ha)	Sản lượng (1.000 tấn)
Châu Phi	148	6,9	1.032
Châu Á	492	5,22	2.566
Châu Âu	152	14,32	2.177
Trung Quốc	142	9,44	1.340
Indonesia	104	1,92	20
Mêxicô	47	10,43	474
Toàn thế giới	890	7,5	6.671

Giá trị và chất lượng của sản phẩm nhựa dầu ớt được đánh giá bằng hàm lượng và chất lượng các hợp chất cay capsaicinoid. Các nhà khoa học Pháp đã thêm vào sản phẩm nhựa dầu ớt chất capsaicine tổng hợp để tăng độ cay nóng của sản phẩm và đưa nồng độ capsaicin trong nhựa dầu đến các mức mong muốn [70].

Một số chất dùng để tổng hợp capsaicine phổ biến là:

+ N-Vanillyl octanamid

+ N-Vanillyl decanamid

+ N-Vanillyl undecanamid amid của axit paaiperic

Chất lượng của nhựa dầu ớt phụ thuộc nhiều vào loại dung môi dùng để trích ly nhựa dầu. Vì vậy, tùy thuộc vào mục đích sử dụng sản phẩm nhựa dầu ớt mà người ta lựa chọn các loại dung môi trích ly khác nhau như: etanol, axeton, etylaxetat, 2-propanol, cloroform, metylclorit, dietylete. Trong các loại dung môi đó, etanol được coi là dung môi tốt nhất, vì nó vừa trích ly các hợp chất cay capsaicinoit vừa hoà tan tốt các hợp chất màu carotenoit. Hoặc có thể sử dụng hệ dung môi để trích ly như etanol + H₂O, axeton + H₂O hoặc etyl axetat + cồn. Để nâng cao hiệu quả chiết tách nhựa dầu từ ớt, người ta còn sử dụng dung dịch enzym (olivex, celluclast, viscozyme) để xử lý nguyên liệu trước khi đưa vào trích ly...[25, 29]. Gần đây, người ta còn sử dụng dung môi CO₂ lỏng hoặc CO₂ siêu tới hạn để trích ly nhựa dầu ớt, song kết quả không được tốt như đối với nguyên liệu Gừng và Tỏi.

2.2.2. Các phương pháp khai thác nhựa dầu ớt

Để nhận được nhựa dầu ớt, ớt được sấy khô và trích ly với các dung môi. Ớt được xử lý với chất như gôm Acacia, potasium cacbonat hoặc làm tái bằng cách nhúng vào nước ở 90⁰C trong 13 phút để vô hoạt enzym peroxidase rồi tiến hành sấy. Ớt sau khi xử lý được sấy ở các nhiệt độ khác nhau 55, 60, 65, 70⁰C.

Hình thức của ớt sấy đẹp hơn khi mẫu ớt được ngâm vào dung dịch gôm Acacia (0,2% m/v) trong 15 phút ở nhiệt độ thường. Năng lượng sấy cần 41,95 kJ/ mol cho loại ớt xử lý với gôm Acacia. Qua khảo sát nhiệt độ thấy rằng nhiệt độ tăng làm màu đỏ giảm, màu nâu của ớt tăng [123].

Ớt đã sấy khô được trích ly để lấy nhựa dầu với các dung môi như propan, CO₂ siêu tới hạn [114]. Trích ly với CO₂ siêu tới hạn ở 35-55⁰C và áp suất 100-400 bar, còn trích ly với propan tiêu chuẩn ở 25⁰C và áp suất 50 bar [34]. Hiệu suất trích ly với CO₂ siêu tới hạn tăng với sự tăng của áp suất

Sử dụng phương pháp trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn để tách chất màu carotenoit từ ớt bột và nhựa dầu ớt [26, 71]. Nhựa dầu ớt hoặc ớt bột được trích ly bằng CO₂ ở nhiệt độ ≤ 80⁰C và áp suất ≤ 50μ Pa. Các chất màu ở pha siêu tới hạn đã được quan sát bằng đầu dò hiển thị NIR. Tổng số carotenoit là 90-200g/kg nhựa dầu ớt và 1,2g/kg ớt

tươi, trong đó β -caroten và xanthophyl tự do chiếm 50% (w/v) trong nhựa dầu ớt và 10% từ ớt quả. Hàm lượng carotenoit tăng khi áp suất trích ly cao.

Một số nghiên cứu về bảo quản ớt tươi.Ớt quả được nhúng vào nước nóng 45⁰C trong 15 phút hoặc ở 53⁰C trong 4 phút và đánh giá về màu sắc, pH, hàm lượng axit, hàm lượng chất khô, chất cay, trọng lượng quả và số lượng quả hư hỏng trong 28 ngày bảo quản ở 8⁰C, độ ẩm không khí (RH= 80-85%). Kết quả là ớt chần nước nóng 53⁰C trong 4 phút và sau đó đóng gói bằng túi PE bảo quản có chất lượng tốt nhất [57]. Ảnh hưởng của điều kiện bảo quản, kỹ thuật nghiền và dầu của hạt ớt lên màu sắc của ớt bột và ớt quả đã nghiên cứu [95]. Màu sắc của ớt và bột được nâng cao khi trộn hạt nghiền với thịt quả nghiền. Tỷ lệ thịt quả : hạt = 100 : 0; 100 : 10, 100 : 45 và 100 : 60. Các mẫu được đóng vào túi PE và để ở 37⁰C trong tối. Sau đó đánh giá màu sắc của dịch trích ly, thấy rằng màu ớt bền khi trộn hạt và thịt ớt (mức độ bền phụ thuộc vào sự ôxy hóa của hạt) nhưng nó có ảnh hưởng đến thời gian sử dụng và màu khi pha loãng, mặc dù hiệu suất và chất cay của ớt tăng. Nhìn chung phải tránh ôxy hoá dầu trong hạt nên bảo quản dưới điều kiện có N₂ và lạnh, tối để giảm sự mất màu.

Ảnh hưởng của việc chần và bảo quản lạnh lên độ bền của β -caroten và capsanthin trong ớt cay [80, 112]. Chần ớt ở 70⁰C trong 15 giây hoặc 30 giây, hàm lượng sắc tố được định bằng HPLC trước và sau khi làm lạnh trong thời gian 1,5; 3; 4,5 và 6 tháng bảo quản lạnh. Hàm lượng màu ảnh hưởng nhiều vào thời gian chần và thời gian bảo quản nhưng thời gian bảo quản ảnh hưởng lớn hơn thời gian chần.

Ảnh hưởng của bao gói bằng màng và nhiệt độ bảo quản ớt tươi [81].Ớt tươi có thể gói bằng màng PE dày 0,05 mm để hạn chế giảm trọng lượng và sự phát triển các chấm đen và hư hỏng do nấm, có thể cho CO₂ vào túi PE khi bảo quản. Tuy nhiên thời gian bảo quản ớt tươi không dài, bảo quản ở 5⁰C với túi PE dày 0,05 mm chất lượng tốt không có dấu hiệu tổn thất chất cay. Bảo quản ớt tươi bằng màng PE ở nhiệt độ 5- 10⁰C tỷ lệ hư hỏng thấp [125].

Quả ớt được thu hoạch ở các giai đoạn phát triển khác nhau và bảo quản ở 15, 20, 25, 30, 35⁰C đến 8 ngày. Màu của quả ớt tăng lên hàng ngày sau khi thu hoạch [73]. Tỷ lệ quả hư hỏng tăng với sự tăng nhiệt độ bảo quản, 100% ớt chín nhanh ở 25⁰C. Tổng số capsaicinoit ở bảo quản 30⁰C nhiều nhất và ở 25⁰C là thấp nhất.

Hàm lượng capsaicin và β -caroten ở ớt đỏ là cao nhất khi bảo quản ở 15⁰ C và không có sự khác biệt nhiều khi bảo quản ở nhiệt độ khác. Hàm lượng capsathin không thay đổi theo nhiệt độ.

Tùy mục đích sử dụng mà các nhà sản xuất có thể tạo ra các sản phẩm nhựa dầu ớt có chất lượng khác nhau và để bảo đảm vệ sinh an toàn thực phẩm khi trích ly nhựa dầu ớt không dùng các dung môi độc hại như Benzen, rượu Benzinlic (là dung môi trích ly nhựa dầu ớt cho hiệu suất khá cao [90]). Hiện nay loại dung môi phổ biến để trích ly nhựa dầu ớt là etanol hoặc hệ dung môi etanol/nước tùy theo mục đích thu nhận nhựa dầu cần chất cay hay chất màu là thành phần chính.

2.2.3. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu ớt tại Việt Nam

Ớt được trồng tập trung và phổ biến ở các tỉnh miền Trung: Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên Huế, ven đô Hà Nội, Hải Dương...vùng chuyên canh ớt được hình thành ở Quảng Bình, Thanh Hoá, Huế. Gần đây mở rộng ra Bắc Bộ, đồng bằng sông Cửu Long [1].

Tình hình sản xuất và tiêu thụ ớt ở nước ta chia thành 3 giai đoạn:

- Giai đoạn trước 1990: thị trường Đông Âu chưa tan vỡ, nhiều vùng sản xuất lớn hình thành phục vụ xuất khẩu. Chỉ tính riêng mấy tỉnh miền trung, diện tích trồng là 3.000 ha, đảm bảo xuất sang thị trường Liên Xô cũ 4.500 tấn/năm ớt bột. Năm 1983, toàn tỉnh Thanh Hoá thu mua được 50 tấn ớt khô, 1984 là 100 tấn.
- Giai đoạn sau 1990 – 1995: khối Đông Âu tan vỡ: vùng sản xuất chuyên canh thay đổi, diện tích trồng ớt bị thu hẹp.
- Giai đoạn sau 1995 đến nay: trong những năm gần đây, tỉnh Quảng Trị tăng diện tích trồng ớt lên hàng ngàn ha, năng suất trung bình 6 – 7 tấn/ha, hiệu quả kinh tế gấp 3 lần trồng lúa. Năm 1995, Huế có diện tích trồng ớt 600 ha, năng suất 10,6 tấn/ha, xuất khẩu khoảng 400 – 500 tấn ớt bột..

Tuy nhiên, tình hình trồng ớt ở nước ta còn thiếu quy hoạch và đầu tư xứng với tiềm năng. Chỉ những năm gần đây, được sự đầu tư và quan tâm của Nhà nước đã hình thành vùng chuyên canh lớn ở đồng bằng sông Cửu Long cùng với sự nghiên cứu phát triển giống ớt mới cho năng suất cao tăng từ 5 – 7 tấn/ha lên 20 – 22 tấn/ha đem lại giá trị kinh tế rất cao cho người dân thay vì nhập giống và trồng những giống ớt do khách hàng cung cấp. Bên cạnh đó là sự đầu tư nghiên cứu công nghệ chiết tách nhựa dầu ớt.

Điều này làm tăng giá trị thương mại của ớt lên rất nhiều lần thay vì xuất khẩu sản phẩm ớt khô, ớt bột như trước kia.

Mặc dù vậy, chúng ta vẫn chưa có một công nghệ sản xuất nhựa dầu ớt hoàn chỉnh đưa vào sản xuất. Bởi cho đến nay chưa có công trình nghiên cứu hoàn thiện nào về sản xuất nhựa dầu ớt hoặc mới chỉ ở mức độ thấp chỉ dùng để tham khảo.

2.3. Ứng dụng nhựa dầu ớt

Cùng với gừng và tỏi, ớt là một trong những loại cây gia vị được trồng từ lâu đời và phổ biến trên thế giới. Không những được dùng làm gia vị phổ biến trong các bữa ăn hàng ngày mà ớt còn được dùng làm thuốc, có rất nhiều các bài thuốc dân gian có sử dụng ớt bởi tác dụng kháng khuẩn, sát trùng: tác dụng phát đổ làm thuốc xoa, tan máu đông: trị sốt rét, trị nứt nẻ do rét, trị độc rắn cắn, chữa ngoại thương như sưng tấy, làm thuốc giúp sự tiêu hoá, làm ăn ngon chóng tiêu, trị đau do phong thấp, đau lưng đau khớp [68]. Và gần đây người ta bào chế từ nhựa dầu ớt chất capsaicine để đưa vào dược phẩm, y học bởi những nghiên cứu cho thấy khả năng chống trị bệnh ung thư của capsaicine và các công dụng khác...

Các sản phẩm từ ớt rất phong phú và cách sử dụng cũng rất đa dạng. Trên Thế giới có nhiều nước có các món ăn nổi tiếng gắn liền với ớt như món Hamburger ở Mỹ, món Hotdog sẽ chẳng hấp dẫn gì nếu thiếu đi tương ớt, hay người Mêhico ăn cay nổi tiếng với cái mũi đỏ cà chua, người Châu Âu với nghệ thuật ẩm thực tinh tế thì không thể thiếu ớt trong thành phần gia vị.

Ở châu Á có Ấn Độ với món Cari nổi tiếng. Người Hàn Quốc với món ăn “Kim chi” đỏ màu ớt hay như người Nhật, người Thái Lan, ta dễ dàng tìm thấy ớt trong các món ăn của họ. Ớt tươi là cách dùng đơn giản nhất của ớt, nhưng những sản phẩm từ ớt như tương ớt, sate ớt, paste ớt ... mới thực sự là các sản phẩm phổ biến và tiện dụng trong bữa ăn hàng ngày. Những người ăn lẩu hẳn không thể thiếu món sate ớt, đặc biệt là các món lẩu có vị tanh của thủy hải sản. Trong cuộc sống công nghiệp hiện đại, mì tôm là loại thực phẩm quen thuộc của nhiều người và gói sate cay nóng nho nhỏ trong mỗi gói mì tôm là thành phần gia vị rất hấp dẫn...

Các sản phẩm đó phần lớn bây giờ đều được chế biến từ nhựa dầu ớt thay cho các dạng nguyên liệu cổ truyền ớt bột. Đó là các sản phẩm trực tiếp từ ớt. Còn trong

công nghiệp đồ hộp nhựa dầu ớt không chỉ dùng để tạo vị cay, tạo cảm giác ngon miệng cho đồ hộp mà còn tạo cho sản phẩm có màu đỏ hấp dẫn lôi cuốn thị hiếu người tiêu dùng.

Nhận thấy rõ tiềm năng và nhu cầu về cây ớt, Nhà nước ta đã đầu tư các vùng chuyên canh ớt và nghiên cứu công nghệ sản xuất nhựa dầu ớt nhằm đáp ứng nhu cầu tiêu dùng trong nước và xuất khẩu trên thế giới cũng như làm tăng giá trị thương mại của cây ớt trên thị trường xuất khẩu... ớt đang dần trở thành cây công nghiệp quan trọng ở nước ta.

Capsaicin là chất cay có trong ớt đỏ được sử dụng làm gia vị thực phẩm và được xem như một tác nhân kháng khuẩn. Capsaicin đã tác động đến 39 gen từ 6000 gen *saccharomyces cerevisiae* S 228 C. Những gen bị tác động bao gồm các gen vận chuyển, gen sinh tổng hợp màng, gen mã hoá protein stress và các gen không tiêu biểu [97].

Hoạt tính kháng khuẩn của dịch chiết từ ớt đối với *Pseudomonas aeruginosa* và *Salmonella typhimurium* đã được xác định. Trong mẫu đối chứng không có dịch chiết của ớt, tổng số các thể vi sinh vật gây bệnh đều tăng trong thời gian bảo quản [38, 59].

III. TỔNG QUAN TỎI VÀ NHỰA DẦU TỎI

3.1. Nguyên liệu Tỏi

3.1.1. Đặc điểm chung

Cây tỏi có tên khoa học là *Allium sativum* L, thuộc họ hành tỏi, ở Trung Quốc gọi là Đại Toán, tiếng Anh gọi là Garlic.

Allium sativum L có nguồn gốc ở toàn vùng Địa Trung Hải và nhiều vùng khác ở Châu Á. Ngày nay tỏi được trồng trên khắp thế giới, với sản lượng vào khoảng 6,5 triệu tấn, trong đó Trung Quốc là quốc gia đứng đầu chiếm 66-67% sản lượng toàn thế giới, tiếp đó là Nam Triều Tiên và Ấn độ với 5% và Mỹ với 3%. Tuy nhiên nước tiêu thụ tỏi lớn nhất hiện nay là Mỹ với nhu cầu ngày càng tăng [60].

Tỏi là cây trồng lâu năm nhưng lại thu hoạch như cây 1 năm. Củ tỏi với nhiều hình dáng kích cỡ, màu sắc của củ hầu hết trắng đến màu hơi tím, mỗi bộ phận của củ gọi là nhánh hoặc tép, chúng tạo thành các chồi phụ hoặc chồi non ở bên. Các chồi này được bao lấy, tách biệt ra bởi những lá bọc chặt lấy mầm bị ép, do bị ép chặt nên các tép bị dẹt, kích thước của mỗi tép rất khác nhau, khoảng 4-20 tép được cụm lại thành củ có bao ở ngoài màu trắng giống như giấy da. Đáy củ gọi là phiến gốc có nhiều rễ ngắn, mỗi tép giữ vai trò một hệ dự trữ và bao quanh điểm thực bì, tất cả được bao bởi một màng lá có bao chung, từ các tép này cuống hoặc thân không có nhánh tròn, rỗng, ở đáy được bao bởi những lá dạng ống [2, 58].

Cây cao khoảng 30-40 cm, có khoảng 5-9 lá bao lấy thân. Lá rộng khoảng 12mm, thẳng dài, màu xanh có mép gờ mào ở mặt dưới và xẻ rãnh ở mặt trên. Trên mặt lá có một lớp sáp mỏng che phủ chống mất nước và bảo vệ lá. Nhiệt độ thích hợp để cây sinh trưởng và phát triển là 18-22°C. Cây tỏi thích hợp với đất cát pha, màu mỡ, thoáng khí, có độ pH = 5,5-7,0. Do tỏi có bộ rễ chùm ngắn nên đất trồng tỏi phải có độ ẩm cao khoảng 70% thì cây mới sử dụng được chất dinh dưỡng có trong đất.

3.1.2. Thành phần hoá học của củ tỏi.

Trong củ tỏi có thành phần: cacbonhydrat (chất xơ, các đường sacaroza, glucoza, frutoza, lactoza, maltoza, galactoza), các axit béo no, protein và axit amin, vitamin E, B₆, C, các chất khoáng (canxi, đồng, magiê, photpho, kali, natri, kẽm, selenium, phytosthol, nước, tro) [63].

Thành phần cấu tạo chung của củ tỏi được thể hiện ở bảng 1.17.

Bảng 1.17. Thành phần cấu tạo chung của củ tỏi [60].

Thành phần	Số lượng (% khi tươi)
nước	62-68
carbonhydrat	26-30
protein	1,5-2,1
amino axit thông thường	1-1,5
amino axit:xystein sunphít	0,6-1,9
γ -Glutamyl xystein	0,5-1,6
lipít	0,1-0,2
chất xơ	1,5
toàn bộ các hợp chất sunphua	1,1-3,5
nitrogen	0,6-1,3
chất khoáng	0,7
vitamin	0,015
saponin	0,04-0,11
toàn bộ các hợp chất hoà tan trong dầu	0,15(đề nguyên) 0,7(cắt ra)
toàn bộ các hợp chất tan trong nước	97

3.1.2.1. Các hợp chất sunphua của tỏi.

Các hợp chất sunphua của tỏi rất được quan tâm vì các nguyên nhân sau [60]:

- + Hàm lượng sunphua cao khác thường của cây tỏi so với cây thực phẩm khác.
- + Hoạt tính dược lý đã thấy từ lâu trong các thuốc có chứa sunphua.
- + Quan trọng nhất là nếu mất đi từ tép tỏi loại hợp chất dễ bay hơi gọi là thiosunphít (trong đó thành phần quan trọng nhất là alixin) thì sẽ mất đi hầu hết tác dụng chống vi khuẩn của tỏi .

Các hợp chất gây mùi của tỏi được giả định là do sunphua gây ra và được chứng minh bởi nhà khoa học Đức Werthein (1844-1845), đã phát hiện nước tỏi nghiền cất cho một dầu nặng mùi chủ yếu gồm các sunphua hữu cơ và đã xác định được công thức của các hợp chất này là: C_6H_5S .

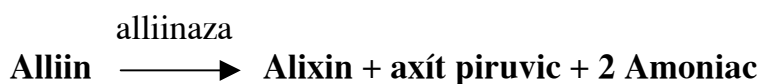
Sau khoảng 50 năm sau, Semmler mới cất được loại dầu này và nhận diện được các hợp chất đặc trưng của tỏi. Ông đã xác định chính xác công thức của gốc Alyl là: C_3H_5 và tìm thấy dầu tỏi có chứa: 60% dialyldisunphít, 20% dialyl-trisunphits, 10% dialyltetrasunphít và 6% alylpropyldisunphít. Các dialylsunphít không thấy có trong các tép tỏi nguyên hoặc đã ép dập ra mà được tạo ra trong quá trình cất với nước và trong quá trình bảo quản tỏi ép.

a. Phát hiện ra alixin

Nhóm Cavalito và cộng sự (1944) tách và nhận diện được hoạt động kháng khuẩn của tép tỏi ép là một hợp chất sunphua oxy hoá có mùi tỏi tươi cất ra và họ đặt tên chất đó là alixin. Alixin cũng có thể tổng hợp bằng cách oxy hoá nhẹ dialyl disunphít. Tuy nhiên sự hiện diện thực sự của alixin trong tỏi chưa bị dập nát bị ngờ vực. Một chất chiết axeton khô ở nhiệt độ $77^{\circ}C$ từ củ tỏi đã được dùng để chứng minh, không có một dialyl sunphít nào có mặt trong tỏi và bản thân alixin cũng sẽ không được tạo thành nếu không cho thêm nước vào tỏi khô hoặc nếu thêm vào các dung môi ức chế enzym. Vậy người ta kết luận alixin phải được hình thành trong tỏi ép từ một hợp chất gốc chưa biết và dialylsunphít hiện diện trong dầu tỏi cất bằng hơi nước là từ alixin [60].

b. alliin:

Alixin được hình thành là do tác động của một enzym lên một chất tiền thân ổn định khi tỏi được ép ra. Sau khi khám phá alixin được vài năm thì Stoll và Seebeck đã phân lập, nhận diện và tổng hợp được một sunphua amino axit oxy hoá từ tỏi mà họ đặt tên cho là Alliin và phát hiện chất đó là hợp chất gốc của alixin. Phương trình chuyển hoá như sau:



c. Các γ -Glutamyl xytsein :

Một hợp chất gốc của alliin cũng thấy có trong các tép tỏi như một nguồn dự trữ có thể tăng mức trong khi bảo quản và đằm chồi. Nhóm Suzuki ở Nhật, nghiên cứu đặc biệt về các hợp chất chứa S có trong tỏi, đã tìm thấy tỏi chứa khoảng 9 gốc γ -Glutamyl peptít khác nhau, 6 trong số đó có chứa sunphua amino axit xystein, và có hai hợp chất là: γ -Glutamyl-S-alyl-xystein và γ -Glutamy-S-strans-1-propenylxystein là quan trọng

nhất. Lancaster và Shaw đã chỉ ra rằng hai hợp chất này có thể là những hợp chất gốc của alliin và isoalliin. Sự phân bố xystein sunphít và γ -Glutamyl xystein của cây tỏi được thể hiện ở bảng 1.18 và 1.19.

Bảng 1.18. Sự phân bố xystein sunphít và γ -Glutamyl xystein của cây tỏi già [60]

Thành phần	rễ(%)	củ(%)	lá và thân(%)
alliin	2	87	11
methiin	1	95	4
isoalliin	6	87	7
γ -Glutamyl-S-allylxystein	nd	>98	nd
γ -Glutamyl-S-1propenylxystein	nd	98	nd

(nd: giá trị chưa phát hiện thấy)

Bảng 1.19: Sự phân bố xystein sunphít và γ -Glutamyl xystein của cây tỏi non 7 tuần tuổi [60]

Thành phần	rễ (%)	củ(%)	lá và thân(%)
alliin	6	25	69
methiin	6	22	72
isoalliin	20	61	19
γ -Glutamyl-S-allylxystein	nd	nd	nd
γ -Glutamyl-S-1propenylxystein	nd	nd	nd

(nd: giá trị chưa phát hiện thấy)

Hàm lượng sunphua trong tỏi ép xấp xỉ 1,0% trọng lượng chất khô [Pentz 1990] trong khi alliin, alixin và 2 γ -Glutamyl xystein chính chiếm 72% [60].

Thành phần hoá học của củ tỏi tùy thuộc vào loại giống, đất đai, khí hậu, điều kiện chăm sóc nhưng nhìn chung nó có những chất sau (bảng 1.20)

Bảng 1.20: Thành phần hoá học cơ bản của củ tỏi [58]

Thành phần	Đơn vị đo	Số lượng
Độ ẩm	% theo trọng lượng tỏi tươi	61,3 – 86,3
Protein	% theo trọng lượng tỏi tươi	2,2-6,2
Chất béo	% theo trọng lượng tỏi tươi	0,2-0,3
Cacbonhydrat	% theo trọng lượng tỏi tươi	9,5-27,4

Chất tro	% theo trọng lượng tỏi tươi	0,6-1,5
Alliin	mg/ 100g tỏi	5-14
Năng lượng	Cal/100g	39-140
NaCl	% theo trọng lượng tỏi tươi	-
pH		6,33
Độ axit	Theo % axit lactic	0,40
Glucose	% theo trọng lượng tỏi tươi	0,13
Fructose	% theo trọng lượng tỏi tươi	0,27
Fructan	Theo % inulin	10,3
Axit xitric		0,40
Các nguyên tố đa lượng mg/ 100g tỏi		
Ca	mg/100mg tỏi	50-90
P	mg/100mg tỏi	390-460
K	mg/100mg tỏi	100-120
Na	mg/100mg tỏi	10-22
Mg	mg/100mg tỏi	43-77
Al	mg/100mg tỏi	0,5-1
Ba	mg/100mg tỏi	0,2-1
Fe	mg/100mg tỏi	2,8-3,9
Sulfua, Clo và các nguyên tố vi lượng		
Sr	mg/100mg tỏi	0,1-0,7
B	mg/100mg tỏi	0,3-0,6
Cu	mg/100mg tỏi	0,02-0,03
Zn	mg/100mg tỏi	1,8-3,1
Mn	mg/100mg tỏi	0,2-0,6
Cr	mg/100mg tỏi	0,3-0,5
S	mg/100mg tỏi	65
Cl	mg/100mg tỏi	43
Mo	mg/100mg tỏi	42
Se	µg/100mg tỏi	15,1-34,4
Ge	µg/100mg tỏi	14
Vitamin		
Thiamin	mg/100mg tỏi	0,25
Riboflavin	mg/100mg tỏi	0,08
Axit nicotinic	mg/100mg tỏi	0,5
VTM C	mg/100mg tỏi	5
VTM B6	mg/100mg tỏi	Rất ít
Retinol	µg/100mg tỏi	15

Ngoài ra, trong tỏi còn có iot, azoen, vinyl-dithiin, dialyl disunphit, dialyl trisunphit, dialyl tetrasunphit, các hợp chất không bay hơi của sunfua như S-metyl xyein sunphoxit, S-propyl xyein sunphoxit, S-alylxystein sunphoxit, các dẫn xuất của γ -glutamyl với axit amin như γ -L-glutamyl- S- metyl-L-xystein sunphoxit, γ -glutamyl- S-alyl -L-xystein, γ -glutamyl- S-propyl-L-xystein, γ -glutamyl- S mercapto-L-xystein, γ -L-glutamyl- S-(2-cacboxylprpyl)-xystein glyxin, L- xystein, L- methionin, S- metyl-L-xystein [107].

Theo một số tài liệu, hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu trong củ tỏi phụ thuộc vào giống, điều kiện chăm sóc, khí hậu, đất đai, độ chín của củ, phương pháp khai thác...Hàm lượng tinh dầu trong củ tỏi dao động trong khoảng 0,06-0,25% so với nguyên liệu tươi (bảng 1.21, 1.22).

Bảng 1.21: Hàm lượng tinh dầu trong tỏi ở một số nước trên thế giới [8]

Nguồn gốc	Tài liệu	Hàm lượng tinh dầu (theo % trọng lượng tỏi tươi)	
		Trong củ	Trong cây
Việt nam	4	0,06-0,2	-
Pháp	3	0,1-0,25	0,05-0,09
Thế giới	18	0,1-0,2	-

Thành phần của một số chất trong củ tỏi tươi từ các nguồn khác nhau được thể hiện trong bảng 1.22 [58].

Bảng 1.22: Thành phần của một số chất trong củ tỏi tươi từ các nguồn khác nhau [58]

Nguồn	Alixin ($\mu\text{mol/g}$ tỏi)	Tổng lượng thiosunphinat ($\mu\text{mol/g}$ tỏi)
Fungi – resistand- galic	8,52 \pm 1,9	9,01 \pm 1,9
Fungi –prone- galic	3,83 \pm 0,6	8,09 \pm 1,9
Tỏi thương mại	14,02 \pm 6,8	15,43 \pm 3,0

Các thio sunphit có hiệu quả chống vi khuẩn, nấm, nên người ta cho rằng chúng bảo vệ cho cây tỏi chống lại các nấm mốc, gây thối rữa của củ. Việc nấm mốc có gây ra sự giải phóng alinaza hay không còn chưa biết, song alixin rất hữu hiệu chống lại các tác nhân xâm lấn khác đối với củ như các loại giun và kí sinh khác. Những con vật gây hại sẽ nhanh chóng bị mùi khó chịu của tỏi đẩy lùi.

3.1.2.2. Các hợp chất không sunphua trong tỏi

Ngoài các hợp chất hữu chứa sunphua trong tỏi còn có các chất không chứa sunphua như: cacbonhydrat, protein, axit amin, các lipít, sterol, các saponin (steroid, triterpenoidglicosid), các vitamin, các hợp chất selenium, các sắc tố flavonoid, các phenol, adenosin, guanosin, các axit nucleic, các hỗn hợp axit phytic, hoocmon thực vật, lectin...[58, 155].

3.2. Nhựa dầu tỏi

3.2.1. Tính chất hoá lý của nhựa dầu tỏi.

Nhựa dầu tỏi là một khối chất lỏng dạng sệt, có màu từ vàng sáng tới nâu đậm, có mùi vị đặc trưng của tỏi [149].

Để thu nhận nhựa dầu tỏi, người ta thường sử dụng phương pháp trích ly với các dung môi hữu cơ như: cồn 96%, etylaxetat, axeton, CO₂ lỏng hoặc CO₂ siêu tới hạn...Sau khi thu được dịch trích ly người ta đem cô đuổi dung môi để thu nhựa dầu tỏi. Hàm lượng và thành phần của nhựa dầu tỏi không chỉ phụ thuộc vào giống, điều kiện khí hậu, đất đai mà còn phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp khai thác nhựa dầu tỏi [139].

3.2.2. Thành phần hoá học của nhựa dầu tỏi.

Ngoài thành phần chính là tinh dầu tỏi, trong nhựa dầu tỏi còn có các chất nhựa, chất định hương, chất định vị, các nguyên tố khoáng: Ca, Mg, Mo, Se...các vitamin: C, B₆, ... và một số hợp chất khác hoà tan trong dung môi trích ly. Thành phần hoá học của nhựa dầu tỏi rất đa dạng nhưng nhìn chung nó bao gồm các thành phần chính được thể hiện ở bảng 1.23.

Bảng 1.23: Thành phần hoá học của nhựa dầu tỏi [60]

<i>Thành phần</i>	<i>Hàm lượng (% chất dễ bay hơi)</i>
1,3 Vinylthiin	58
1,2 Vinylthiin	15
Alylmethyltrisunphít	7
Ajoen	1
Các hợp chất chưa nhận diện được	20

Tỷ lệ các chất trong nhựa dầu tỏi phụ thuộc vào dung môi và phương pháp trích ly. Độ bền của các Vinylthiini và Ajoen trong dầu ngâm tỏi đã được khảo sát, độ ổn định chung của một sản phẩm được ghi nhận tối thiểu là 3 năm. Kết quả nghiên cứu gần đây về độ bền của từng Vinylthiini cũng như Ajoen ở nhiều nhựa dầu thương phẩm có thể đến 5 năm, được thể hiện ở bảng 1.24.

Bảng 1.24: Độ bền của các Vinylthiini và Ajoen trong dầu ngâm tỏi thương mại [60]

Sản phẩm	1,3 Vinylthiini	1,2 Vinylthiini	Ajoen
Giá trị ban đầu (µg/g)	2400	720	550
Viên nang Gelatin			
Giảm trong 18 tháng (%)	3	0	22
Giảm trong 37 tháng (%)	8	1	63
Sản phẩm đóng chai			
Giảm trong 18 tháng (%)	31	1	86
Giảm trong 37 tháng (%)	53	4	92
Giá trị ban đầu (µg/g)	150 - 490	95 - 190	45 - 115
Giảm trong 60 tháng (%)	24	0 - 2	> 98

Tỷ lệ các chất trong nhựa dầu tỏi phụ thuộc vào dung môi để trích ly và phương pháp trích ly. Ví dụ tiến hành trích ly như sau: ngâm tỏi thái lát trong cồn etylic 80-86% (15-20% là nước) trong 20 tháng rồi lọc và cô lại(theo Hirao và cộng sự). Nhựa dầu tỏi mà ta thu được có chứa 10% cồn etylic với thành phần được thể hiện trong bảng 1.25 [77].

Bảng 1.25: Thành phần hoá học của nhựa dầu tỏi trích ly bằng cồn 80-85% [60]

Thành phần	Hàm lượng: (mg/g)
S- Alylxystein	0,30
S- 1 propenyl xystein	0,15
S- methylxystein	0,11
γ-glutamyl- S- Alylxystein	0,28
γ-glutamyl- S-1 propenyl xystein	0,17
S- Alylmercaptoxystein	0,04
Xystein	0,01
Alliin	1,02

3.3. Các hợp chất bay hơi (tinh dầu tỏi)

3.3.1. Tính chất hoá lý của tinh dầu tỏi

Tinh dầu tỏi là các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, có mùi đặc trưng của tỏi. Tinh dầu tỏi ở điều kiện thường là một chất lỏng có màu vàng nhạt, vàng hơi xanh đến vàng xanh tùy thuộc vào phương pháp khai thác, tinh chế. Sản phẩm này có vị cay, nóng, có mùi thơm đặc trưng của tỏi, nhưng lại không có mùi hôi của tỏi thô.

Để khai thác tinh dầu tỏi từ củ tỏi người ta thường sử dụng phương pháp chưng cất, lôi cuốn theo hơi nước, ngoài ra có thể sử dụng kết hợp chưng cất với trích ly. Chỉ số hoá lý của tinh dầu phụ thuộc vào nguồn gốc, phương pháp xử lý nguyên liệu, kỹ thuật tinh chế. Tinh dầu tỏi được khai thác từ các nguồn khác nhau theo các phương pháp xử lý nguyên liệu khác nhau thì chỉ số hoá lý của tinh dầu cũng khác nhau, điều này được thể hiện ở bảng 1.26.

Bảng 1.26: Chỉ số hoá lý của tinh dầu tỏi thu được bằng phương pháp chưng cất [8]

Mẫu	Tỷ trọng, d_{15}^{15}	Chỉ số khúc xạ, n_D^{20}	Màu sắc
pH = 7, không lên men	1,1037	1,5813	Vàng tươi
pH = 10, không lên men	1,0277	1,5435	Vàng nhạt
pH = 8, không lên men	1,0478	1,5685	Vàng nhạt, hơi xanh
pH = 8, lên men tự nhiên	1,0521	1,5685	Vàng nhạt, hơi xanh
pH= 5, lên men tự nhiên	1,1290	1,5840	Vàng đậm

Bảng 1.27: Các chỉ số hoá lý của tinh dầu tỏi thu được bằng phương pháp chưng cất kết hợp với phương pháp trích ly [77]

$d_{20}^{20}(\text{g}/\text{cm}^3)$	n_D^{20}	$\mu(20^\circ\text{C})(\text{cSt})$
1,092	1,5795	1,73

Tinh dầu tỏi có độ nhớt không cao, dễ dàng bị cuốn theo hơi nước, tan ít trong nước, nó gồm cả phần tinh dầu nặng và tinh dầu nhẹ nên ở trong nước thì tồn tại ở dạng lơ lửng, tan tốt trong pentan, dietyl ete, etyl axetat, CO_2 lỏng [9].

3.3.2. Thành phần hoá học của tinh dầu tỏi

Thành phần hoá học của tinh dầu tỏi cụ thể hơn là hàm lượng các chất hữu cơ chứa Sunphua dễ bay hơi, được nghiên cứu tỷ mỉ và chính xác bởi nhiều công trình khoa học trên thế giới. Các công trình nghiên cứu đều thống nhất với nhau về số lượng các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi chứa Sunphua và một số chất khác có mặt trong tinh dầu tỏi nhưng lại chưa có sự thống nhất với nhau về hàm lượng của chúng. Nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau về hàm lượng của chúng là do các công trình nghiên cứu dựa trên nguồn nguyên liệu khác nhau, phương pháp phân tích khác nhau, độ ẩm nguyên liệu khác nhau...

Ngoài các thành phần cơ bản trong bảng trên trong tinh dầu tỏi còn chứa methylthiiran, 1-methylthio-1propendecan, dimethyldisunphit, methyl 1-propenyl-disunphit, 2,4-imidazolidindion, dimethyltrisunphit, 2-propenyldisunphit, 1,3,5,7-xiclooctatetran, methyl 2-propyltrisunphit, vinylidithiin, ajoen, alixin, dialylpentasunphit, dialylheptasunphit...[8, 58, 60, 129].

Để đánh giá chất lượng của tinh dầu tỏi và nhựa dầu tỏi cũng như các sản phẩm khác ngoài việc dựa vào thông số hoá lý của nó, người ta còn dựa vào hàm lượng Alixin có mặt trong sản phẩm. Tuy nhiên, như đã nói ở phần trên Alixin không có mặt ngay trong củ tỏi mà nó tồn tại dưới dạng tiền chất là: S-allyl-L-xysteinsunphoxit gọi là Alliin. Khi các tế bào của củ tỏi bị phá vỡ do quá trình xay nghiền...thì Alliin sẽ tiếp xúc trực tiếp với alinaza có trong củ tỏi, enzym này phân cắt Alliin thành Alixin [144]. Sự chuyển hoá alliin thành alixin nhờ enzym alinaza rất nhanh bởi trong các tép tỏi hàm lượng alliin và alinaza xấp xỉ bằng nhau. Điều đó giải thích tại sao alliin lại chuyển hoá thành các thiosunphit quá nhanh khi tỏi được ép ra. Tính bền của enzym alinaza cũng rất đáng chú ý, bởi bột tỏi được cất giữ đến 5 năm mà mất đi không nhiều khả năng tạo ra alixin [60].

Alliin là một chất dễ dàng hoà tan trong nước, riêng một mình alliin thì nó không có tính kháng khuẩn [60]. Nó cũng dễ dàng bị nhiệt phân ở 120-180°C, trong 1 giờ tạo ra hơn 40 hợp chất sunphua khác nhau như : dialylsunphit, dialyldisunphit, allyl alcohol, 1,4-dithiepan... Thành phần sản phẩm tỏi ngâm dầu và cất hơi nước thể hiện ở bảng 1.28.

Bảng 1.28: Thành phần các sản phẩm tỏi ngâm dầu và cất hơi nước điển hình trong trên thị trường thế giới [60].

Hợp chất	Sản phẩm cất hơi nước, %	Sản phẩm ngâm dầu, %
Diallylmonosunphit	2,0	-
Diallyldisunphit	25,8	3,9
Diallyltrisunphit	18,4	7,5
Dialyltetrasunphit	8,1	-
Dialylpentansunphit	2,1	-
dialylhexasunphit	0,4	-
Alylmethylmonosunphit	0,9	-
Alylmethylidisunphit	12,5	-
Alylmethyltrisunphit	15,2	6,7
Alylmethyltetrasunphit	6,0	-
Alylmethylpentasunphit	1,7	-
Alylmethylhexasunphit	0,3	-
Dimethylmonosunphit	-	-
Dimethylidisunphit	1,3	-
Dimethyltrisunphit	3,3	-
Dimethyltetrasunphit	1,3	-
Dimethylpentasunphit	0,4	-
Dimethylhexasunphit	0,1	-
Alyl-1-propenyldisunphit	0,5	-
Alyl-1-propenyltrisunphit	0,3	-
2-Vinyl-4H-1,3dithiin	-	50,4
3-Vinyl-4H-1,2dithiin	-	19,4
E-ajoen	-	7,9
Z-ajoen	-	4,2

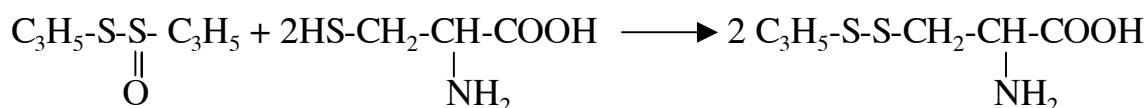
Alixin là một chất dầu không màu, hoà tan tốt trong cồn, benzen, etylaxetat, dầu béo, tan ít trong nước... Alixin có tính kháng khuẩn mạnh có khả năng chống oxy hoá, có tính kích thích da, có mùi vị giống như tỏi, nó dễ dàng bị phân huỷ bởi nhiệt độ tạo ra dialyldisunphit, dialyltrisunphit và các hợp chất có chứa sunphua khác nhau. Tính

bền của alixin trong các dung môi, các điều kiện khác nhau thì khác nhau và được thể hiện ở bảng 1.29.

Bảng 1.29: Tính bền của alixin trong các dung môi khác nhau [60].

Dung môi	Nhiệt độ (°C)	Chu kỳ bán rã
Nước (0,1-2mg/ml)	23	30-40 ngày
Nước	-20	Giảm 30% trong 1năm
Nước	-70	Không giảm trong 2năm
Citric 1mM	23	60 ngày
Methanol	23	48 giờ
Chloroform	23	48 giờ
Ethanol	23	24 giờ
Acetonitrile	23	24 giờ
Diethylether	23	3 giờ
Hexan	23	2 giờ

Từ bảng trên ta thấy, mặc dù alixin kém hoà tan hơn trong nước so với các dung môi khác, song độ bền của nó lại tăng cùng tính phân cực của dung môi. Người ta cho rằng tính bền của alixin trong nước là do kiểu liên kết hydro của nước với nguyên tử oxy của nó, làm giảm tốc độ phản ứng diễn ra, hoặc do một phản ứng đơn phân tử, hoặc bởi một phản ứng 2 phân tử. Các rượu cũng tác động nhất định lên liên kết hydro để gây ra ít nhiều tính bền. Alixin dễ dàng mất bị oxy và do đó mất tính kháng sinh. Vì vậy, người ta cho rằng tác dụng kháng sinh của alixin là nguyên tử oxy có trong phân tử tạo ra. Alixin dễ dàng kết hợp với một axit amin có gốc -SH là xystein, mà gốc -SH được coi là nguyên nhân kích thích sự sinh sản vi sinh vật và tế bào. Do đó alixin ức chế sự sinh sản của các vi sinh vật bằng cách phá hoại gốc -SH của xystein [52]. phương trình phản ứng như sau:



3.4. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu tỏi

3.4.1. Tình hình nghiên cứu sản xuất nhựa dầu Tỏi trên thế giới

Tỏi được trồng khắp nơi trên thế giới và được trồng nhiều ở các nước như : Trung Quốc, Hàn Quốc, Mỹ, Ý, Mexico, Ai cập, Vùng Bankang. Trung Quốc không chỉ là nước dùng nhiều tỏi mà còn là nước sản xuất tỏi với sản lượng rất lớn. Hàng năm Trung Quốc sản xuất trung bình 4,29 - 4,355 triệu tấn, trong đó xuất khẩu 3,055 triệu tấn chiếm 47% mậu dịch toàn thế giới và chủ yếu xuất sang Mỹ, châu Âu. Đứng thứ hai là Hàn Quốc, thứ ba là Ấn Độ và thứ tư là Mỹ với sản lượng 0,195 triệu tấn. Tuy nhiên, nước tiêu thụ tỏi lớn nhất hiện nay là Mỹ với nhu cầu ngày càng tăng. Ở Mỹ, vùng quanh Gilroy California được coi là trung tâm tỏi của toàn thế giới chiếm 90% sản lượng tỏi của Mỹ [60].

Bảng 1.30: Tiêu thụ, sản xuất và nhập khẩu tỏi vào Mỹ [60]

Năm	1991	1992	1993	1994
Tổng lượng tiêu thụ tỏi ở Mỹ (triệu pound)	334	328	345	438
% sản xuất ở mỹ	87,0	88,4	87,6	77,9
% Từ trung quốc	1,8	1,1	2,7	14,5
% Từ Mexico	6,2	6,9	7,3	6,1
% Từ argentina	2,4	1,6	1,5	1,3
% Từ chile	0,8	0,6	0,7	0,4
% Từ Đài loan	1,4	0,9	0,3	0,2
% Từ các nước khác	0,4	0,5	0,1	01

Qua bảng trên ta thấy, lượng tỏi tiêu thụ ở Mỹ qua các năm có sự thăng trầm, năm 1991 là 334 triệu pound đến năm 1992 giảm xuống 328 triệu pound, nhưng đến năm 1993 lại tăng lên 345 triệu pound và năm 1994 đạt 438 triệu pound.

Hiện nay thị trường thế giới có rất nhiều thương hiệu sản phẩm chế biến từ tỏi với các công dụng khác nhau. Trong đó, bột tỏi là sản phẩm có chất lượng rất tốt, chúng đơn giản chỉ là các tép tỏi đã khử nước sấy khô trong lò ở 50-60°C và phun mù. Cắt nhỏ trước khi sấy là cần thiết để tiết kiệm thời gian sấy, song sự chuyển hoá alliin và xystein sunphit khác thành alixin và các thiosunphit khác luôn xảy ra khi các tép tỏi

được cắt ra, không được làm đông lạnh, đó là do sự giải phóng alliinaza. Như vậy các vụn tỏi càng lớn càng tốt trước khi được làm khô, ngoài ra càng giảm nhiều alliin bị mất đi khi thái tép tỏi thì mùi của nó về sau càng nhiều, mùi tỏi là sự chuyển hoá tự phát các thiosunphít thành các dialyl, triallyl sunphít, mà cả hai thứ này đều có mùi nặng hơn nhiều so với bản thân alixin. Mặc dù các sunphít đều dễ bay hơi và phần lớn biến vào không khí trong quá trình làm khô, song vẫn còn những lượng đáng kể lưu lại trong bột [60]. Điều đáng quan tâm là khi sấy khô tỏi thái nhỏ dưới tác dụng của nhiệt độ trong lò đã ít nhiều gây ảnh hưởng tới hoạt tính alliinaza và các thành phần quan trọng trong tỏi. Điều này được thể hiện ở bảng 1.31.

Bảng 1.31: Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy khô lên thành phần và hoạt tính alliinaza của các tép tỏi [60]

Chế độ sấy tỏi thái nhỏ trong 24h	0°C	50°C	60°C	70°C
Hoạt tính alliinaza (tính theo giây)	<10	<10	<10	<10
Hoạt tính alliinaza (đặc hiệu Methyl tính theo giây)	45	45	52	75
Thất thoát (% giá trị ở 0°C)				
Alliin (8,9mg/g trọng lượng tươi)	–	5	15	20
Methiin (1,2)	–	<2	<2	<2
Isoalliin(0,3)		19	58	76
γ-Glu-S-1-propenylxystein (4,4)	–	<2	<2	<2
γ-Glu-S-alylxystein (4,3)	–	<2	<2	<2
γ-Glu-S-methylxystein (0,3)	–	<2	<2	<2

Qua bảng ta thấy hoạt tính của alliinaza không ảnh hưởng nhiều ngay cả khi sấy ở nhiệt độ cao 70°C, nhưng hoạt tính của alilinaza đặc hiệu methyl có ảnh hưởng nhẹ, các xystein sunphít, trừ methiin bị ảnh hưởng do nhiệt độ cao của lò sấy, ở mức độ vừa phải là alliin và mức lớn hơn nhiều là Isoalliin. Tuy nhiên, hàm lượng isoalliin nhỏ nên cũng không nghiêm trọng. Các γ-xystein không bị ảnh hưởng khi sấy ở các nhiệt độ này [60]. Một số tác giả đã tách được alliinase từ củ tỏi và kết tinh chúng [135].

Tuy nhiên, các sản phẩm này lại không được sử dụng trong ngành y dược, hơn nữa, cũng có bất lợi khi sử dụng cho các sản phẩm thực phẩm... Vì vậy, hiện nay nhựa dầu tỏi vẫn được coi là sản phẩm có ưu điểm nhất. Trên thị trường thương mại có các sản phẩm từ tỏi được thể hiện trong bảng 1.32.

Bảng 1.32: Các sản phẩm thương mại và công dụng [60]

Sản phẩm	Đặc điểm	Công dụng
Nước ép tỏi	Dịch nhót	Dược phẩm và gia vị
Tinh dầu tỏi	Lỏng, nặng mùi	Dược phẩm và gia vị
Bột tỏi khô	Bột, viên	thực phẩm, dược phẩm
Nhựa dầu dạng lỏng	Dạng nước, rượu	Gia vị
Nhựa dầu dạng khô	Bột	Dược phẩm, thực phẩm
Dầu ngâm	Dung dịch dầu	Dược phẩm
Nhựa dầu để lâu	Lỏng hoặc bột	Dược phẩm
Tỏi ép dập	Nước sốt	Thực phẩm

Do lợi ích về kinh tế và sự tiện lợi trong sử dụng do sản phẩm nhựa dầu mang lại, nên trong những năm gần đây đã có rất nhiều công trình khoa học nghiên cứu nhằm mục đích tăng chất lượng sản phẩm và sản lượng tỏi, tăng chất lượng và hiệu suất tách nhựa dầu tỏi, tinh dầu tỏi. Để có thể nhận nó ở dạng sản phẩm công nghiệp người ta đã tiến hành nhiều nghiên cứu tách chiết nhựa dầu bằng các dung môi khác nhau.

Để nhận nhựa dầu tỏi một số tác giả đã đi vào nghiên cứu chế độ bảo quản nguyên liệu tỏi sau thu hoạch, chế độ sấy tỏi, quy trình công nghệ trích ly bằng dung môi hữu cơ và bằng CO₂ trạng thái siêu tới hạn. Ngoài ra còn nghiên cứu về thành phần của tỏi và ứng dụng các sản phẩm của tỏi trong công nghệ chế biến thực phẩm và trong công nghệ dược để làm thuốc chữa bệnh.

3.4.1.1. Nghiên cứu chế độ bảo quản nguyên liệu tỏi sau thu hoạch:

Đối với tỏi cắt và bảo quản ở nhiệt độ thường, khối lượng giảm nhiều. Sự giảm khối lượng rõ rệt đến 82 ngày và sau đó dừng lại. Sự hư hỏng và mọc mầm khi bảo quản lạnh thấp hơn bảo quản ở nhiệt độ thường. Việc xử lý bằng cách cắt thân tỏi làm giảm sự nảy mầm của củ tỏi. Các đốm màu nâu có xu hướng giảm ở tỏi cắt thân và bảo quản lạnh [150].

Điều kiện tối ưu và các loại bao bì bảo quản tỏi dưới các chế độ khác nhau như bảo quản ở điều kiện không khí bình thường, ở điều kiện áp suất thay đổi. Trọng lượng của tỏi sẽ hao hụt nhiều khi chứa vào túi lưới và nhiệt độ thấp, tuy nhiên khi tỏi được bao gói bằng màng và đặt ở chế độ bảo quản (O₂: 3%, CO₂: 8%) trọng lượng sẽ giảm nhanh ở nhiệt độ thấp, sự hư hỏng và mọc mầm giảm khi bảo quản ở (O₂: 3%, CO₂

:8%) và túi polypropylen (PP) so với cách bảo quản khác. Hàm lượng axit piruvic cao nhất khi tỏi bảo quản bằng màng. Sau 9 tháng bảo quản màu của củ tỏi bị giảm so với bảo quản không màng [49].

3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ sấy:

Sấy tỏi có thể để nguyên tép tỏi, không thái lát và sấy ở nhiệt độ 40 – 70°C, có thể sấy bằng lò vi sóng để nhận được tỏi khô có chất lượng cao [133]. Ngoài ra, còn có phương pháp sấy siêu âm kết hợp sấy đối lưu [132]. Tỏi sấy khô thì hoạt tính của pectinesteraza bị giảm vì các sản phẩm sấy khô làm cho pectin bị gel hoá [30].

3.4.1.3. Công nghệ khai thác tinh dầu và nhựa dầu tỏi

Một số nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng bảo quản, thời gian bảo quản tỏi và nhựa dầu tỏi như bảo quản tỏi bằng axit hữu cơ, hay xử lý tỏi dưới áp suất thủy tĩnh cao. Bảo quản trong điều kiện có chiếu xạ và không chiếu xạ cho thấy khi chiếu xạ với mức độ 0 – 0,05 kGy thì lượng dialyl disunphit cùng với mùi thơm của tỏi suy giảm rất ít sau bảo quản. Còn nhựa dầu tỏi thường được bảo quản, trong axit, metanol, etanol,... Khi nghiên cứu về sự biến thiên các chất trong nhựa dầu tỏi trong metanol thì người ta nhận thấy như sau (Bảng 1.33) [87, 107].

Bảng 1.33: Những thay đổi về thành phần trong thời gian lưu giữ nhựa dầu tỏi trong Metanol 20% [87].

Hợp chất	Thời gian lưu giữ (ngày)						Sản phẩm chiết thương mại để lâu
	1	5	30	90	360	720	
	mg/g chất chiết khô						
Alixin	8,3	7,9	4,1	0,43	0	0	0
Alyl metyl thiosunfinat	2,1	1,9	1,3	0,35	0	0	0
Aliin	5,0	4,7	3,2	2,8	2,9	2,7	0,23±0,13
Xycloalin	3,5	3,6	3,6	3,5	4,0	3,6	0,34±0,08
γ-Glutamyl– S-alyxystein	12,7	11,7	5,8	1,10	0	0	0,25±0,12
γ- Glutamyl– S-1-propenylxystein	15,9	13,2	3,4	0,5	0	0	0,09±0,07
S-alylxystein	0,2	0,9	0,5,9	7,2	7,1	7,2	0,62±0,07

S-1-propenylxystein	0,5	1,4	6,7	8,1	6,5	4,4	0,37±0,04
S-Alylmercaptoxystein	0,01	0,16	0,64	1,2	1,7	1,9	0,14±0,03
Xystein	0,07	0,18	0,47	0,83	0,94	1,2	0,01±0,01
Tổng các chất sulfur	48,3	45,6	34,1	26	23,1	21,0	2,14
Axit Glutamic	1,1	3,2	9,7	14,2	15,8	16,2	1,02±0,2
Arginin	25	26	27	28	30	33	2,2±1,1
Tổng các axit amin thông thường	39	45	54	58	66	70	6,4

Các kết quả từ bảng trên gần giống như kết quả khi ủ nhựa dẫu trong nước điều đó cho thấy có lẽ rượu không có một tác dụng nào ngoài việc ức chế sự sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn. Hàm lượng alixin và các thiosunfinat khác gần như biến mất hoàn toàn sau 90 ngày khi được chuyển hoá thành dialyl và alyl metyl tri-, di- và tetrasunfit. Một điều đặc biệt là các lượng lớn alixin lại cũng thấy có trong nhựa dẫu. Đây là kết quả của sự khuyếch tán nhanh alixin (hoàn tất trong một ngày) từ các miếng tỏi vào môi trường và ít khuyếch tán enzym alliinase hơn [87].

Qua các công trình nghiên cứu người ta nhận thấy tùy vào loại dung môi dùng để trích ly mà thành phần, tỉ lệ, độ bền của các chất chính trong nhựa dẫu là có sự khác nhau. Do đó tùy thuộc vào mục đích sử dụng mà người ta chọn các loại dung môi khác nhau cho thích hợp. Khi chiết xuất các thiosunfit của tỏi ép dập với ete, sau đó cho ete bốc hơi người ta đã thu được một loại nhựa dẫu có thành phần tương tự như tỏi ngâm dẫu, gồm chủ yếu các vinylthiin, ajoen và các alyl di – tri và trisunfit. Sản phẩm này thường được pha loãng với glycerin hoặc dầu thực vật tuy nhiên nó cũng có thể được sử dụng ở dạng viên nang. Việc phân tích các viên nang dùng trong nghiên cứu của Bordia cho thấy hàm lượng của vinylthiin là 5,7 mg/g, ajoen 1,1 mg/g alyl di – tri và trisunfit 1,4 mg/g, tổng cộng là 8,1 mg/g khá cao so với các dầu trong tỏi [77]. Khi trích ly tỏi bằng hệ dung môi 80% metanol + 20% H₂O sau đó loại dung môi và thêm vào 8% glycerin ta thu được nhựa dẫu dạng sệt có màu nâu, mùi vị đặc trưng của tỏi với một số đặc tính được mô tả trong bảng 1.34 [77].

Để khai thác tinh dầu tỏi từ tỏi đã sấy khô, một số tác giả đã bổ sung thêm nước với tỷ lệ 1 : 2 và trộn đều để trong 1,5h cho hiệu suất thu nhận tinh dầu cao hơn.

Bảng 1.34. Một số đặc tính của nhựa dầu trích ly bằng dung môi metanol [77]

Độ hoà tan trong nước	≥70%
Độ hoà tan trong rượu	≥60% (50%v/v)
Độ tro	≥3%
Hàm lượng kim loại nặng	≤30ppm
Hàm lượng tinh dầu	≥ 1%
Hàm lượng Glycerin	≤ 8%

Khi trích ly tỏi tươi với etanol hoặc nước, để giảm màu nâu của dịch chiết có thể bổ sung thêm 0,1% axit xitric, axit ascorbic hoặc xystein hoặc có thể sử dụng đồng thời cả hai axit [47].

Trong quá trình trích ly tỏi bằng cồn 50% và xử lý nhiệt ở 40, 60, 80, 100, 120°C trong thời gian 10 phút, dịch chiết được bảo quản ở 4, 25 và 50°C trong 30 ngày, hàm lượng thiosunphinat tổng giảm. Vì vậy, tỏi chỉ nên xử lý nhiệt ≤ 60°C và sau khi chiết dịch tỏi cần bảo quản lạnh [122].

Để tăng hiệu suất trích ly tỏi, một số tác giả đã sử dụng các loại enzym thủy phân như: cellulast 1,5 L, extrazym và viscozym của hãng Novo Đan Mạch, pH của các enzym này là 2,5 – 5,5 hoặc thêm với muối vô cơ, natrioxalat, axit hữu cơ (axit axetic, xitric, lactic, phosphoric, tataric, oxalic) [82].

3.4.2. Tình hình nghiên cứu sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu tỏi ở Việt Nam

Nước ta nằm trong vùng khí hậu nhiệt đới, nhiệt độ trung bình năm từ 17-29°C, lượng mưa 150-2000mm, độ ẩm cao nên rất thích hợp cho việc trồng tỏi. Tỏi là cây chịu được lạnh, ẩm, ưa ánh sáng nhẹ, thời gian sinh trưởng từ 120-150 ngày do đó rất thích hợp với cây vụ đông ở nước ta. Năng suất tỏi khô trung bình ở Việt Nam là 3,5- 4 tấn/ha. Còn nếu thâm canh cao, giống tốt có thể đạt 7-8 tấn/ha [1, 4, 5].

Tỏi được trồng chủ yếu ở Quảng Ngãi, Hải Dương. Trong nước tỏi được tiêu thụ ở dạng nguyên củ khô và dùng làm gia vị là chính, còn về xuất khẩu ở dạng nguyên củ hay dạng tỏi thái lát khô.

Tỏi đã được nghiên cứu để chữa bệnh, như tác dụng của tỏi trong công nghệ dogarlic (điều hoà huyết áp, tăng cường hệ miễn dịch...), các bài thuốc của tỏi trong

thuốc Bắc, thuốc Nam [6, 13] và một vài công trình nghiên cứu phương pháp tách chiết và xác định cấu trúc alixin từ tỏi bằng dung môi etylaxetat... của Phạm Thanh Trang, Nguyễn Minh Đức, Vũ Khánh. Bên cạnh đó cũng có một số công trình nghiên cứu về tinh dầu tỏi như nghiên cứu về ảnh hưởng của một số biện pháp xử lý nguyên liệu đến hiệu suất chưng cất tinh dầu tỏi [8], nghiên cứu sản xuất paste ớt, paste tỏi [14]. Chưa có tác giả nào công bố về công nghệ khai thác nhựa dầu tỏi.

Bảng 1.35: Lượng củ tỏi khô xuất khẩu ở một số địa phương [5]

Địa phương	Lượng tỏi củ xuất khẩu qua các năm (tấn)						
	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993
Hà Bắc	691,82	759,59	1615,07	-	-	-	-
Hải Hưng	2487,54	1640,33	2794,47	-	-	-	-
Hà Nội	-	5,54	162,50	-	-	-	-
Hà Sơn Bình	-	30,62	32,26	-	-	-	-
Hải Phòng	-	-	17,0	-	-	-	-
Tổng số	3179,36	2411,94	4620,54	2491,32	13,209	Không	100

3.5. Những ứng dụng của tỏi và nhựa dầu tỏi

3.5.1. Tác dụng đối với hệ tim và hệ tuần hoàn.

Tỏi có lợi cho sức khỏe con người đã được biết đến từ lâu. Tỏi có thể chống ung thư, chống bệnh tim mạch, các bệnh truyền nhiễm. Tỏi là nguồn giàu các hợp chất chứa lưu huỳnh, selenium và một trong những nguồn germanium hữu cơ (sau sâm, chè xanh). Tỏi và các chế phẩm của tỏi như: tỏi tươi, dịch tỏi, dịch tỏi đun nóng, dịch tỏi cô đặc và nhựa dầu tỏi đã được sử dụng làm thuốc bảo vệ sức khỏe [139]. Người ta đã nghiên cứu dịch trích ly tỏi trong việc chống oxy hoá bảo vệ sức khỏe vì trong dịch chiết tỏi chứa các hợp chất sunphua tan trong nước, các hợp chất sunphua tan trong chất béo và các Flavonoit, allixin, selenium.

Trong số những tác dụng của tỏi đã được biết tới qua năm tháng thì có lẽ những tác dụng lên hệ tim và hệ tuần hoàn là đáng chú ý nhất. Dùng tỏi một cách thích hợp thì có thể bảo vệ các mạch máu khỏi tác động bất lợi của các gốc tự do. Tác động tích cực lên các lipit máu, tăng mao mạch và giảm cao huyết áp, có nghĩa là ngăn chặn được xơ cứng động mạch. Tỏi là một vị thuốc cổ trong y học dân gian để trị các chứng bệnh rối loạn nhịp tim tại các nước Châu Á. Tác dụng chống xơ vữa động mạch là việc giảm

hiện tượng dính tiểu tụ cầu lại và hình thành các huyết khối được giảm đi đáng kể do những tác dụng của các thành tố của tỏi. Việc giảm các lipoprotein tuần hoàn trong máu dưới dạng LDL (tức là lipoprotein có mật độ thấp) và cholestrol diễn ra thông qua việc hình thành lipoprotein mật độ cao dạng HDL, chống vữa mạch máu làm mất đi LDL. Ngoài ra, tác dụng của tỏi lên các gốc tự do phải được coi là có liên quan đến mức giảm lipit máu và mức giảm đông cholestrol trong thành mạch. Sự lưu thông huyết mạch có thể gìn giữ được tốt bằng cách ăn tỏi sống hoặc uống thuốc tỏi theo những liều lượng thích hợp. Người ta nói rằng, tỏi làm khoẻ tim và giúp cho người ta được khoẻ mạnh [2, 6].

Ảnh hưởng của diallyl sulphit (DAS) và diallyl disulphit (DADS) trong tỏi lên aflatoxin B₁ (chất sản sinh ra DNA có hại cho bệnh viêm gan tiền phát) cũng được nghiên cứu [137]. Kết quả nghiên cứu cho thấy dùng 0,5 – 2mM DAS và 0,5 – 1mM DADS làm tăng chức năng gan.

Nghiên cứu về sử dụng tỏi đối với các bệnh nhân tim mạch với một số chất có trong tỏi như khoáng, vitamin C, axit hữu cơ, các hợp chất chứa sunphua và không sunphua trong tỏi có hoạt tính sinh học. Ảnh hưởng của chất serum trong tỏi lên lipit và lipoprotein, ảnh hưởng của tỏi lên sự chống oxy hoá và oxy hoá lipit và lipoprotein..., làm giảm áp suất máu và đàn hồi của mạch máu [54].

3.5.2. Tác dụng chống ung thư.

Thời xa xưa, tỏi đã được dùng để chữa bệnh ung thư dạ dày, ung thư tử cung. kể từ đó, nhiều ghi nhận, kể cả các công trình nghiên cứu dịch tễ học quan trọng đã xuất hiện trong sách báo khoa học và khẳng định rằng tỏi có tác dụng đáng kể chống lại nhiều dạng ung thư khác nhau [53, 58, 88].

Qua nghiên cứu người ta thấy chất alixin, diallylsunphit, diallydisunphit...có trong tỏi đã mang lại cho nó tác dụng phòng chống bệnh ung thư. Việc giảm đáng kể tỷ lệ mắc ung thư dạ dày ở Trung Quốc, nhất là ở những nơi người ta ăn nhiều tỏi tươi có alixin, có liên quan đến tác dụng kháng sinh của tỏi. Các thiosunphit của nó gây giảm nitrate trong dạ dày và do đó giảm lượng nitrosamine gây ung thư được tạo ra. Do đó alixin có vai trò quan trọng trong dự phòng ung thư dạ dày.

Tác dụng chống khối u của ajoen, một chất chính chứa lưu huỳnh trong sản phẩm dầu tỏi đã được nghiên cứu. Thử nghiệm lên da chuột điều trị với ajoen với liều lượng 50, 100 và 250 µg, kết quả cho biết ở liều 250µg ajoen chỉ có 4,9% số con bị

khối u sau 18 tuần điều trị. Điều đó cho thấy rằng khả năng ức chế của ajoen lên khối u da chuột có hiệu quả [98]. Ung thư dạ dày có thể chữa được khi tiêu thụ tỏi tươi, tỏi nấu hoặc cả hai loại [53].

Hoạt tính chống ung thư của hỗn hợp tỏi trích ly với vitamin C lên tế bào ung thư người đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng thêm vitamin C vào dịch tỏi trích ly có hoạt tính chống ung thư invitro và hoạt tính chống khối u in vivo [72].

3.5.3. Tác dụng kháng vi sinh vật

Những tác dụng khác nhau của tỏi lên vi khuẩn, nấm, các loài nguyên sinh động vật và virus đã được thể hiện trong ống nghiệm cũng như trong cơ thể. Hoạt tính kháng sinh chủ yếu là do alixin. Hoạt tính kháng sinh của alixin rất mạnh, ngay cả ở độ pha loãng 1:5000 đến 1:12500, nó cũng hoàn toàn ức chế được nhiều loại vi khuẩn khác nhau: Gram(-) và gram(+). Hoạt tính kháng sinh của 1mg alixin tương đương với 15IU penicilin (xấp xỉ 1% hoạt tính của penicilin). Ngoài ra có rất nhiều chất khác trong nhựa dầu tỏi cũng có tính kháng sinh như: Ajoen, dialyldisunphít, dialyltrisunphít, dialyl sunphít...Hoạt chất tính kháng sinh của tỏi được thể hiện ở bảng 1.36.

Bảng 1.36. Hoạt tính kháng khuẩn của các hợp chất sulphua và dầu tỏi [58]

Hợp chất	Nồng độ ức chế (µg/ml)	
	<i>Staphylococcus Aureus</i>	<i>E.coli</i>
Alixin	27	27
Ajoen(E/Z)	55	150
Dialyl tetrasunphít	130	1000
Dialyl trisunphít	250	1900
Dialyl disunphít	900	1900
Dialyl sunphít	>2500	>2500
Alyl mercaptostein	>4000	>4000
S-Alylxystein	>4000	>4000
S-Alyl mercaoto xystein	2000	>4000
Dầu tỏi(cất hơi nước)	80	2000
Dầu tỏi(ủ ete)	300	300

Dịch tỏi đã được nhiều tác giả nghiên cứu và khẳng định tính chất chống vi sinh vật của các thiosulphinat tách ra từ tỏi [148, 149]. Các sulphinat có tính chất chống vi sinh vật khác nhau như: allyl > methyl > propenyl.

Dịch chiết tỏi ngăn ngừa aflatoxin sinh ra độc tố [20]. Vai trò của dịch chiết tỏi

đối với độc tố từ aflatoxin đã được thử nghiệm trên chuột nhất qua kiểm tra các mẫu máu của chuột sau 15 ngày cho ăn thức ăn có aflatoxin và thức ăn có aflatoxin có bổ sung dịch chiết tỏi.

Tỏi được dùng để bảo quản thịt lợn lên men một món ăn của Thái Lan. So sánh với việc sử dụng Nitrate 500ppm, Nitrit 125ppm và tỏi tươi 5% thấy rằng trong sản phẩm nitrat ức chế *Salmonella anatum* ít hơn tỏi và nitrit [21].

Cơ chế của việc kìm hãm hoạt động của allyl isothiocyanat là sự phá vỡ cấu trúc màng là nguyên nhân gây chết vi khuẩn *Escherichia Coli* [69, 117]. Tương tự, dịch trích ly tỏi cũng ngăn cản sự phát triển của *Helicobacter pylori* [37]. Tỏi được trích ly với 4 loại dung môi khác nhau đó là: nước, axeton, etanol, hexan. Dịch trích ly cho hoạt tính kháng khuẩn cao nhất được xác định khi dùng etanol và axeton làm dung môi trích ly.

Khả năng kháng vi sinh vật của dầu tỏi đối với vi khuẩn đường ruột. So sánh giữa khả năng kháng vi sinh vật của dầu tỏi với bột tỏi thấy rằng đối với *Enterobacter aerogenes*, thời gian và liều lượng dựa vào hàm lượng thiosulphinate, bột tỏi có hoạt lực cao hơn dầu tỏi với nhiều loại vi khuẩn, mặc dù một vài thuộc tính của dầu tỏi đã được xác định là khả năng chữa bệnh lớn hơn bột tỏi [128].

Hoạt tính kháng *H.pylori* của dầu tỏi, bột tỏi và các hợp chất sulphit trong dầu tỏi và allixin đã được xác định [116]. Nồng độ kháng khuẩn tối thiểu của dầu tỏi là 16 - 32µg/ml và nồng độ kháng khuẩn tối thiểu của bột tỏi là 250 – 500 µg/ml, còn của allixin là 4,0µg/ml.

Dịch chiết tỏi ngăn chặn sự phát triển của *Salmonella Typhymurium*, *E.Coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Mycotoxigenic Aspergillus*, *Condida albicans* [69]. Allixin và allyl isothiocyanate và các chất chứa sunphua đều ức chế sự phát triển của vi khuẩn gram (-) và vi khuẩn gram(+).

Ngoài những tác dụng trên tỏi còn có rất nhiều tác dụng khác như: chống oxy hoá, tác dụng điều biến miễn dịch, tác dụng kháng viêm, tác dụng giảm đường huyết, tăng cường hấp thụ Thiamin, tác dụng đối với những rối loạn chuyển hoá [76].

3.5.4. Sử dụng trong chế biến thực phẩm.

Tỏi là loại gia vị được sử dụng phổ biến trong thực phẩm hàng ngày. Nó có vị cay nóng, hương thơm phù hợp với nhiều món ăn, có thể dùng làm gia vị: pha nước chấm, xào rau...hay làm thực phẩm như tỏi dầm giấm, tỏi muối ớt. Hiện nay tỏi không

chỉ được ứng dụng rộng rãi trong các món ăn thường nhật, mà nó còn được ứng dụng trong ngành công nghệ thực phẩm, đặc biệt là sản phẩm nhựa dầu tỏi, có rất nhiều ưu điểm để thay thế các loại sản phẩm khác từ tỏi.

Tỏi dùng để chế biến thành các món ăn như: paste tỏi. Tỏi được nghiền và cho thêm 10% NaCl và axit xitric sau đó thanh trùng ở 70, 80, 90 °C trong 15 phút. Sản phẩm bền ở 25°C trong 6 tháng [22]. Ở Trung Quốc, sử dụng tỏi để bảo quản lạp xưởng, xúc xích. Khi sản xuất lạp xưởng thường sử dụng thêm các chất bảo quản như: nitrite (75 – 150ppm), 5% tỏi tươi, 1,5% bột tỏi (hoặc 0,06% tinh dầu tỏi) [140].

Để bảo quản dầu hạt cải, dầu oliu, dầu lạc [151] người ta cho thêm dịch chiết tỏi vào và bảo quản trong chai thủy tinh không màu và màu vàng ở $21\pm 1^{\circ}\text{C}$ và các mẫu không cho dịch tỏi. Trong thời gian bảo quản 7 tháng chỉ số peroxit được xác định hàng tháng và chỉ số Iot cũng được xác định từ lúc bắt đầu thí nghiệm đến cuối thời gian thí nghiệm. Thí nghiệm thấy rằng sự oxy hoá mạnh hơn ở chai thủy tinh không màu, còn đối với những chai màu vàng thì mẫu kiểm chứng và mẫu thí nghiệm không khác nhau nhiều. Kết quả chỉ ra rằng dịch trích ly tỏi có thể ngăn cản quá trình oxy hoá dầu ăn khi bảo quản.

Ảnh hưởng của tỏi khi bảo quản thịt thỏ khô: thịt thỏ khô thái lát được xử lý theo các cách sau: bao gói chân không (i), bao gói chân không có thêm tỏi (ii) và bao gói chân không có benzoat natri 0,1% (iii). Các mẫu trên được tàng trữ trong 45 ngày. Tổng số vi sinh vật trong thịt thỏ đã được đếm ở trường hợp (ii) là $3,3 \times 10^4$, trong khi ở trường hợp (i), vi sinh vật tăng rất nhanh và nhiều hơn (ii) ở ngày thứ 15 trong quá trình bảo quản và nhiều hơn (iii) ở 30 ngày. Sau 45 ngày bảo quản, chất lượng của thịt thỏ (ii) vẫn đảm bảo chất lượng, trong khi 2 trường hợp kia thịt bị sẫm màu, mùi không thơm và bở, điều này chứng tỏ rằng tỏi là chất bảo quản thịt thỏ khô rất tốt [100].

Tỏi còn được sử dụng để gia hương cho các sản phẩm của sữa như casein, phomat [34] hoặc các chất chứa lưu huỳnh của tỏi như methanethiol, propanethiol, 2-propenethiol cho vào thực phẩm, nấm ăn, rau.

IV. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU VỀ XỬ LÝ BÃ GỪNG, ỚT, TỎI

Sau khi chiết tách nhựa dầu bằng dung môi hữu cơ, bã của gừng, ớt, tỏi cần được nghiên cứu xử lý để có thể dùng làm cơ chất trong sản xuất một số sản phẩm khác đồng thời chống ô nhiễm môi trường. Trong bã gừng, ớt, tỏi có chứa nhiều xenlulo. Ngoài xenlulo, lignin là nguồn cơ chất đáng kể có trong tự nhiên và là thành phần cơ bản của bã thải khó phân giải từ nông nghiệp và công nghiệp thực phẩm. Lignin là chất có cấu hình không gian ba chiều không xác định, trọng lượng phân tử cũng như cấu trúc khó xác định. Tuy nhiên, đối tượng nghiên cứu lignin thường là dạng β -0-4 và dạng lignin tổng hợp DHP. Cho tới nay, trong số ít các vi sinh vật có khả năng phân giải lignin, đối tượng đầu tiên phải kể đến là nhóm nấm lớn Basidiomycetes (white rot fungi). Đây là nhóm vi sinh vật có khả năng phân giải lignin hiệu quả nhất trong tự nhiên [46, 51]. Sự phân giải lignin của nhóm nấm này có ý nghĩa lớn về sinh thái và đồng thời cũng là 1 hướng có ý nghĩa lớn trong công nghệ sinh học, công nghệ chế biến và xử lý chất thải môi trường. Nhóm nấm này có khả năng depolymer hoá và khoáng hoá lignin nhờ việc sản sinh ra hàng các enzym ngoại bào tham gia vào quá trình phân giải lignin như: laccase, ligninperoxidase, manganperoxidase. Các enzym này làm gãy các cấu trúc cao phân tử thành các phân tử nhỏ hơn, vừa làm cơ chất cho nuôi cấy nấm lớn, lại vừa khắc phục được tình trạng ô nhiễm môi trường [50]. Quá trình phân giải lignin làm giải phóng các chất được bảo vệ bởi lignin tránh tác dụng của các enzym khác, chẳng hạn xenlulo và hemixenlulo, là sự khởi đầu cho hàng loạt các phản ứng phân giải và chuyển hoá tiếp theo [93]. Chính vì vậy, các nghiên cứu hiệu quả về phân giải lignin đòi hỏi sự liên kết chặt chẽ giữa các nhà vi sinh vật học, sinh hoá học, hoá học và các thiết bị kèm theo.

Bã gừng, ớt, tỏi có nhược điểm là rất cay, tính axit lại cao, không thích hợp cho làm phân bón. Khi loại bỏ chúng ra ngoài môi trường gây tình trạng ô nhiễm không phải là nhỏ. Nhằm mục đích khắc phục tình trạng này chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu xử lý bã gừng để nuôi trồng nấm ăn và nấm dược liệu, vừa tránh tình trạng ô nhiễm môi trường vừa đạt hiệu quả kinh tế cao tiến tới đưa ra ứng dụng cho các hộ nông dân.

PHẦN II

NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

- *Nguyên liệu gừng:*

- Gừng trâu: được trồng ở Cát Bà, Hải Phòng.
- Gừng gié: được trồng ở các tỉnh Lạng Sơn, Hưng Yên.
- Gừng sè: được trồng ở các tỉnh phía Nam

- *Nguyên liệu ớt:*

- Ớt chỉ thiên (miền Trung)
- Ớt vàng (miền Nam)
- Ớt sừng trâu (miền Bắc)

- *Nguyên liệu tỏi:*

- Tỏi Hải Dương
- Tỏi Bắc Ninh

2.2. Hoá chất và các vật liệu khác

- Cồn etylic 95% loại dùng cho thực phẩm, sản phẩm của Công ty rượu Hà Nội
- Các dung môi và hoá chất khác là sản phẩm nhập khẩu của Trung Quốc, Australia, Malayxia..
- Các enzym được nhập từ Đan mạch, các chủng nấm mốc có nguồn gốc Nhật bản và Braxin, các tinh dầu và đơn hương được nhập từ Pháp, Đức...

Ngoài ra còn nhiều vật liệu và phụ liệu khác cần thiết cho công tác nghiên cứu các nội dung của Đề tài

2.3. Thiết bị và dụng cụ

- Hệ thống thiết bị trích ly và cô đặc của Viện CNTP chế tạo tại VN với công suất 15-20kg nguyên liệu/mẻ.
- Hệ thống thiết bị trích ly và bốc hơi màng mỏng chế tạo tại Trung quốc với công suất 50kg nguyên liệu/mẻ.

- Thiết bị cô quay chân không Buchi (Thụy sỹ) R220, dung tích bình cất 20L.
- Thiết bị cô quay chân không Buchi (Thụy sỹ) R143, dung tích bình cất 01L.
- Các thiết bị phụ trợ khác cho sản xuất thực nghiệm nhựa dầu như lò hơi, thiết bị sấy, thiết bị ly tâm, phân ly, máy xay.....
- Các thiết bị phân tích, các thiết bị trích ly, ly tâm lắng, thiết bị khuấy từ, thiết bị khuấy cơ.... cỡ phòng thí nghiệm và các dụng cụ thủy tinh.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Các phương pháp phân tích nguyên liệu

- Xác định hàm ẩm theo phương pháp chung cất với toluen và theo phương pháp Karl Fischer ISO 760-1978
- Xác định hàm lượng tinh dầu bằng thiết bị Clevender
- Xác định hàm lượng protein theo phương pháp Kendan
- Xác định hàm lượng tinh bột bằng phương pháp thủy phân bằng axit
- Xác định hàm lượng xenlulo theo phương pháp dùng HNO_3
- Xác định hàm lượng nhựa dầu:

Nguyên tắc xác định: Xác định hàm lượng tinh dầu bằng phương pháp chung cất sử dụng thiết bị Clevender. Sau đó, xác định các hợp chất nhựa (không bay hơi) bằng cách trích ly nguyên liệu khô đã đuối kiệt các thành phần bay hơi bằng loại dung môi thích hợp. Hàm lượng nhựa dầu chính là tổng số của phần tinh dầu và phần nhựa đã được xác định.

Cách tiến hành: Lấy 1000g nguyên liệu tươi, xay nhỏ, trộn đều rồi chia ra làm hai phần giống nhau. Phần thứ nhất (500g) được đem xác định hàm lượng tinh dầu theo phương pháp thường dùng. Phần thứ hai được đuối các thành phần dễ bay hơi trong tủ sấy chân không (nhiệt độ $<70\text{ }^{\circ}\text{C}$ - để không gây ra các biến đổi hoá học đối với thành phần nhựa dầu) cho đến khối lượng không đổi. Sau đó, các chất khô thu được được trích ly bằng cloroform (5x500ml). Dung dịch nhựa trong cloroform hợp lại và được đuối dung môi ở máy cô quay chân không cho đến khối lượng không đổi. Hàm lượng nhựa dầu được tính theo công thức:

$$O = \frac{m_E + m_R}{m (100 - W)} 100\%$$

Trong đó:

O: hàm lượng nhựa dầu trong nguyên liệu so với tổng lượng chất khô (%)

m_E : lượng tinh dầu thu được từ 500g nguyên liệu tươi, g

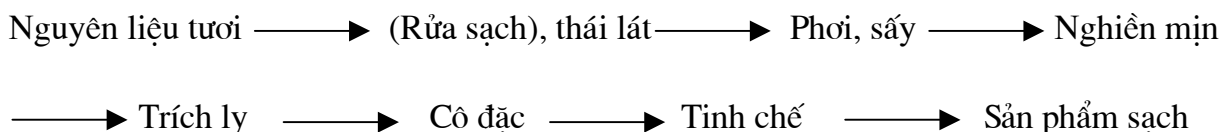
m_R : lượng nhựa thu được từ 500g nguyên liệu tươi, g

m: khối lượng nguyên liệu (500g)

W: Độ ẩm của nguyên liệu tươi, %

2.4.2. Phương pháp nghiên cứu công nghệ sản xuất nhựa dầu gừng, ớt, tỏi

Quá trình sản xuất nhựa dầu gừng, ớt, tỏi được tiến hành theo sơ đồ sau:



Sau khi đánh giá chất lượng nguyên liệu, chúng tôi lựa chọn được loại nguyên liệu thích hợp nhất cho mục đích khai thác nhựa dầu. Để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly, nguyên liệu cần được xử lý trước khi trích ly. Chúng tôi sẽ tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các chế độ xử lý nguyên liệu đến hiệu suất thu nhận cũng như chất lượng nhựa dầu. Các yếu tố được khảo sát bao gồm: Chế độ sấy nguyên liệu, độ mịn nguyên liệu và xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân.

Quá trình trích ly nhựa dầu gia vị chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố công nghệ, chúng tôi sẽ nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố chính tới quá trình trích ly. Các yếu tố đó bao gồm: loại dung môi trích ly, phương pháp trích ly, số lần trích ly, tỷ lệ nguyên liệu/dung môi, tốc độ khuấy trộn nguyên liệu, nhiệt độ trích ly, thời gian trích ly.

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của một yếu tố nhất định thì các thí nghiệm đều được tiến hành ở các điều kiện công nghệ như nhau trừ yếu tố công nghệ đang được khảo sát. Sau khi đã chọn được giá trị thích hợp của các yếu tố đã được nghiên cứu thì các giá trị đã lựa chọn được cố định trong các thí nghiệm tiếp theo để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố

còn lại. Việc lựa chọn các giá trị thích hợp của các yếu tố công nghệ dựa vào hiệu suất thu nhận nhựa dầu, chất lượng nhựa dầu và hiệu quả kinh tế.

Để đánh giá tương đối chính xác hiệu suất thu nhận nhựa dầu, các loại nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly đều được tinh chế theo cùng một phương pháp, hiệu suất trích ly được tính theo lượng nhựa dầu sạch sau tinh chế.

- *Tinh chế nhựa dầu gừng*: Cho 5g lượng chất hoà tan (nhựa dầu thô) thu được sau trích ly và 50ml nước muối NaCl có nồng độ 1M vào phễu chiết. Sau đó dùng 40ml dung môi cloroform (CHCl_3) để trích ly nhựa dầu. Quá trình trích ly được lặp lại 3 lần. Lớp dung dịch nhựa dầu trong cloroform (lớp dưới) được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4h (trong quá trình làm khô hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ). Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, thu được lượng nhựa dầu gừng tinh khiết.

- *Tinh chế nhựa dầu ớt*: Hoà tan 5g nhựa dầu thô trong 100 ml hệ dung môi Nước/Etyl axetat tỉ lệ 1:1 (V/V), rồi cho hỗn hợp này vào phễu chiết lắc đều để phân ly. Sau đó, lớp trên (dung dịch etyl axetat) được tách ra. Lớp nước dưới được trích ly thêm 2 lần nữa bằng etyl axetat (mỗi lần 40 ml). Gộp các lớp dung dịch etyl axetat lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 3h. Lọc bỏ phần chất rắn, rồi đuổi dung môi bằng máy cô quay chân không cho đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch.

- *Tinh chế nhựa dầu tỏi*: Cho 2g nhựa dầu thô thu được sau trích ly cùng với 30ml nước vào phễu chiết. Sau đó, trích ly nhựa dầu tỏi bằng 30ml etylaxetat. Quá trình trích ly được lặp lại 3 lần. Lớp dung dịch nhựa dầu tan trong etylaxetat (lớp trên) được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 3 giờ. Tiếp đó lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được, đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay đến trọng lượng không đổi, khi đó ta thu được lượng nhựa dầu tỏi tinh khiết.

Hiệu suất trích ly nhựa dầu được xác định theo công thức:

$$X_1 = \frac{m_2 \cdot 10^4}{m_1 \cdot (100 - W)} (\%)$$

Trong đó: X_1 : hàm lượng nhựa dầu so với tổng lượng chất khô có trong nguyên liệu (%)

m_1 : khối lượng nguyên liệu (g)
 m_2 : khối lượng nhựa dầu sạch (g)
W : độ ẩm của nguyên liệu (%)

Hoặc theo công thức:

$$X_2 = \frac{m_3 \cdot 100}{m_4} (\%)$$

Trong đó: X_2 : hiệu suất trích ly so với lượng nhựa dầu trong nguyên liệu (%)

m_3 : khối lượng nhựa dầu sạch thu được (g)
 m_4 : khối lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu (g)

2.4.3. Các phương pháp phân tích sản phẩm

2.4.3.1. Xác định hàm lượng các chất bay hơi của nhựa dầu gừng, ớt, tỏi:

Hàm lượng chất bay hơi được xác định bằng phương pháp cô quay chân không ($p < 10\text{mbar}$) ở 50°C rồi cân trọng lượng cạn.

2.4.3.2. Phân tích thành phần chất bay hơi trong nhựa dầu gừng, tỏi

Thành phần chất bay hơi trong nhựa dầu gừng, tỏi được phân tích bằng Sắc kí khí- Khối phổ theo phương pháp Headspace trên máy Sắc kí khí HP 6890 nối ghép với Detector khối phổ Agilent 5973. Trên cơ sở thực nghiệm chúng tôi đã chọn điều kiện tiến hành như sau:

Mẫu phân tích được cho vào lọ thủy tinh kín chịu nhiệt và làm nóng trong thiết bị gia nhiệt 30 phút ở 70°C . Lấy $10\mu\text{l}$ pha khí để phân tích, sử dụng cột mao quản HP-5MS ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$). Thành phần chất bay hơi được xác định trên cơ sở so sánh với thư viện phổ khối Wiley 275 và NIST 98.

Chương trình nhiệt độ trong phân tích mẫu dịch chiết Tỏi là:

40°C (2phút)- $10^\circ/\text{phút}$ - 200°C (2phút)

và với mẫu dịch chiết Gừng là:

40°C (2phút)- $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ - 220°C (5phút) - $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ - 250°C

2.4.3.3. Phân tích Gingerol:

Gingerol, chủ yếu là 6- Gingerol là chất lỏng sánh, màu vàng, không mùi, có vị rất cay, là thành phần chính trong chất cay của gừng. Do có cực đại hấp thụ tại 282nm nên Gingerol được phân tích chủ yếu bằng phương pháp Sắc kí lỏng hiệu năng cao. Chúng tôi đã tiến hành phân tích Gingerol trên máy Sắc kí lỏng HPLC 1090 cho kết quả tốt.

Điều kiện phân tích được chọn là: Cột pha đảo CC 125/4 Nucleosil 100-5 C18-HD, Pha động: H₂O/ACN, tốc độ dòng: 0,5ml/phút.

Chương trình dung môi như sau:

0Min.-0% ACN

3Min.-50% ACN

10Min.-50% ACN

14Min.-100% ACN

18Min.-100% ACN

Detector DAD, bước sóng phát hiện: 282nm, 254nm và 360 nm

Gingerol cho peak tại 8,270 min.

2.4.3.4. Phân tích Alixin:

Alixin là chất lỏng, màu vàng, có mùi đặc trưng của tỏi, được tạo thành từ Alliin có trong tỏi dưới tác dụng của enzym allinaza. Alixin có hoạt tính kháng vi sinh vật rất cao song rất dễ bị phân huỷ. Alixin có cực đại hấp thụ tại 202nm và 240 nm. Đã có nhiều phương pháp phân tích Alixin song do chất này kém bền, chúng tôi đã chọn phương pháp phân tích bằng sắc kí lỏng hiệu năng cao. Thiết bị phân tích là máy HPLC HP-1090, cột pha đảo CC 125/4 Nucleosil 100-5 C18-HD, Pha động: H₂O/MeOH (0,1% HCOOH), tốc độ dòng: 0,4ml/phút. Bơm 20µl

Chương trình dung môi như sau:

0Min.-30% MeOH (0,1% HCOOH)

12Min.-30% MeOH (0,1% HCOOH)

15Min.-100% MeOH (0,1% HCOOH)

18Min.-100% MeOH (0,1% HCOOH)

Detector DAD, bước sóng phát hiện : 240; 202 và 254 nm

Hàm lượng allixin được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn.

2.4.3.5. Phân tích capsaicinoid

Vị cay của các loại ớt chi Capsicum, họ Cà Solanaceae liên quan đến sự có mặt của nhóm các chất Capsaicinoid trong đó Capsaicin và Dihydrocapsaicin là những thành phần chính gây nên 90% vị cay của ớt. Capsaicin có điểm nóng chảy 64⁰C- 65⁰C, nhiệt độ sôi 210⁰C-220⁰C. Phổ UV chất này có cực đại hấp thụ tại 227nm và 281nm.

Capsaicinoid chủ yếu được phân tích bằng Sắc kí lỏng hiệu năng cao. Chúng tôi đã xây dựng phương pháp phân tích Capsaicinoid bằng Sắc kí lỏng hiệu năng cao và Sắc kí khí- Khối phổ. Cả hai phương pháp đều cho kết quả tốt song có thể với mẫu là dịch chiết ta nên dùng phương pháp Sắc kí lỏng hiệu năng cao để tránh phải chiết mẫu trước khi phân tích. Thiết bị phân tích là máy HPLC HP 1090, cột pha đảo CC 125/4 Nucleosil 100-5 C18-HD, Pha động: H₂O/ACN, tốc độ dòng: 0,5ml/phút. Chương trình dung môi như sau:

0Min.-0% ACN

3Min.-50% ACN

10Min.-70% ACN

12Min.-100% ACN

16Min.-100% ACN

Detector DAD, bước sóng phát hiện: 281nm; 227nm và 254 nm.

Hàm lượng Capsaicinoid được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn với chất chuẩn là hỗn hợp Capsaicinoid.

2.4.3.6. Xác định hàm lượng kim loại nặng trong các sản phẩm nhựa dầu

- Thuỷ ngân được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hoá hơi lạnh.
- Asen được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật hydrua.

- Chì và Cadimi được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật lò graphit.

2.4.3.7. Xác định hàm lượng chất tro tổng, tro axit và tro sunphat

Hàm lượng chất tro tổng, tro axit và tro sunphat được xác định theo các phương pháp ghi trong “OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF AOAC INTERNATIONAL”, 17th Edition; Dr. William Horwitz, Editor [147].

2.4.4. Các phương pháp phân tích và xử lý bã gừng, ớt, tỏi

- Phương pháp phân lập và lựa chọn nấm phân giải lingo-xenlulo theo Dehorter B, và Blondeau R [91]
- Phương pháp xác định enzyme phân giải lingo- xenlulose: lignin peroxidase, Manganese peroxidase, Laccase theo phương pháp của Martin Hofrichter và ctv, 1999 [92].
- Phương pháp phân tích: Xác định hàm lượng lignin theo Zaldrazil và Brunnert (1980) [110].
- Phương pháp xử lý bã gừng, ớt, tỏi làm cơ chất trồng nấm theo qui trình sau:

Nguyên liệu:

- Bã gừng (ớt, tỏi) sau khi xử lý, cám gạo, cám ngô, CaCO₃.
 - Vi sinh vật: chủng nấm sò, nấm Đầu khỉ và nấm mỡ Braxin
- Nuôi cấy các chủng nấm trên các môi trường khác nhau

Môi trường nuôi cấy:

- + MT1 (%): cám ngô- 10; bã gừng (ớt, tỏi) 89; CaCO₃- 1.
- + MT2 (%): cám gạo -20; bã gừng (ớt, tỏi) 78; CaCO₃- 2.
- + MT3(%): cám ngô- 20; bã gừng (ớt, tỏi) 79; CaCO₃- 1.
- + MT4(%): cám ngô-40; bã gừng (ớt, tỏi) 58; CaCO₃- 2.

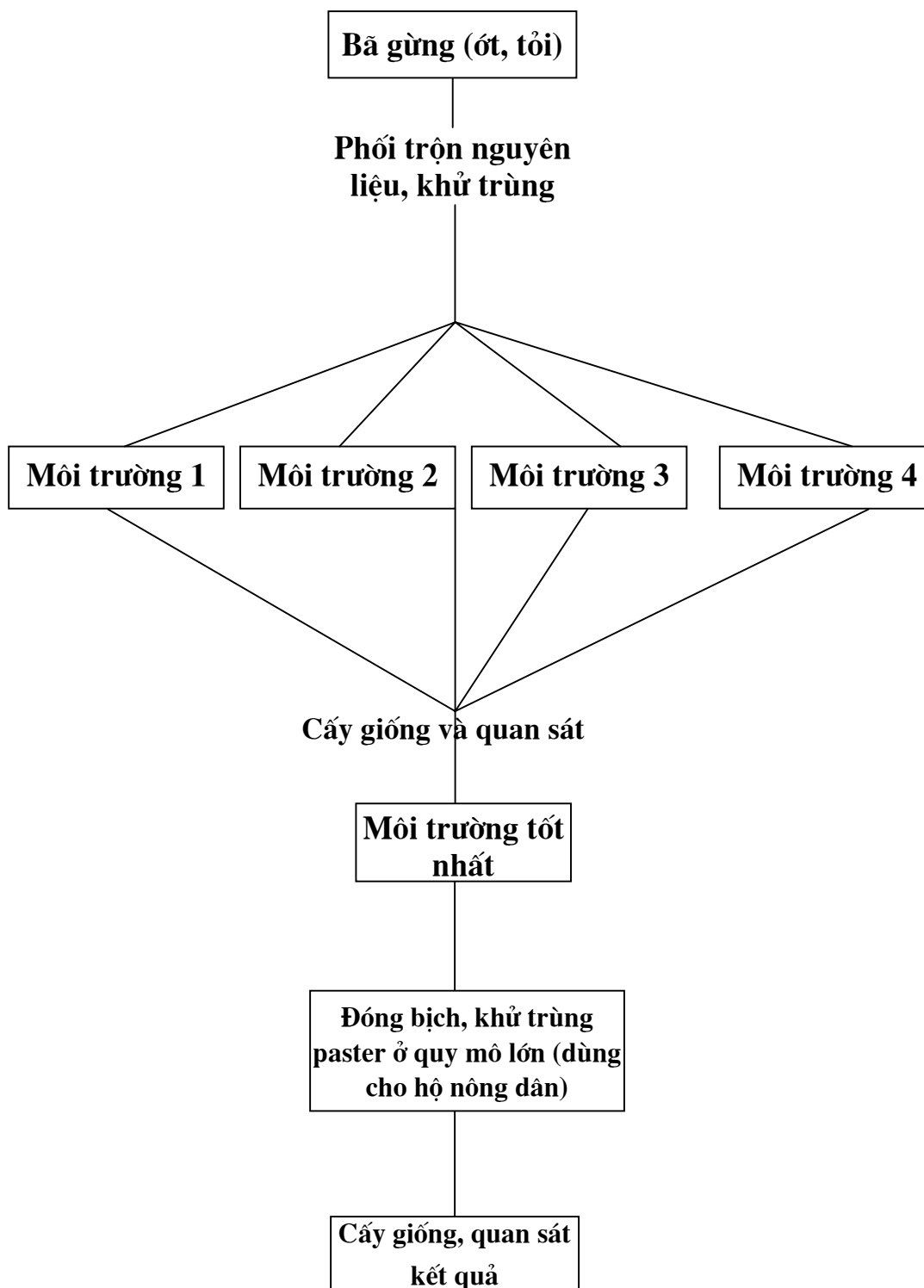
- Nuôi cấy trong phòng thí nghiệm:

Trộn các thành phần môi trường theo công thức trên, có thể thay cơ chất bằng rạ và bã mía để so sánh. Cho vào bình nón 250ml. Khử trùng 120⁰C/ 15 phút. Cấy chủng giống nấm vào. Nuôi cấy ở nhiệt độ 20- 25⁰C. Quan sát kết quả.

- Thử ra thực tiễn:

Dùng công thức môi trường tốt nhất với giá thành hạ nhất khi nuôi cấy trong phòng thí nghiệm để xử lý với quy mô lớn.

Chúng tôi sơ đồ hoá việc xử lý bã gừng, ớt và tỏi như sau:



- Bã tỏi sau khi làm khô và bay kiệt cồn được xay nhỏ và phối trộn làm thức ăn cho gia súc
- Bã ốt xay nhỏ rồi chiết lại trong methanol lấy cặn để thử hoạt tính kháng u thực nghiệm, hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định và hoạt tính chống ôxy hoá

Hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định: chúng tôi tiến hành thử hoạt tính kháng vi sinh vật trên phẩn vi lượng 96 giếng của các mẫu chiết theo phương pháp hiện đại của Vanden Bergher và Vlietlinck (1994) [145] Kháng sinh kiểm định bao gồm: Ampixilin đối với vi khuẩn Gr (+), Tetracylin đối với vi khuẩn Gr (-), Nystatin đối với nấm sợi và nấm men.

Các chủng vi sinh vật kiểm định bao gồm :

- Vi khuẩn Gr (-): *Escherichia coli* (ATCC 25922)
Pseudomonas aeruginosa (ATCC 25923)
- Vi khuẩn Gr (+): *Bacillus subtilis* (ATCC 27212)
Staphylococcus aureus.
- Nấm sợi: *Aspergillus niger*, *Fusarium oxysporum*.
- Nấm men: *Candida albicans*, *Saccharomyces cerevisiae*.

Đánh giá hoạt tính kháng u thực nghiệm:

Theo phương pháp của Likhiwitayawuid et al đang được tiến hành tại viện nghiên cứu ung thư Quốc gia của Mỹ (NCI) [94]

Dòng tế bào:

Dòng KB (Human epidemoid carcinoma - ung thư biểu mô) từ phòng thí nghiệm

Bioassay trường Đại học Dược Illinois- USA

Dòng F1 (Fibril sarcoma of Uteus - ung thư màng tử cung) hoặc dòng RD (ung thư màng tim - Rhabdosarcoma) từ Viện VSĐT TW

Dòng Hep-G2: (Hepatic carcinoma) Viện VSĐT TW

Đánh giá hoạt tính chống ôxy hoá thông qua hệ DPPH trong Ethanol- Antioxydant activity assay in DPPH [136].

PHẦN III

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NGUYÊN LIỆU

3.1.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng

3.1.1.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu gừng

Ở nước ta hiện nay có 4 loại gừng được trồng và bán nhiều trên thị trường là gừng gié Lạng sơn (hay còn gọi là gừng gié non, từ khi trồng đến khi thu hoạch chỉ có 8 tháng), gừng gié Hưng yên, tiêu biểu cho loại gừng gié trồng ở đồng bằng Bắc bộ (còn gọi là gừng gié già, thu hoạch sau 15 tháng kể từ khi trồng), gừng trâu trồng nhiều ở Cát bà, Hải phòng và loại gừng sẻ trồng nhiều ở các tỉnh phía Nam. Để lựa chọn được loại gừng phù hợp cho mục đích thu nhận nhựa dầu chúng tôi tiến hành xác định các thành phần chính của 4 loại gừng kể trên, kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Hàm lượng các thành phần chính của một số loại gừng

Loại gừng	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng một số thành phần (% chất khô)				
		Tinh dầu	Nhựa dầu	Tinh bột	Protein	Xenluloza
Gừng gié Lạng Sơn	10,5	2,83	7,65	38,76	3,21	16,10
Gừng gié Hưng Yên	14,0	3,28	10,61	36,15	7,13	13,12
Gừng trâu Cát bà	10,0	1,95	5,87	42,97	7,84	10,86
Gừng sẻ Nam bộ	13,7	3,35	11,03	35,58	7,41	14,67
Gừng Trung Quốc	18,5	2,50	6,03	42,15	8,41	-

Qua bảng 3.1 cho thấy hàm lượng các thành phần của các loại gừng trên có sự khác nhau rõ rệt. Gừng trâu có hàm lượng tinh bột cao nhất (42,97%) trong khi hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu lại thấp nhất (1,95% và 5,87%). Gừng sẻ có hàm lượng nhựa dầu cao nhất, tuy nhiên qua đánh giá cảm quan cho thấy mùi thơm của giống gừng này không hấp dẫn, có lẫn nhiều mùi α -pinen, campho. Ngược lại, gừng gié Hưng Yên có hàm lượng nhựa dầu khá cao, mùi thơm lai chanh hấp dẫn, đặc trưng cho

gừng. Khi so sánh với thành phần của gừng Trung Quốc ([87]), chúng ta thấy hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu của gừng gié Hưng Yên cao hơn nhiều so với gừng Trung Quốc (3,28% và 10,61% so với 2,5% và 6,03%), trong khi hàm lượng tinh bột lại thấp hơn khá nhiều (36,15% so với 42,15%). Như vậy, xét riêng cho mục đích thu nhận nhựa dầu loại gừng gié Hưng Yên có chất lượng phù hợp nhất.

3.1.1.2. Xác định thành phần cơ lý và sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần của củ gừng

Gừng củ được cấu tạo gồm ba phần khá rõ ràng gồm:

- Lớp ngoài cùng là vỏ
- Lớp giữa là củi
- Lớp trong cùng là lõi.

Tinh dầu và nhựa dầu phân bố không đều trong các phần của củ gừng. Thông thường, tinh dầu và nhựa dầu tập trung nhiều ở phần củi và có rất ít ở phần vỏ. Để tiến hành khảo sát này, gừng sau khi rửa sạch, phơi khô ráo, được nhẹ nhàng tách bằng dao sắc tại nơi phân cách nhằm phân riêng các phần. Sau đó đem cân riêng từng phần rồi tiến hành xác định được hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu có trong mỗi phần. Kết quả thí nghiệm được ghi trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thành phần cơ lý và hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu trong các phần của gừng củ

Nguyên liệu	Thông số	Vỏ	Củi	Lõi	Cả củ
Gừng gié Lạng Sơn	Tỷ lệ theo khối lượng, %	8,6	38,9	52,5	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,07	4,18	2,28	2,83
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,11	11,62	5,94	7,65
Gừng gié Hưng Yên	Tỷ lệ theo khối lượng, %	9,9	39,2	50,9	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,08	4,97	2,57	3,28
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,15	15,89	8,57	10,61
Gừng trâu	Tỷ lệ theo khối lượng, %	7,7	44,2	48,1	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,05	2,38	1,34	1,70
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,08	8,16	4,69	5,87
Gừng sẻ	Tỷ lệ theo khối lượng, %	8,4	41,3	50,3	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,09	5,12	2,44	3,35
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,17	16,34	8,48	11,03

Các kết quả trong bảng 3.2 cho thấy trong tất cả các loại gừng, phần lõi chiếm tỷ lệ cao nhất song tinh dầu và nhựa dầu có nhiều nhất ở phần củ. Hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu ở phần vỏ củ là rất thấp, về trọng lượng phần vỏ chiếm một tỷ lệ không đáng kể so với toàn củ. Tuy nhiên, trong thực tế sản xuất, người ta không loại bỏ phần vỏ khi chưng cất tinh dầu và trích ly nhựa dầu vì nó không gây ảnh hưởng nhiều tới quá trình trích ly nhựa dầu.

3.1.1.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản

Nguyên liệu sau khi mua về được bảo quản theo 4 phương pháp khác nhau:

- *Phương pháp 1 (PP1)*: gừng tươi rải thành lớp mỏng, để nơi thoáng mát
- *Phương pháp 2 (PP2)*: gừng tươi bảo quản trong cát
- *Phương pháp 3 (PP3)*: gừng phơi khô (đến độ ẩm khoảng 12-15%) bảo quản trong tải đay hoặc bao dứa
- *Phương pháp 4 (PP4)*: gừng phơi và sấy khô (đến độ ẩm khoảng 4 - 5%) bảo quản trong túi nilông hai lớp kín.

Bảng 3.3. Sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu gừng trong nguyên liệu theo các phương pháp bảo quản

Thời gian bảo quản, ngày	Lượng tinh dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %				Lượng nhựa dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %			
	PP 1	PP2	PP3	PP4	PP 1	PP2	PP3	PP4
0	100	100	100	100	100	100	100	100
10	98,6	98,9	99,1	99,3	98,8	99,1	99,3	99,5
20	96,2	97,6	98,0	98,5	96,1	97,9	98,4	98,8
30	91,4	95,5	96,7	97,6	89,3	96,0	97,2	98,0
40	85,8	93,0	95,1	96,5	77,4	93,8	95,9	97,1
50	< 78,0	90,3	93,4	95,2	< 60,0	91,2	94,1	95,8

Từ bảng 3.3 dễ dàng nhận thấy sự tổn thất tinh dầu và nhựa dầu gừng phụ thuộc nhiều vào thời gian và phương pháp bảo quản nguyên liệu gừng. Gừng sau khi phơi khô ít tổn thất tinh dầu và nhựa dầu hơn gừng tươi có độ ẩm cao trong quá trình bảo quản.

Phương pháp bảo quản 2 bảo quản gừng tươi trong cát (theo phương pháp dân gian) đã hạn chế sự bốc hơi tinh dầu cũng như nảy mầm trong gừng củ, làm biến đổi các hợp chất hương vị cho nên bảo quản gừng tươi tốt hơn nhiều phương pháp 1. Tuy nhiên bảo quản gừng theo phương pháp này khá tốn công và diện tích nhà xưởng, không phù hợp cho sản xuất công nghiệp. Vì vậy gừng tươi trong vòng 10 ngày sau khi thu hoạch cần được phơi và sấy khô để thuận tiện cho việc bảo quản nguyên liệu cho mục đích thu nhận nhựa dầu. Chúng tôi lựa chọn phương pháp 4, bảo quản gừng khô trong túi nilông hai lớp kín để có thể bảo quản gừng được lâu dài.

Qua các kết quả khảo sát chung về nguyên liệu trên, chúng tôi thấy rằng gừng gié Hưng Yên là nguyên liệu phù hợp nhất cho mục đích khai thác nhựa dầu. Vì vậy, trong các thí nghiệm nghiên cứu tiếp theo về chế độ xử lý nguyên liệu, về các yếu tố công nghệ trong trích ly nhựa dầu chúng tôi chỉ tiến hành với nguyên liệu gừng gié Hưng Yên. Nguyên liệu sau khi mua về được bảo quản theo phương pháp 4 (phơi khô và bảo quản trong túi nilông 2 lớp kín).

3.1.2. Đánh giá chất lượng nguyên liệu ớt

3.1.2.1. Xác định thành phần chính của một số loại ớt

Việc đánh giá chất lượng nguyên liệu trước khi trích ly là việc làm cần thiết nhằm lựa chọn được loại nguyên liệu tốt nhất cho mục đích thu nhận nhựa dầu, đồng thời định hướng được các phương pháp bảo quản và xử lý nguyên liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly. Ở Việt nam, có 3 loại ớt được trồng phổ biến nhất là: ớt sừng trâu (ớt đỏ – được trồng nhiều ở miền Bắc), ớt chỉ thiên (được trồng nhiều ở miền Trung) và ớt vàng (được trồng nhiều ở miền Nam). Các thành phần chính của 3 loại ớt này được khảo sát và kết quả được thể hiện trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Thành phần chính của một số loại ớt

Nguyên liệu	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng các chất (% theo tổng lượng chất khô)				
		Nhựa dầu	Tổng lượng Capsaicinoid	Tinh bột	Protein	Xenluloza
ớt chỉ thiên	30,0	6,80	0,73	19,57	15,34	44,28
ớt vàng	17,0	6,41	0,67	20,62	17,78	40,16
ớt sừng trâu	12,0	1,98	0,18	20,18	15,82	42,73

Từ kết quả ở bảng 3.4 có thể thấy rằng trong 3 loại ớt được khảo sát, hàm lượng nhựa dầu có trong ớt chỉ thiên và ớt vàng cao hơn nhiều so với ớt sừng trâu (6,80 và 6,41 so với 1,98). Tuy nhiên, trên thị trường giá ớt vàng thường cao hơn ớt chỉ thiên, trong khi hàm lượng chất khô có trong ớt chỉ thiên cao hơn nhiều so với ớt vàng. Vì vậy, để thu nhận nhựa dầu sử dụng ớt chỉ thiên có lợi hơn gần hai lần so với ớt vàng. Mặt khác, hàm lượng các chất cay chính capsaicinoid trong nhựa dầu ớt chỉ thiên cũng cao hơn so với nhựa dầu ớt vàng.

Nhìn chung, hàm lượng tinh bột có trong ớt thấp hơn nhiều so với trong gừng (19,57 - 20,62 so với 38,76 - 42,97) trong khi hàm lượng xenluloza lại cao hơn nhiều so với gừng, vì vậy, về mặt lý thuyết trích ly nhựa dầu ớt sẽ dễ dàng hơn so với nhựa dầu gừng.

3.1.2.2. Sự phân bố nhựa dầu trong quả ớt

Quả ớt bao gồm ba phần chính: cùi, hạt và cuống quả. Như ta đã biết, nhựa dầu thường phân bố không đều trong các phần của quả ớt. Vì vậy, việc nghiên cứu phân bố nhựa dầu trong quả ớt là hết sức cần thiết để có thể loại bỏ những phần không có hoặc có chứa rất ít nhựa dầu, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu đồng thời giảm bớt tiêu tốn dung môi và năng lượng. Chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng nhựa dầu trong các phần của quả ớt, kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.5:

Bảng 3.5. Phân bố nhựa dầu trong các phần của quả ớt

Loại ớt	Thành phần	Tỉ lệ trọng lượng so với quả, %	Độ ẩm, %	Hàm lượng nhựa dầu(%so với tổng lượng chất khô)
Ớt chỉ thiên	Cùi	62,9	80,7	8,84
	Hạt	26,3	39,5	1,91
	Cuống	10,8	72,5	vết
	Cả quả	100	70,3	6,08
Ớt vàng	Cùi	79,9	88,8	7,63
	Hạt	12,6	52,4	2,47
	Cuống	7,5	85,7	vết
	Cả quả	100	83,4	5,93

Kết quả ở bảng 3.5 cho thấy trong cuống hầu như không chứa nhựa dầu. Nhựa dầu được tập trung chủ yếu ở cùi (phần thịt), tiếp đến là hạt cho nên cùi và hạt, được

dùng làm nguyên liệu cho quá trình trích ly nhựa dầu ốt, còn phần cuống được loại bỏ trong quá trình xử lý nguyên liệu. Do đó, trong các bước nghiên cứu tiếp theo, nguyên liệu ốt được hiểu là phần cùi và hạt mà không bao gồm cuống.

3.1.2.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng nhựa dầu ốt trong thời gian bảo quản nguyên liệu

Qua khảo sát chúng tôi nhận thấy ốt tươi nếu để trong điều kiện bình thường sẽ bị thối hỏng rất nhanh (khoảng 10 ngày). Vì vậy, để bảo quản được lâu ốt cần được phơi hoặc sấy khô đến độ ẩm 5-10%, sau đó bảo quản trong túi nilông để nơi khô thoáng. Kết quả thí nghiệm cho thấy bảo quản theo phương pháp này chất lượng ốt không giảm nhiều trong thời gian 60 ngày do trong nguyên liệu ốt chứa rất ít tinh dầu, vì vậy hàm lượng nhựa dầu giảm không đáng kể.

Tóm lại, qua phần phân tích đánh giá chất lượng nguyên liệu ốt, chúng tôi lựa chọn loại ốt chỉ thiên là nguyên liệu thích hợp nhất cho việc sản xuất nhựa dầu ốt. Nguyên liệu ốt sau khi thu hoạch được loại bỏ cuống và bảo quản ở dạng sấy khô đến độ ẩm 5-10%.

3.1.3. Đánh giá chất lượng nguyên liệu tỏi

3.1.3.1. Xác định thành phần chính của nguyên liệu tỏi

Hiện nay, vùng trồng tỏi lớn nhất ở Việt Nam là Hải Dương và Bắc Ninh. Chất lượng tỏi ở 2 địa phương này cũng có sự khác biệt. Để lựa chọn loại tỏi phù hợp với mục đích thu nhận nhựa dầu, cần tiến hành xác định thành phần chính của 2 loại tỏi trên. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Thành phần hoá học chính của một số loại tỏi

Nguồn gốc tỏi	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng các chất (% theo tổng lượng chất khô)				
		Tinh dầu	Nhựa dầu	Tinh bột	Protein	Xenluloza
Hải Dương	34,0	0,64	1,43	45,33	13,64	9,50
Bắc Ninh	35,0	0,52	1,29	44,87	13,76	9,65

Kết quả thu được cho thấy hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu của tỏi Hải Dương cao hơn tỏi Bắc Ninh. Hàm lượng tinh bột và protein của cả 2 loại tỏi trên đều khá cao

so với hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu. Vì vậy, việc trích ly nhựa dầu tỏi sẽ gặp nhiều khó khăn hơn việc trích ly nhựa dầu gừng và ớt.

3.1.3.2. Sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong củ tỏi

Tiếp theo, chúng tôi nghiên cứu sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần của củ tỏi nhằm định hướng cho việc xử lý nguyên liệu trước khi trích ly cũng như cho quá trình trích ly. Kết quả thể hiện ở bảng 3.7.

Bảng 3.7. Sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần củ tỏi

Nguyên liệu	Thành phần	Tỉ lệ trọng lượng so với củ, %	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)
Tỏi Hải Dương	Tép tỏi	89,45	0,65	1,46
	Vỏ lụa	2,49	0,14	0,26
	Vỏ ngoài	5,75	Vết	Vết
	Lõi	2,31	Vết	Vết
	Cả củ	100	0,59	1,31
Tỏi Bắc Ninh	Tép tỏi	88,56	0,53	1,31
	Vỏ lụa	2,53	0,12	0,23
	Vỏ ngoài	5,87	Vết	Vết
	Lõi	3,04	Vết	Vết
	Cả củ	100	0,47	1,18

Qua kết quả ở bảng 3.7, ta thấy hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu ở phần vỏ ngoài và phần lõi không đáng kể, nhưng tỉ lệ trọng lượng của hai phần này so củ tỏi là không nhiều (khoảng 8%) nên không ảnh hưởng nhiều đến quá trình trích ly nhựa dầu. Vì vậy, trong sản xuất tùy theo điều kiện cụ thể có thể loại bỏ hoặc giữ lại các phần này khi xử lý nguyên liệu trước trích ly. Trong các thí nghiệm tiếp theo, để thuận lợi cho việc tiến hành các thí nghiệm khảo sát, chúng tôi loại bỏ lõi và vỏ ngoài củ tỏi.

3.1.3.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu tỏi theo phương pháp bảo quản

Chất lượng nguyên liệu tỏi mà điển hình là hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu có thể bị thay đổi trong thời gian bảo quản. Vì vậy, để hạn chế tối đa những biến đổi xấu về

chất lượng nguyên liệu trong thời gian bảo quản, chúng tôi tiến hành bảo quản tỏi bằng 3 phương pháp sau:

- Phương pháp 1 (PPBQ1): Tỏi sau khi thu hoạch được phơi đến độ ẩm khoảng 65% và rải nơi thoáng mát.
- Phương pháp 2 (PPBQ2): Tỏi được phơi hoặc sấy đến độ ẩm khoảng 15% rồi bảo quản trong túi nilông ở nhiệt độ phòng
- Phương pháp 3 (PPBQ3): Tỏi được phơi và sấy đến độ ẩm 6 - 7% rồi bảo quản trong túi nilông kín ở nhiệt độ phòng.

Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.8.

Bảng 3.8. Sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu tỏi trong nguyên liệu theo các phương pháp bảo quản

Thời gian bảo quản, ngày	Lượng tinh dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %			Lượng nhựa dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %		
	PPBQ1	PPBQ2	PPBQ3	PPBQ1	PPBQ2	PPBQ3
0	100	100	100	100	100	100
10	98,2	98,9	99,2	98,4	99,1	99,3
20	95,1	97,8	98,1	95,0	98,0	98,4
30	89,5	95,6	96,8	87,3	96,3	96,9
40	78,6	93,2	95,4	76,5	93,6	95,6
50	< 61,0	90,4	93,8	< 58,0	89,7	93,3

Kết quả thu được cho thấy bảo quản tỏi ở độ ẩm cao tuy đơn giản và đỡ tốn kém hơn song không hiệu quả vì hàm lượng cũng như chất lượng tinh dầu và nhựa dầu giảm rất nhanh, hơn nữa diện tích bảo quản lớn. Vì vậy, chúng tôi kết luận PPBQ3 là phương pháp bảo quản tỏi thích hợp nhất.

Từ các kết quả thu được ở trên, chúng tôi kết luận rằng tỏi Hải Dương có chất lượng phù hợp nhất đối với mục đích chiết tách nhựa dầu. Ngoài ra, chúng tôi cũng định hướng được các biện pháp xử lý nguyên liệu và phương pháp bảo quản nguyên liệu: sấy khô đến độ ẩm khoảng 7% rồi bảo quản kín trong túi nilông.

3.2. NGHIÊN CỨU CHẤT LƯỢNG DUNG MÔI VÀ CÁC BIỆN PHÁP THU HỒI VÀ BẢO QUẢN DUNG MÔI TRÍCH LY

3.2.1. Xác định chất lượng các loại dung môi trích ly

Đối với quá trình trích ly các hoạt chất từ thực vật nói chung và trích ly nhựa dầu nói riêng, dung môi trích ly đóng một vai trò hết sức quan trọng. Bên cạnh yêu cầu về tính hoà tan chọn lọc, chất lượng dung môi cũng ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng sản phẩm trích ly, trong đó độ tinh khiết, hàm lượng một số thành phần như: kim loại nặng, cặn không bay hơi ... là những chỉ tiêu chính quyết định chất lượng dung môi. Các dung môi phổ biến, thích hợp cho việc trích ly nhựa dầu là: cồn etylic, metanol, axeton, n-hexan, etyl axetat, diclometan, 2-propanol. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát và đánh giá chất lượng các loại dung môi này đang phổ biến trên thị trường nước ta (chủ yếu được sản xuất trong nước và nhập khẩu từ Trung Quốc). Các kết quả thu được thể hiện ở các bảng 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13.

Bảng 3.9. Kết quả xác định chất lượng cồn etylic

Hàm lượng	Cồn 95% Sơn Tây	Cồn 96% NM Rượu HN	Cồn tuyệt đối Đức Giang	Cồn tuyệt đối Trung Quốc
Etanol, %	94,8	96,0	99,2	99,7
Metanol, %	0,15	0,1	0,05	0,05
Aldehyd, %	0,10	0,05	0,03	0,02
Nước, %	5,1	3,9	0,7	0,3
Kim loại nặng (Pb), ppm	1,1	0,8	0,5	0,4
Cặn không bay hơi, %	0,003	0,002	0,001	0,001

Bảng 3.10. Kết quả xác định chất lượng metanol, 2-propanol và axeton

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Tỷ trọng d_{20}^{20} , g/ml	Hàm lượng			
			Aldehyd (%)	Nước (%)	KL nặng (ppm)	Cặn không bay hơi (%)
Metanol PA	99,6	0,792	0,001	0,1	0,4	0,001
Metanol CN	98,4	0,798	0,011	0,4	0,9	0,003
2-propanol PA	99,7	0,785	0,001	0,2	0,3	0,001
2-propanol CN	98,9	0,789	0,010	0,3	0,8	0,003
Axeton PA	99,5	0,794	0,002	0,3	0,4	0,001
Axeton CN	98,1	0,803	0,018	0,9	1,1	0,004

Bảng 3.11. Kết quả xác định chất lượng etyl axetat

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Chỉ số axit	Hàm lượng			
			Alcohol (%)	Nước (%)	KL nặng (ppm)	Cặn không bay hơi (%)
Etyl axetat PA	99,6	9,5	0,3	0,1	0,4	0,0005
Etyl axetat CN	98,8	11,8	0,5	0,2	0,9	0,0009

Bảng 3.12. Kết quả xác định chất lượng diclometan

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Chỉ số axit	Hàm lượng			
			Cl vô cơ (%)	Nước (%)	KL nặng (ppm)	Cặn không bay hơi (%)
Diclometan PA	99,6	9,4	0,0001	0,05	0,5	0,002
Diclometan CN	98,5	11,5	0,018	0,07	0,9	0,005

Bảng 3.13. Kết quả xác định chất lượng n-hexan

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Tỷ trọng d_{20}^{20} , g/ml	Hàm lượng			
			HC oxy (%)	Nước (%)	KL nặng (ppm)	Cặn không bay hơi (%)
n-Hexan PA	95,2	0,789	0,5	0,05	0,4	0,001
n-Hexan CN	93,6	0,796	0,9	0,08	1,0	0,004

Qua kết quả kiểm tra cho thấy, nhìn chung, chất lượng của các loại dung môi đã được khảo sát ở trên tương đối tốt, phù hợp cho việc nghiên cứu và sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị. Tuy nhiên cần kiểm tra hàm lượng kim loại nặng và cặn không bay hơi có trong sản phẩm nhựa dầu sau trích ly và tinh chế. Khi sử dụng các dung môi n-hexan, diclometan, axeton... làm dung môi trích ly, cần kiểm tra thêm dư lượng dung môi còn trong sản phẩm để đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm.

3.2.2. Nghiên cứu các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi trích ly

Dung môi trích ly thường bị tổn thất trong quá trình trích ly nhựa dầu, khi cô đặc sản phẩm và mất mát trong bã nguyên liệu sau khi trích ly. Điều này ảnh hưởng rất lớn tới giá thành sản phẩm và sự an toàn của quá trình sản xuất nhựa dầu. Vì vậy, cần

đề ra được các biện pháp nhằm hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly đồng thời đưa ra các biện pháp thích hợp thu hồi dung môi từ bã nguyên liệu sau trích ly.

3.2.2.1. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly

Chúng tôi đã tiến hành trích ly nhựa dầu bằng các phương pháp khác nhau và xác định lượng dung môi tổn thất trong quá trình trích ly ứng với mỗi phương pháp nhằm đưa ra biện pháp hữu hiệu hạn chế sự tổn thất dung môi trong quá trình trích ly. Kết quả được ghi ở bảng 3.14.

Bảng 3.14. Tổn thất dung môi trong quá trình trích ly

Loại dung môi	Lượng tổn thất dung môi khi trích ly, %					
	PPTL I	PPTL II	PPTL III	PPTL IV	PPTL V	PPTL VI
Cồn etylic	14,7	18,6	15,4	19,8	6,2	6,7
Metanol	15,8	20,1	16,7	21,6	6,5	6,9
Axeton	15,9	20,4	17,3	22,5	6,6	7,1
Etyl axetat	15,0	18,9	15,8	20,1	6,4	6,8
n-Hexan	16,5	22,3	18,2	24,4	6,9	7,6
Diclometan	21,5	-	25,7	-	10,3	-
2-Propanol	12,6	14,5	13,1	14,9	5,2	5,6

Ghi chú:

PPTL I: Trích ly nhựa dầu theo phương pháp tĩnh, ở nhiệt độ phòng

PPTL II: Trích ly nhựa dầu theo phương pháp tĩnh, ở nhiệt độ 40 - 50⁰C

PPTL III: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ phòng

PPTL IV: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ 40 - 50⁰C

PPTL V: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ phòng, trong hệ thống kín

PPTL VI: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ 40-50⁰C, trong hệ thống kín

Kết quả thu được cho thấy đối với quá trình trích ly, hệ thống thiết bị có ảnh hưởng rất lớn đến lượng dung môi tổn thất: các phương pháp trích ly I, II, III, IV (trích ly trong thiết bị hở) có lượng tổn thất dung môi lớn hơn rất nhiều so với các phương pháp V, VI (trích ly trong hệ thống thiết bị kín). Việc khuấy trộn nguyên liệu và trích ly ở nhiệt độ cao cũng làm tăng lượng dung môi hao hụt, tuy nhiên nếu trích ly trong hệ thống kín thì sự tăng đó là không đáng kể. Từ đó cho thấy, quá trình trích ly nhựa dầu thường được tiến hành ở nhiệt độ cao nên cần được trích ly trong hệ thống thiết bị kín để hạn chế lượng dung môi hao hụt, giảm giá thành sản phẩm. Nhưng điều này dẫn

đến áp suất dư trong quá trình trích ly, vì vậy khi thiết kế thiết bị trích cần lưu ý tính toán độ dày của thiết bị và các biện pháp phòng ngừa sao cho an toàn sản xuất.

3.2.2.2. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm

Một trong những mục đích của quá trình cô đặc sản phẩm là thu hồi dung môi trích ly. Tuy nhiên, chính trong quá trình này, một lượng dung môi sẽ bị tổn thất. Quá trình cô đặc sản phẩm thường được thực hiện bằng 2 phương pháp: cô đặc ở áp suất thường và cô đặc ở áp suất chân không (với mỗi loại dung môi cần điều chỉnh áp suất chân không phù hợp sao cho nhiệt độ sôi của dung môi khoảng 45°C). Lượng tổn hao dung môi cũng phụ thuộc nhiều vào bộ phận ngưng tụ. Nhiệt độ nước làm lạnh ở đầu ra ở thiết bị ngưng tụ phải < 35°C. Lượng tổn thất dung môi khi cô đặc sản phẩm bằng 2 phương pháp này đã được khảo sát và được ghi ở bảng 3.15.

Bảng 3.15. Tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm

Loại dung môi	Lượng tổn thất dung môi khi cô đặc sản phẩm, %	
	Ở áp suất thường	Ở áp suất chân không ($t_s = 45^{\circ}C$)
Cồn etylic	7,8	8,0
Metanol	8,1	8,5
Axeton	8,3	8,8
Etyl axetat	8,0	8,3
n-Hexan	8,9	9,8
Diclometan	12,3	-
2-Propanol	6,7	6,9

Từ kết quả ở bảng 3.15, ta thấy khi cô đặc ở áp suất chân không lượng dung môi hao hụt lớn hơn khi cô đặc ở áp suất thường song không nhiều. Để đảm bảo chất lượng nhựa dầu gia vị (rất nhạy cảm với nhiệt), quá trình cô đặc sản phẩm cần thiết phải thực hiện ở áp suất chân không. Riêng diclometan, nhiệt độ sôi rất thấp nên việc cô đặc dịch trích ly với dung môi này được thực hiện ở áp suất thường.

3.2.2.3. Nghiên cứu thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly

Sau khi trích ly, một lượng dung môi bị giữ lại trong bã trích ly. Vì vậy, việc nghiên cứu thu hồi lượng dung môi này là rất cần thiết, góp phần hạn chế tổng lượng

dung môi tổn thất của cả quá trình. Chúng tôi đã thí nghiệm thu hồi dung môi trong bã trích ly bằng 2 cách: vắt ép cơ học và chưng cất, từ đó đưa ra được phương pháp thu hồi hiệu quả nhất. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.16.

Bảng 3.16. Kết quả thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly

Loại dung môi	Lượng dung môi tổn thất trong bã nguyên liệu, %	Lượng dung môi thu hồi được bằng vắt ép cơ học, %	Lượng dung môi thu hồi được bằng chưng cất, %
Cồn etylic	9,8	6,5	8,3
Metanol	9,7	6,6	8,4
Axeton	9,6	6,4	8,3
Etyl axetat	7,4	5,2	6,7
n-Hexan	7,1	5,0	6,5
Diclometan	7,3	5,6	6,9
2-Propanol	9,4	6,2	7,9

Qua bảng 3.16 ta thấy lượng dung môi tổn thất trong bã trích ly là rất đáng kể. So sánh 2 phương pháp thu hồi dung môi, thu hồi bằng phương pháp chưng cất đem lại hiệu quả cao hơn đối với tất cả các loại dung môi. Mặt khác, thu hồi dung môi bằng phương pháp ép phức tạp hơn về thiết bị và lâu hơn vì phải chờ bã trích ly nguội mới thực hiện được.

3.2.2.4. Nghiên cứu biện pháp bảo quản dung môi trích ly

Ngoài lượng dung môi bị tổn thất trong bã trích ly, trong quá trình trích ly, cô đặc sản phẩm, một phần dung môi cũng bị tổn thất trong quá trình bảo quản. Vì vậy, cần đề ra biện pháp bảo quản dung môi thích hợp nhất đối với từng loại dung môi nhằm hạn chế tối đa sự hao hụt này. Chúng tôi đã thử bảo quản tất cả các dung môi trên theo 2 cách: bảo quản ở nhiệt độ thường và bảo quản lạnh (ở nhiệt độ 10-15⁰C). Kết quả cho thấy nhìn chung, đối với tất cả các dung môi, lượng dung môi tổn thất khi bảo quản lạnh thấp hơn khi bảo quản ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên, mức độ chênh lệch giữa 2 phương pháp bảo quản này đối với các dung môi cũng khác nhau. Các dung môi như: metanol, axeton, n-hexan, diclometan sự chênh lệch rất lớn, vì vậy việc bảo quản lạnh là bắt buộc. Các dung môi khác như cồn etylic, etyl axetat, 2-propanol có thể bảo quản ở nhiệt độ thường nếu điều kiện không cho phép.

3.3. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU GỪNG

3.3.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.3.1.1. Xác định phương pháp sấy nguyên liệu

Phương pháp sấy nguyên liệu có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu. Vấn đề ở đây là cần tìm được phương pháp sấy thích hợp sao cho nguyên liệu sau khi sấy có độ ẩm thích hợp, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu nhưng không làm biến đổi các chất nhạy cảm với nhiệt, gây ra ảnh hưởng xấu đến chất lượng nhựa dầu. Mặt khác, còn cần phải lưu ý đến các chi phí về năng lượng, thiết bị và công lao động cho quá trình sấy nguyên liệu.

Gừng gié được thái dọc thớ thành các lát có độ dày trung bình là 0,15 cm (theo tài liệu [43]) và được sấy khô tại các phương pháp sấy khác nhau tới độ ẩm thích hợp (4-5%). Gừng khô được xay nhỏ ở cùng độ mịn. Cân mỗi mẫu có khối lượng 100g, đem trích ly ở cùng điều kiện công nghệ như sau:

- Dung môi trích ly: cồn etylic 95%; Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu: 12/1
- Số lần trích ly: 3 lần; Thời gian trích ly: 13 giờ.
- Nhiệt độ trích ly: nhiệt độ phòng (khoảng 30⁰C)

Các thí nghiệm được thực hiện 3 lần. Dịch trích ly thu được đem cô đuổi dung môi, được làm sạch để thu nhựa dầu. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.17.

Bảng 3.17. Kết quả xác định phương pháp sấy nguyên liệu

Phương pháp sấy	Thời gian sấy (h)	Độ ẩm NL sau khi sấy (%)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Lượng ND so với tổng chất khô (%)	Nhận xét cảm quan về nhựa dầu gừng
50-55 ⁰ C	22,0	5,0	4,65	4,90	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi đặc trưng của gừng
60-65 ⁰ C	16,0	4,0	4,79	4,99	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi đặc trưng của gừng
75-80 ⁰ C	6,0	4,0	4,34	4,52	Màu nâu sẫm, ít mùi thơm tươi của gừng
Phơi nắng Sấy 80⁰C	8,0 -10,0 0,5	4,0	4,88	5,08	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi ngát đặc trưng của gừng
105 ⁰ C	3,0	4,0	4,19	4,36	Màu nâu đen, không có mùi thơm tươi, ngát

Từ các kết quả trên chỉ ra rằng phương pháp sấy nguyên liệu bằng phơi nắng (đến độ ẩm khoảng 12%) rồi đem sấy ở nhiệt độ 80°C khoảng 30 phút (đến độ ẩm 4%) cho hiệu suất và chất lượng tốt hơn cả. Hơn nữa, phương pháp này còn có ưu điểm khác là đỡ tốn năng lượng dùng để sấy. Phương pháp sấy ở khoảng nhiệt độ (60÷65°C) là phương pháp tốt để thay thế khi trời không có nắng vì hiệu suất và chất lượng nhựa dầu không kém hơn nhiều so với phương pháp phơi - sấy ở trên.

Theo nguyên lý, nguyên liệu càng khô thì càng tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly song sẽ rất khó khăn để sấy nguyên liệu đến độ ẩm quá thấp, mặt khác việc kéo dài thời gian sấy sẽ ảnh hưởng đến hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu. Qua tiến hành khảo sát, chúng tôi nhận thấy độ ẩm nguyên liệu thích hợp cho quá trình tách chiết nhựa dầu là 4-5%.

Như vậy, phương pháp sấy nguyên liệu thích hợp là: phơi nắng đến độ ẩm 12%, sau đó sấy ở nhiệt độ 80°C tới độ ẩm 4% hoặc sấy nguyên liệu ở 60-65°C tới độ ẩm 4%.

3.3.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu

Nguyên liệu trước khi trích ly cần được nghiền nhỏ nhằm phá vỡ tế bào nguyên liệu và tăng diện tích tiếp xúc giữa nguyên liệu với dung môi, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly. Tuy nhiên, nếu nghiền quá mịn sẽ làm giảm độ xốp của nguyên liệu, làm cản trở quá trình thoát dầu ra khỏi nguyên liệu. Vì vậy, cần xác định được độ mịn nguyên liệu thích hợp sao cho hiệu suất trích ly đạt cao nhất. Chúng tôi tiến hành nghiên cứu chiết tách nhựa dầu gừng với nguyên liệu được xay nhỏ ở các độ mịn khác nhau.

Gừng được sấy tới độ ẩm 4% theo phương pháp đã xác định được ở trên. Sau đó, gừng khô được xay tới các độ mịn khác nhau: $d \leq 0,5\text{mm}$; $0,5\text{mm} < d \leq 1,0\text{mm}$; $1,0\text{mm} < d \leq 1,5\text{mm}$; $1,5\text{mm} < d \leq 2,0\text{mm}$; $2,0\text{mm} < d \leq 2,5\text{mm}$ và $2,5\text{mm} < d \leq 3,0\text{mm}$, rồi được trích ly ở cùng điều kiện công nghệ. Kết quả về ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu tới hiệu suất thu nhận nhựa dầu được trình bày ở bảng 3.18.

Qua bảng 3.19 cho thấy nguyên liệu có độ mịn $1,0\text{mm} < d \leq 1,5\text{mm}$ cho hiệu suất trích ly cao nhất (49,48%). Khi độ mịn của nguyên liệu $d \leq 1,0\text{mm}$, hiệu suất trích ly không tăng hơn mà lại phần nào giảm đi. Nguyên nhân có thể là do khi được nghiền quá mịn, thể tích tự do của khối hạt giảm, làm cản trở sự thoát nhựa dầu và hạn chế sự tiếp xúc của dung môi với nguyên liệu.

Bảng 3.18. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Cỡ hạt (d) (mm)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong nguyên liệu
$d \leq 0,5$	4,93	5,14	48,40
$0,5 < d \leq 1,0$	4,99	5,20	49,01
$1,0 < d \leq 1,5$	5,04	5,25	49,48
$1,5 < d \leq 2,0$	4,78	4,98	46,93
$2,0 < d \leq 2,5$	4,19	4,36	41,09
$2,5 < d \leq 3,0$	3,70	3,85	36,29

Do đó chúng tôi lựa chọn độ mịn của nguyên liệu là $1,0\text{mm} < d \leq 1,5\text{mm}$ là độ mịn thích hợp để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.1.3. Xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân

Trong thành phần của gừng gié Hải dương, tinh bột chiếm tới 36%, xenluloza khoảng 13%, protein khoảng 7%. Các thành phần này ít nhiều có ảnh hưởng đến quá trình trích ly, vì vậy chúng tôi thử nghiệm xử lý nguyên liệu trước trích bằng enzym thủy phân nhằm nâng cao hiệu suất trích ly nhựa dầu. Chúng tôi lựa chọn Termamyl 120 và Viscozim L là hai chế phẩm enzym thường được dùng để xử lý nguyên liệu thực vật trước khi trích ly để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của việc xử lý nguyên liệu gừng bằng các enzym trên tới quá trình trích ly nhựa dầu. Kết quả thu được ở bảng 3.19.

Từ kết quả nhận được cho thấy xử lý nguyên liệu bằng enzym Viscozyme L cho hiệu suất trích ly cao hơn so với khi xử lý bằng enzym Termamyl 120. Như vậy, việc thủy phân các thành phần khác ngoài tinh bột đã ảnh hưởng phần nào đến hiệu suất trích ly. Xét về mặt kinh tế, xử lý nguyên liệu bằng enzym là không có lợi bởi vì hiệu suất trích ly tăng lên không nhiều (0,08%-1,61%) so với mẫu không sử dụng enzym. Vì vậy, chúng tôi thấy không cần phải xử lý nguyên liệu gừng bằng enzym thủy phân.

Vì vậy, dựa vào kết quả trên, chúng tôi quyết định không xử lý nguyên liệu gừng bằng enzym thủy phân.

Bảng 3.19. Ảnh hưởng của việc xử lý nguyên liệu bằng enzym đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu gừng

Tỷ lệ enzym/NL (%)	Hiệu suất trích ly khi xử lý NL bằng E. Termamyl 120 (%)		Hiệu suất trích ly khi xử lý NL bằng E. Viscozyme L (%)	
	So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL	So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL
0	5,25	49,48	5,25	49,48
0,03	5,30	49,95	5,32	50,14
0,04	5,34	50,33	5,36	50,52
0,05	5,36	50,52	5,40	50,89
0,06	5,38	50,71	5,41	50,99
0,07	5,38	50,71	5,41	50,99

3.3.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng

3.3.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Đối với quá trình trích ly nói chung và quá trình chiết tách nhựa dầu nói riêng, việc lựa chọn dung môi thích hợp là hết sức quan trọng. Trong số các loại dung môi hữu cơ, axeton, n-hexan, metanol, etyl axetat, dicloetan, cồn etylic (95%) được xem là những dung môi thích hợp nhất cho trích ly nhựa dầu gừng. Vì vậy, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm khảo sát với các loại dung môi này và các hệ dung môi: axeton : nước (2:1); cồn etylic 95% : nước (2:1); metanol : etyl axetat (1:1); cồn etylic 95% : etyl axetat (1:1) để lựa chọn được dung môi trích ly. Các thí nghiệm được thực hiện với khối lượng mỗi mẫu là 100g, được trích ly bằng phương pháp trích ly động (có khuấy trộn nguyên liệu) với cùng một lượng dung môi là 1400 ml và ở cùng các điều kiện công nghệ. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.20.

Từ kết quả thu được cho thấy dung môi cho hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng cao nhất là metanol, kế tiếp là cồn etylic 95% cho hiệu suất thấp hơn không nhiều (49,48% so với 51,74%), và cho hiệu suất thấp nhất là dung môi n-Hexan (28,37%). Việc thử nghiệm sử dụng các hệ dung môi cho trích ly nhựa dầu gừng đã không đem lại kết quả như mong muốn.

Khi lựa chọn dung môi cho việc trích ly các sản phẩm dùng trực tiếp cho thực phẩm và dược phẩm (như nhựa dầu gừng) thì ngoài yếu tố hoà tan chọn lọc cao người

ta còn lưu ý nhiều đến tính độc hại của dung môi. Bên cạnh đó, dung môi còn cần phải có các ưu điểm khác như rẻ tiền và dễ kiếm.

Kết hợp những yếu tố trên, chúng tôi chọn cồn etylic 95% là dung môi thích hợp nhất cho quá trình trích ly nhựa dầu gừng và sử dụng dung môi này cho các nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 3.20. Ảnh hưởng của dung môi trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong nguyên liệu
Axeton	3,51	3,66	34,49
n-Hexan	2,89	3,01	28,37
Metanol	5,27	5,49	51,74
Etyl axetat	3,44	3,58	33,74
Dicloetan	3,47	3,61	34,02
Cồn etylic 95%	5,04	5,25	49,48
Axeton + nước (tỷ lệ 2:1)	2,29	2,39	31,41
Cồn etylic 95% + nước (tỷ lệ 2: 1)	3,01	3,14	41,26
Metanol + etyl axetat (tỷ lệ 1 : 1)	3,45	3,59	47,17
Cồn etylic 95%+etylaxetat (tỷ lệ 1:1)	3,34	3,48	45,73

3.3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Việc khuấy trộn nguyên liệu có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu bởi vì sự thường xuyên đảo trộn giữa nguyên liệu và dung môi sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán nhựa dầu trong nguyên liệu vào dung môi. Tuy nhiên, một vấn đề đặt ra là tìm được tốc độ khuấy trộn thích hợp. Vì nếu khuấy trộn ở tốc độ quá cao sẽ gây ra hiện tượng phá vỡ các hạt nguyên liệu thành các phần nhỏ, làm cản trở quá trình trích ly. Do đó, chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn nguyên liệu tới hiệu suất trích ly nhựa dầu để tìm ra được tốc độ khuấy trộn thích hợp. Dựa vào các nghiên cứu sơ bộ, kết hợp với tham khảo các tài liệu,

chúng tôi tiến hành khảo sát ở các tốc độ 200; 300; 400; 450; 500 và 600 vòng/phút tại các điều kiện công nghệ như nhau. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.21.

Bảng 3.21. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn tới hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Tốc độ khuấy trộn (vòng/phút)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu
200	5,04	5,25	49,48
300	5,75	5,99	56,46
400	6,43	6,70	63,15
450	6,90	7,19	67,77
500	6,84	7,12	67,11
600	5,57	6,84	64,47

Qua bảng 3.22 cho thấy, với tốc độ khuấy trộn nguyên liệu là 450 vòng/phút cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất (67,77%). Khi tốc độ khuấy trộn là 600 vòng/phút, dịch sau trích ly rất khó lọc do có lẫn nhiều phần tử nguyên liệu nhỏ mịn.

Như vậy, tốc độ khuấy trộn nguyên liệu 450 vòng/phút là tốc độ phù hợp nhất và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của số lần trích ly tới hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Theo lý thuyết, số lần trích ly càng nhiều thì hàm lượng nhựa dầu thu được càng cao. Tuy nhiên, khi trích ly tới một lúc nào đó thì lượng nhựa dầu thu được là không đáng kể, trong khi đó lại phải tiêu tốn thời gian và dung môi để trích ly. Do đó, cần xác định số lần trích ly thích hợp để sao cho đạt hiệu quả kinh tế cao nhất. Kết quả thu được được thể hiện ở bảng 3.22.

Kết quả thu được cho thấy với cùng một lượng dung môi (1200 ml) nếu tăng số lần trích ly lên 3 lần, hiệu suất trích ly tăng 10,65 - 11,92% so với trích ly 1 lần và 6,5 - 7,77% so với trích ly 2 lần. Nhưng nếu tăng số lần trích ly lên 4 lần thì hiệu suất trích ly chỉ tăng 0,24% so với trích ly 3 lần. Như vậy rõ ràng trích ly 4 lần hiệu quả đem lại

không cao. Cũng theo kết quả ở bảng 3.22 ta thấy cùng số lần trích ly như nhau nhưng nếu tỷ lệ dung môi giữa các lần trích ly khác nhau cũng cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu khác nhau. Theo đó, nếu lượng dung môi cho vào lần 1 cao hơn các lần tiếp theo thì lượng nhựa dầu thu được sẽ cao hơn. Xét về mặt kinh tế và mục tiêu kỹ thuật, chúng tôi lựa chọn số lần trích ly là 3 lần với tỷ lệ dung môi giữa các lần trích ly là: lần 1: 1/5,5; lần 2: 1/4; lần 3: 1/2,5.

Bảng 3.22. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Số lần TL	Lượng DM sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1	1200	5,61	5,84	55,04
2	Lần 1: 600 Lần 2: 600	5,73	5,97	56,27
2	Lần 1: 700 Lần 2: 500	6,03	6,28	59,19
3	Lần 1: 500 Lần 2: 400 Lần 3: 300	6,40	6,97	65,69
3	Lần 1: 550 Lần 2: 400 Lần 3: 250	6,82	7,10	66,96
4	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 250 Lần 4: 250	6,84	7,13	67,20
5	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 250 Lần 4: 250 Lần 5: 200	6,92	7,21	67,95

3.3.2.4. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất trích ly

Ta biết rằng sử dụng càng nhiều dung môi để trích ly thì khả năng khuếch tán của nhựa dầu vào dung môi càng lớn nhưng nếu lượng dung môi quá lớn mà hiệu suất thu nhận nhựa dầu tăng không đáng kể thì sẽ không hiệu quả, hao tổn dung môi, tổn

thời gian và năng lượng để đuổi dung môi. Do đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu để tìm ra lượng dung môi thích hợp trong trích ly nhựa dầu gừng. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.23.

Bảng 3.23. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Tỷ lệ dung môi: nguyên liệu	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL
10:1	5,29	5,51	51,53
11:1	6,13	6,39	60,18
12:1	6,82	7,10	66,96
14:1	6,88	7,17	67,55
16:1	6,91	7,20	67,86

Kết quả bảng 3.23 thể hiện rõ ràng khi lượng dung môi trích ly tăng thì lượng nhựa dầu thu được cũng tăng lên, nhưng không tăng lên theo một tỷ lệ nhất định. Khi tỷ lệ dung môi:nguyên liệu là 11:1 thì hiệu suất trích nhựa dầu tăng so với khi tỷ lệ 10:1 là 8,56%; khi tỷ lệ dung môi : nguyên liệu tăng lên 12:1 thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu tăng là 6,78%. Tuy nhiên, khi tỷ lệ dung môi:nguyên liệu tăng lên 14:1; 16:1 thì lượng nhựa dầu thu được tăng chưa đến 1%. Điều này cho thấy lượng dung môi trích ly bằng 12 lần so với lượng nguyên liệu đã trích ly được gần như tối đa lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu; khi lượng dung môi sử dụng tăng lên thêm nữa thì lượng nhựa dầu thu nhận được tăng không đáng kể.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn tỷ lệ dung môi:nguyên liệu= 12:1 là tỷ lệ thích hợp cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly

Nhiệt độ trích ly là một trong những yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình trích ly. Thông thường nhiệt độ trích ly càng cao sẽ làm cho độ xốp của nguyên liệu tăng lên (do nguyên liệu trương nở) và nhựa dầu sẽ linh động hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly. Trái lại, nhiệt độ tăng cao sẽ thúc đẩy các biến đổi hoá học

của các thành phần có trong nguyên liệu (đặc biệt là các nhựa dầu nhạy cảm với nhiệt), dẫn đến chất lượng của nhựa dầu sẽ bị thay đổi, thường theo chiều hướng xấu đi. Chúng tôi tiến hành trích ly nhựa dầu ở các nhiệt độ: 30⁰C, 40⁰C, 45⁰C, 50⁰C, 55⁰C, 60⁰C, 70⁰C và 80⁰C. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.24.

Bảng 3.24. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Nhiệt độ trích ly (°C)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)		Nhận xét cảm quan về sản phẩm nhựa dầu
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL	
30	6,82	7,10	66,96	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
40	8,25	8,59	80,96	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
45	9,20	9,58	90,35	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
50	9,84	10,25	96,61	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên
55	9,89	10,30	97,12	Màu nâu đậm, bắt đầu có hiện tượng mất mùi thơm tự nhiên
60	9,93	10,34	97,46	Màu nâu sẫm, mất nhiều mùi thơm ngát tự nhiên
70	9,91	10,32	97,27	Màu nâu đen, có dấu hiệu biến đổi mùi thơm
80	9,82	10,23	96,42	Màu nâu đen, biến đổi mùi thơm rõ rệt

Kết quả bảng 3.24 thể hiện rõ ràng là khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất trích ly nhựa dầu tăng, tuy nhiên, sự tăng nhiệt độ cũng đồng thời ảnh hưởng xấu tới chất lượng nhựa dầu. Nhựa dầu khi ở nhiệt độ trích ly 30⁰C, 40⁰C và 45⁰C có mùi thơm ngát tự nhiên, màu nâu đậm đặc trưng của nhựa dầu gừng, song hiệu suất trích ly còn thấp. Nhiệt độ trích ly tăng lên 50⁰C, mùi thơm tự nhiên có giảm đi nhưng không đáng kể, hiệu suất trích ly tăng khá cao. Khi trích ly nhựa dầu ở 55⁰C bắt đầu có hiện tượng mất mùi thơm tự nhiên, đặc biệt ở 60⁰C, 70⁰C và 80⁰C sản phẩm thu được có sự biến đổi rõ rệt về mùi thơm và màu sắc tuy hiệu suất trích ly có tăng lên (nhưng tăng không nhiều). Qua đó cho thấy nhiệt độ có ảnh hưởng quan trọng tới chất lượng cũng như

hiệu suất thu nhận nhựa dầu và 50°C là nhiệt độ trích ly đảm bảo được cả yêu cầu về chất lượng sản phẩm lẫn yêu cầu về hiệu suất trích ly.

Như vậy, nhiệt độ trích ly thích hợp nhất cho trích ly nhựa dầu gừng là 50°C và nhiệt độ này được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.6. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly

Điều dễ nhận thấy thời gian trích ly càng dài thì lượng nhựa dầu thu được càng lớn, nhưng nếu thời gian quá dài thì dẫn đến chi phí cho quá trình trích ly quá cao. Vì vậy, cần phải tiến hành khảo sát để xác định được thời gian thích hợp cho việc chiết tách nhựa dầu đạt hiệu quả cao nhất. Tổng thời gian cho 3 lần trích ly được khảo sát là 8 giờ, 9 giờ, 10 giờ, 11 giờ, 12 giờ, 13 giờ và 14 giờ. Các mẫu thí nghiệm được tiến hành tại cùng các điều kiện công nghệ. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.25.

Bảng 3.25. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Thời gian trích ly (giờ)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong nguyên liệu
8	8,56	9,03	85,11
9	8,95	9,32	87,84
10	9,45	9,84	92,76
11	9,78	10,19	96,04
12	9,83	10,23	96,38
13	9,86	10,25	96,61
14	9,89	10,30	97,08

Theo kết quả bảng 3.25, thời gian trích ly càng tăng thì hiệu suất trích ly tăng lên. Song khi thời gian trích ly tăng đến một lúc nào đó thì lượng nhựa dầu tăng lên không đáng kể. Khi thời gian trích ly là 11 giờ, hiệu suất trích ly đạt 96,04%, nhưng khi trích ly trong 14 giờ hiệu suất trích ly chỉ tăng 1,04%. Như vậy trích ly nhựa dầu trong thời gian 11 giờ là thích hợp, khoảng thời gian đó đủ để phần lớn lượng nhựa dầu trong nguyên liệu khuếch tán vào dung môi trích ly. Nếu kéo dài thêm thời gian trích ly thì hiệu suất trích ly tăng lên không nhiều.

Do đó, chúng tôi chọn thời gian trích ly nhựa dầu gừng là 11 giờ và sử dụng thời gian này cho các thí nghiệm sau.

3.3.2.7. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng

Trong những phương pháp phổ biến cho trích ly nhựa dầu, chúng tôi lựa chọn 5 phương pháp để nghiên cứu lựa chọn ra phương pháp thích hợp nhất đối với việc sản xuất nhựa dầu gừng, bao gồm: trích ly tĩnh, trích ly động (có khuấy trộn nguyên liệu và dung môi), trích ly bằng Soxlet, trích ly bằng thiết bị siêu âm và phương pháp chưng cất kết hợp trích ly (đầu tiên chưng cất để thu nhận tinh dầu, sau đó phân bã sau chưng cất được làm khô và trích ly lấy nhựa, phối hợp phần tinh dầu và phần nhựa thu được sẽ cho ta sản phẩm nhựa dầu). Kết quả thí nghiệm được ghi ở bảng 3.26.

Bảng 3.26. Ảnh hưởng của các phương pháp trích ly tới quá trình trích ly nhựa dầu gừng

Phương pháp trích ly	Thời gian trích ly (h)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)		Nhận xét cảm quan về sản phẩm nhựa dầu
			So với tổng CK	So với lượng nhựa dầu có trong NL	
Tĩnh	11	2,93	3,05	28,75	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	36	6,18	6,44	60,69	
Động	9	8,95	9,32	87,84	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	11	9,78	10,19	96,04	
Bằng TB siêu âm	9	9,43	9,82	92,55	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	11	9,89	10,30	97,12	
Bằng Soxlet	9	8,24	8,58	80,87	Màu nâu đen, có sự biến đổi rõ rệt về mùi vị.
	11	8,37	8,72	82,19	
Chưng cất - trích ly	–	7,65	7,97	75,07	Màu nâu, mùi vị hài hoà, có nhiều mùi thơm của terpen

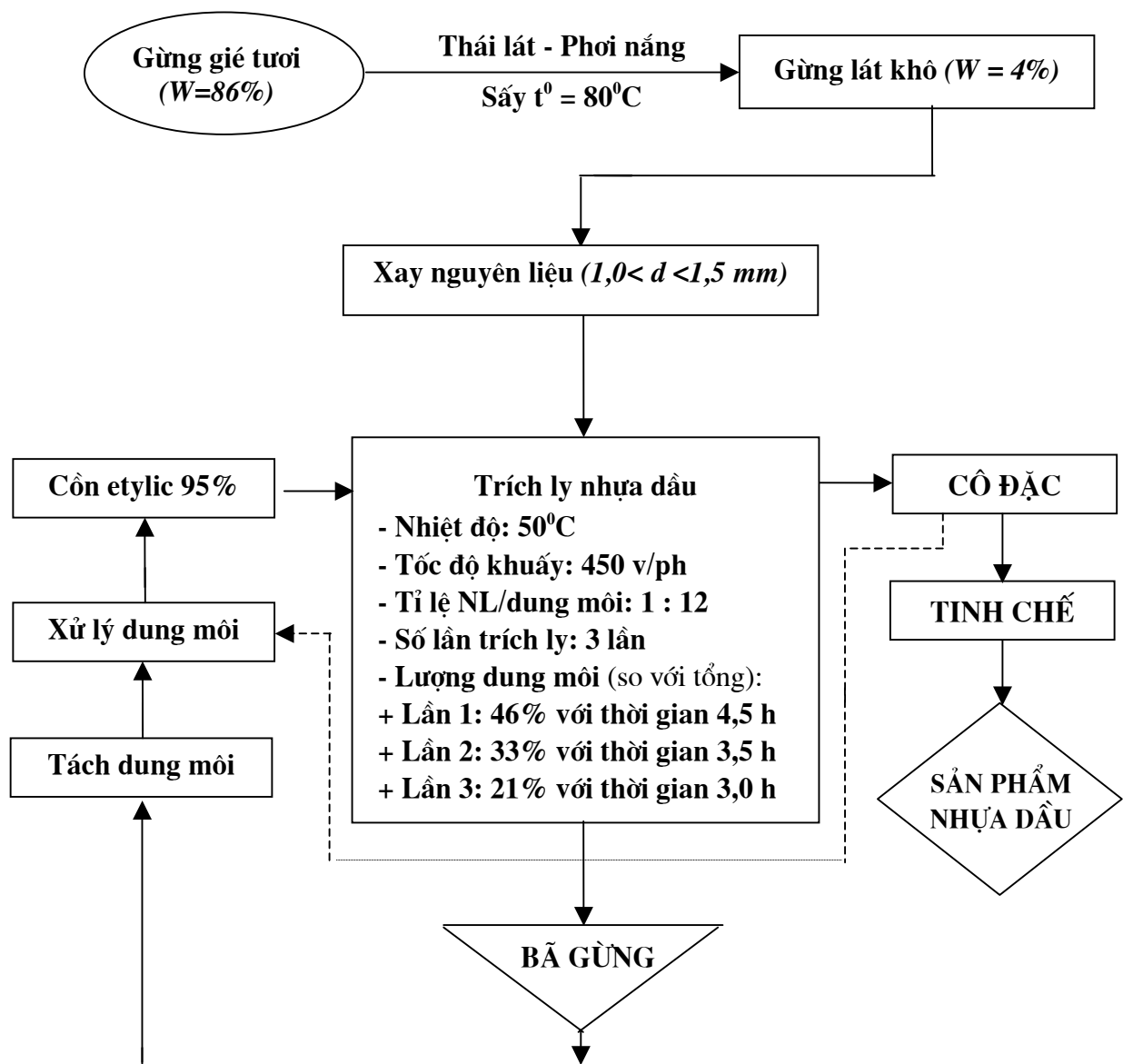
Kết quả bảng 3.26 cho thấy phương pháp trích ly tĩnh cho hiệu suất trích ly thấp nhất, để đạt được hiệu suất trích ly tương đối thì thời gian trích ly phải kéo dài gấp 3 lần. Phương pháp trích ly động và trích ly bằng Soxlet đều cho hiệu suất cao. Tuy nhiên, phương pháp trích ly bằng Soxlet cho chất lượng nhựa dầu kém do nhiệt độ

trong quá trình trích ly chính là nhiệt độ sôi của dung môi (80°C). Hiệu suất trích ly ở phương pháp này thấp hơn phương pháp trích ly động do có hiện tượng “đóng bánh” nguyên liệu trong quá trình trích ly, làm cản trở sự thoát nhựa dầu vào dung môi. Phương pháp kết hợp chưng cất với trích ly cho chất lượng nhựa dầu tốt hơn cả, tuy nhiên hiệu suất trích ly thấp, hơn nữa việc tiến hành phức tạp. Trích ly bằng thiết bị siêu âm cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, chất lượng sản phẩm tốt, tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là thiết bị và thao tác khá phức tạp nên không được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Có thể thấy rằng phương pháp trích ly động có nhiều ưu điểm nhất trong các phương pháp trên, đó là cho hiệu suất trích ly cao (96,04%), chất lượng nhựa dầu đảm bảo, thời gian trích ly không quá dài. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp trích ly động để trích ly nhựa dầu gừng.

Sau toàn bộ quá trình nghiên cứu về công nghệ trích ly nhựa dầu gừng, chúng tôi đã đưa ra được quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng được thể hiện ở sơ đồ 3.1.

Diễn giải sơ đồ quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng:

Gừng gié Hưng Yên sau khi mua về được rửa sạch, để ráo nước rồi thái lát mỏng. Gừng thái lát được phơi nắng đến độ ẩm khoảng 12% (thời gian khoảng 2 ngày nắng), sau đó được sấy trong tủ sấy đối lưu có thông gió ở nhiệt độ 80°C đến độ ẩm 4% trong khoảng 30 phút. Tiếp theo, gừng khô được xay đến độ mịn $1,0\text{mm} < d < 1,5\text{ mm}$, rồi đem trích ly trong hệ thống thiết bị trích ly kín, có cánh khuấy. Quá trình trích ly được thực hiện 3 lần với dung môi là cồn etylic 95%, tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/12 (lần 1: 1/5,5; lần 2: 1/4; lần 3: 1/2,5), nhiệt độ trích ly là 50°C và tổng thời gian cho 3 lần trích ly là 11 giờ (4,5 + 3,5 + 3,0). Trong quá trình trích ly, nguyên liệu và dung môi được đảo trộn bằng cánh khuấy với tốc độ 450 v/ph. Sau mỗi lần trích ly, dịch trích ly được lọc rồi cô đặc ở áp suất chân không. Nhựa dầu thô sau khi cô đặc tiếp tục được tinh chế để thu được sản phẩm nhựa dầu sạch. Bã gừng sau trích ly được thu hồi dung môi và chuyển sang bộ phận xử lý và tái sử dụng. Dung môi thu hồi được kiểm tra, xử lý và sử dụng lại cho các lần trích ly sau.



Sơ đồ 3.1: Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng

3.4. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU TỎI

Thành phần chính của nhựa dầu tỏi là alixin (*Diallylthiosulphinat*). Hợp chất này có tính kháng vi sinh vật rất mạnh và có ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp dược phẩm. Tuy nhiên, Alixin là chất rất kém bền và thường bị biến đổi trong quá trình khai thác và bảo quản nhựa dầu, tạo thành các hợp chất sulphua khác có độ bền cao hơn. Sự thay đổi này làm giảm đi nhiều tính kháng vi sinh vật của nhựa dầu tỏi, trong khi khả năng tạo hương vị của nó thay đổi không đáng kể. Vì vậy, tùy thuộc vào mục đích sử dụng nhựa dầu tỏi mà người ta lựa chọn phương pháp khai thác thích hợp. Dựa theo tài liệu tham khảo và kết quả các nghiên cứu sơ bộ chúng tôi lựa chọn hai phương pháp thu nhận nhựa dầu tỏi. Phương pháp 1 trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi cho sản phẩm sử dụng trong dược phẩm. Phương pháp 2 trích ly nhựa dầu từ nguyên liệu khô để ra sản phẩm cho công nghiệp thực phẩm.

3.4.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân

Trong củ tỏi, ngoài nhựa dầu còn chứa các thành phần khác như tinh bột (45,33%), protein (13,64%), xenluloza (9,50%)... Các thành phần này với hàm lượng tương đối cao sẽ gây cản trở cho việc trích ly nhựa dầu ra khỏi nguyên liệu. Do đó, việc xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu vì các enzym thủy phân có tác dụng phá vỡ các mô thực vật, thủy phân một số chất không tan, làm giảm độ nhớt của nguyên liệu, nhờ đó làm tăng hiệu suất trích ly và chất lượng nhựa dầu.

Quá trình xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố. Vì vậy, để quá trình thủy phân đạt hiệu quả cao cần lựa chọn được chế độ thủy phân thích hợp nhất. Sau đây, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố chính trong quá trình thủy phân đến kết quả trích ly nhựa dầu tỏi.

3.4.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của loại enzym thủy phân đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Dựa vào hàm lượng các thành phần chính của nguyên liệu tỏi và căn cứ theo các tài liệu tham khảo, chúng tôi tiến hành khảo sát trên một số loại enzym: Neutrased (N), Pectinex Ultra SPL (P), Cellulast (C), Viscozym (V). Thí nghiệm được tiến hành như

sau: 300g tỏi tươi đã bóc vỏ ngoài và bỏ lõi, xay nhỏ rồi cho vào khối nguyên liệu 200ml H₂O. Sau đó, mỗi mẫu thí nghiệm được bổ sung một loại enzym với nồng độ enzym là 0,1%. Làm thêm một mẫu đối chứng không cho enzym. Tất cả các mẫu đều được thủy phân ở nhiệt độ 40⁰C, pH: 6 (pH của tỏi) và thời gian là 5 giờ. Sau khi kết thúc thủy phân, tiến hành lọc bã, rồi trích ly nhựa dầu tỏi trong dịch lọc bằng etyl axetat (2 lần x 100ml). Dung dịch hữu cơ trong etyl axetat được gộp lại và làm khô bằng Na₂SO₄. Quá trình đuổi dung môi được thực hiện ở thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.27.

Bảng 3.27. Ảnh hưởng của một số loại enzym thủy phân đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Enzym	Lượng ND thu được(g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Nhận xét
Đối chứng	0,75	0,74	51,45	Rất khó lọc
Neutrased (N)	0,89	0,87	60,84	Khó lọc
Pectinex (P)	0,98	0,96	67,13	lọc bình thường
Cellulast (C)	0,94	0,92	64,34	Khó lọc
Viscozym (V)	0,98	0,96	67,13	lọc bình thường

Kết quả ở bảng 3.28 cho thấy nếu sử dụng các enzym riêng rẽ thì 2 loại enzym P và V cho hiệu suất trích ly cao hơn, quá trình trích ly diễn ra dễ dàng hơn. Nhưng nhìn chung sử dụng một loại enzym thủy phân hiệu suất trích ly nhựa dầu chưa cao. Vì vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của hệ các enzym đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.28.

Bảng 3.28. Ảnh hưởng của hệ enzym thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Enzym	Lượng ND thu được(g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Nhận xét
P + V	1,19	1,17	81,58	Dễ lọc
P + V + N	1,21	1,19	82,96	Dễ lọc
P + V + C	1,20	1,18	82,27	Dễ lọc
P+V+C+N	1,22	1,20	83,64	Dễ lọc

Qua bảng 3.28 cho thấy kết hợp 4 loại enzym trong quá trình thủy phân, cho hiệu suất trích ly nhựa dầu cao nhất, song cao hơn mẫu xử lý bằng 2 loại enzym (P+V) không đáng kể. Rõ ràng, việc cho thêm 2 loại enzym N và C đã không mang lại hiệu quả. Xét về mặt kinh tế, chúng tôi lựa chọn hệ enzym (P+V) để tiến hành các thí nghiệm sau.

3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ enzym tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Sau khi đã lựa chọn được hệ enzym thích hợp nhất để thủy phân nguyên liệu tỏi (P + V), chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ các enzym này đến hiệu suất trích ly và hiệu quả kinh tế. Nồng độ enzym Viscozym và Pectinex Ultra SPL được khảo sát từ 0,04 – 0,14% (so với trọng lượng tỏi tươi). Đầu tiên cố định nồng độ enzym P là 0,1% và thay đổi nồng độ enzym V từ 0,04 - 0,14%. Khi đã lựa chọn được nồng độ enzym V thích hợp nhất thì cố định nồng độ enzym này rồi thay đổi nồng độ enzym P từ 0,04 - 0,14% để lựa chọn nồng độ enzym P thích hợp nhất. Mỗi thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song với khối lượng mẫu là 300g tỏi tươi, xay nhỏ rồi bổ sung 200ml nước. Quá trình thủy phân và trích ly được thực hiện trong các điều kiện như đã trình bày ở phần 3.4.1.1. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.29.

Bảng 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ các enzym trong quá trình thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Nồng độ enzym V (%)	Nồng độ enzym P (%)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)
0,04	0,10	0,98	0,96	67,13
0,06	0,10	1,06	1,04	72,73
0,08	0,10	1,13	1,11	77,62
0,10	0,10	1,19	1,17	81,58
0,12	0,10	1,23	1,21	84,33
0,14	0,10	1,23	1,21	84,33
0,12	0,04	1,08	1,06	74,04
0,12	0,06	1,15	1,13	78,84
0,12	0,08	1,22	1,20	83,92
0,12	0,10	1,23	1,21	84,33
0,12	0,12	1,23	1,21	84,33
0,12	0,14	1,23	1,21	84,33

Qua bảng 3.29 cho thấy nồng độ enzym V là 0,12% và nồng độ enzym P là 0,08% (so với trọng lượng tỏi tươi) cho hiệu suất trích ly nhựa dầu cao và phù hợp với chỉ tiêu kinh tế. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nồng độ enzym P là 0,08% và nồng độ enzym V là 0,12% để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu đến quá trình thủy phân tỏi bằng enzym

Lượng nước bổ sung vào nguyên liệu (trước khi cho enzym vào) có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình thủy phân nguyên liệu tỏi cũng như quá trình trích ly nhựa dầu tỏi. Việc bổ sung nước tạo điều kiện thuận lợi cho enzym hoạt động nhưng nếu lượng nước quá nhiều sẽ làm cho dịch loãng, gây trở ngại cho quá trình trích ly nhựa dầu. Vì vậy, vấn đề đặt ra là cần tìm được tỷ lệ nước bổ sung/ nguyên liệu thích hợp nhất vừa thuận lợi cho sự thủy phân nguyên liệu vừa không ảnh hưởng xấu đến quá trình trích ly nhựa dầu. Thí nghiệm được tiến hành như sau: 300g tỏi tươi đã bóc vỏ ngoài và bỏ lõi, xay nhỏ và bổ sung nước theo các tỷ lệ nước bổ sung/ nguyên liệu như sau: 2 : 3; 1 : 1; 3 : 2; 2 : 1, sử dụng 2 loại enzym với nồng độ của mỗi loại enzym là P: 0,08% ; V: 0,12% (so với trọng lượng tỏi tươi). Quá trình thủy phân và trích ly được thực hiện với các chế độ như phần 3.4.1.1. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.30.

Bảng 3.30. Ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu trong quá trình thủy phân tỏi hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Tỷ lệ nước/NL	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Nhận xét
2 : 3	1,22	1,20	83,92	Khó đảo trộn
1 : 1	1,25	1,23	86,01	Dễ đảo trộn
3 : 2	1,20	1,18	83,22	Dịch loãng, tổn dung môi và tổn thất nhựa dầu
2 : 1	1,14	1,12	78,32	Dịch loãng, tổn dung môi và tổn thất nhựa dầu

Kết quả ở bảng 3.30 cho thấy khi tỷ lệ nước/nguyên liệu thấp (2 : 3), sự tiếp xúc giữa nguyên liệu và enzym bị hạn chế, do đó hiệu quả thủy phân không cao. Nhưng khi lượng nước cho vào quá nhiều sẽ gây ra tổn thất nhựa dầu vào pha nước, làm giảm hiệu

suất trích ly nhựa dầu đồng thời tốn dung môi trích ly. Như vậy, tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu thích hợp nhất là 1 : 1.

3.4.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi bằng enzym.

Để xác định nhiệt độ thủy phân thích hợp nhất, chúng tôi tiến hành thí nghiệm với các nhiệt độ từ 15 – 60⁰C. Các thí nghiệm được tiến hành với khối lượng mẫu là 300g, tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu là 1 : 1, sử dụng hệ enzym (P+V) với nồng độ đã được lựa chọn ở phần 3.4.1.2, cố định các chế độ công nghệ khác. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.31.

Bảng 3.31. Ảnh hưởng của nhiệt độ trong quá trình thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi.

Nhiệt độ (°C)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)
15	1,11	1,09	76,22
t⁰ phòng (20-25⁰C)	1,27	1,25	87,41
30	1,27	1,25	87,41
40	1,25	1,23	86,01
50	1,10	1,08	75,52
60	0,72	0,71	49,65

Qua bảng 3.31 cho thấy nhiệt độ thủy phân từ 20-30⁰C cho hiệu suất trích ly nhựa dầu cao nhất và khoảng nhiệt độ này rất thuận tiện cho quá trình sản xuất. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ thích hợp nhất cho quá trình thủy phân nguyên liệu tỏi là 20-30⁰C.

3.4.1.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi bằng enzym.

Với nhiệt độ thủy phân được lựa chọn là 20 - 30⁰C, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu lựa chọn giá trị pH thích hợp nhất đối với quá trình thủy phân nguyên liệu tỏi, cho hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu tỏi cao nhất. Các bước tiến hành thí nghiệm tương tự mục 3.4.1.1 và pH được khảo sát từ 4 – 8. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.32.

Bảng 3.32. Ảnh hưởng của pH trong quá trình thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi.

pH	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Cảm quan nhựa dầu tỏi
4	1,11	1,09	76,22	Đặc sánh, vàng nâu, có mùi thơm đặc trưng của tỏi
5	1,30	1,28	89,51	
5,5	1,30	1,28	89,51	
6	1,27	1,25	87,41	
7	1,08	1,06	74,13	
8	0,98	0,96	67,13	

Qua bảng 3.32 cho thấy quá trình thủy phân nguyên liệu được thực hiện ở pH = 5 và 5,5 cho kết quả trích ly nhựa dầu cao nhất. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn pH dịch thủy phân là 5 - 5,5 cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy phân tỏi bằng enzym đến hiệu suất trích ly nhựa dầu.

Thời gian thủy phân nguyên liệu cũng là một yếu tố ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả thủy phân, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi. Vì vậy, cần xác định thời gian thủy phân thích hợp nhất sao cho quá trình thủy phân triệt để mà không lãng phí thời gian. Các thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song, khối lượng mẫu là 300g với các chế độ thủy phân đã được lựa chọn ở trên. Thời gian thủy phân được khảo sát là: 3h, 4h, 5h, 6h, 7h và 8h. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.33.

Bảng 3.33. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Thời gian (h)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Cảm quan nhựa dầu tỏi
3	1,04	1,02	71,33	Đặc sánh, vàng nâu, có mùi thơm đặc trưng của tỏi
4	1,19	1,17	81,82	
5	1,30	1,28	89,51	
6	1,33	1,30	90,91	
7	1,35	1,32	92,31	
8	1,36	1,33	93,01	

Kết quả thu được cho thấy thời gian thủy phân nguyên liệu tối thích hợp nhất là 7 giờ vì nếu có tăng thêm nữa thì hiệu suất trích ly nhựa dầu tăng lên không đáng kể.

Từ những kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi đã lựa chọn được chế độ công nghệ thích hợp cho trích ly nhựa dầu tối từ nguyên liệu được xử lý bằng enzym thủy phân như sau:

- Loại enzym thủy phân thích hợp: *Pectinex Ultra SPL (P)* và *Viscozym (V)*
- Nồng độ mỗi loại enzym: *P: 0,08%; V: 0,12%* (so với trọng lượng tối tươi).
- Tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu là *1:1*
- Nhiệt độ thủy phân thích hợp: *20 – 30⁰C*
- pH thích hợp: *5 - 5,5*
- Thời gian thủy phân: *7h*

3.4.2. Nghiên cứu các chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tối từ nguyên liệu khô

3.4.2.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.4.2.1.1. Xác định chế độ sấy nguyên liệu tối

Với phương pháp công nghệ này, nguyên liệu tối cần được sấy khô đến độ ẩm khoảng 6-7%. Kết quả phân tích các thành phần của tối cho thấy hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu tối không cao, rất dễ bị tổn thất hoặc biến đổi bởi nhiệt độ. Vì vậy, việc sấy nguyên liệu có thể gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng sản phẩm nhựa dầu tối. Để hạn chế tối đa những ảnh hưởng xấu này, chúng tôi nghiên cứu nhằm xác định chế độ sấy nguyên liệu phù hợp nhất.

Nguyên liệu tối Hải Dương được thái lát rồi sấy ở các chế độ khác nhau rồi xay đến cùng độ mịn, sau đó được trích ly trong điều kiện công nghệ như sau:

- | | |
|-------------------------------------|--|
| - Dung môi trích ly: cồn etylic 95% | - Tốc độ khuấy trộn: 200v/ph |
| - Số lần trích ly: 2 lần | - Nhiệt độ trích ly: 35 ⁰ C |
| - Tỷ lệ nguyên liệu/dung môi: 1/8 | - Thời gian trích ly: 5 h (lần 1: 3h; lần 2: 2h) |

Sau khi trích ly, nhựa dầu tối thô được tinh chế theo cùng một phương pháp đã trình bày ở phần phương pháp nghiên cứu. Các thí nghiệm đều được thực hiện 3 mẫu song song, lấy kết quả trung bình với khối lượng mỗi mẫu là 200g. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.34.

So sánh hiệu suất thu nhận và chất lượng cảm quan của nhựa dầu tối thu được với các chế độ sấy khác nhau ta thấy chất lượng nhựa dầu tối chịu ảnh hưởng rất lớn

bởi nhiệt độ. Khi sấy ở nhiệt độ 50 - 55⁰C, chất lượng nhựa dầu tỏi thu được còn tốt. Khi tăng nhiệt độ sấy lên 60 - 65⁰C đã bắt đầu thấy có hiện tượng giảm mùi thơm tự nhiên của tỏi và khi nhiệt độ sấy là 100 - 105⁰C thì nhựa dầu tỏi thu được bị biến đổi mùi vị rất rõ rệt. Xét cả về hiệu suất thu nhận nhựa dầu và chất lượng cảm quan của nhựa dầu tỏi, phương pháp phơi nắng (đến độ ẩm 12%) rồi sấy ở 80⁰C trong thời gian ngắn (đến độ ẩm 7%) là thích hợp nhất đối với việc xử lý nguyên liệu tỏi.

Bảng 3.34. Ảnh hưởng của chế độ sấy đến hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu tỏi

Chế độ sấy	Thời gian sấy, h	Độ ẩm NL sau khi sấy, %	Lượng nhựa dầu thu được, g	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Nhận xét cảm quan
50-55 ⁰ C	24	7	0,58	0,32	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, có mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
60-65 ⁰ C	22	7	0,57	0,31	Chất lỏng đặc, màu vàng nâu, giảm mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
75-80 ⁰ C	18	7	0,56	0,30	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, ít mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
Phơi nắng	24	12	0,61	0,33	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, có mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
Sấy ở 80⁰C	6	7			
100-105 ⁰ C	8	7	0,53	0,28	Chất lỏng đặc, có màu nâu sẫm, có hiện tượng biến đổi mùi vị

3.4.2.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp

Nguyên liệu tỏi sau khi phơi, sấy đến độ ẩm 7% được xay đến các độ mịn khác nhau rồi trích ly trong cùng điều kiện công nghệ và tinh chế theo cùng một phương pháp. Các thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song với khối lượng mỗi mẫu là 200g. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.35.

Bảng 3.35. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly

Kích thước hạt NL, d (mm)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% tổng lượng nhựa dầu có trong NL)
d ≤ 1	0,65	0,35	24,48
1 < d ≤ 2	0,57	0,31	21,68
2 < d ≤ 3	0,46	0,25	17,48
d > 3	0,39	0,21	14,69

Từ kết quả ở bảng 3.35 ta thấy khi kích thước hạt nguyên liệu càng nhỏ thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu càng tăng. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn độ mịn thích hợp cho quá trình trích ly nhựa dầu tỏi là $d \leq 1\text{mm}$.

3.4.2.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

3.4.2.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Đối với tỏi, chúng tôi tiến hành trích ly với các dung môi: axeton, n-hexan, metanol, cồn etylic 95%, etyl axetat, dicloetan và các hệ dung môi: Axeton+nước (tỷ lệ 2 : 1); cồn etylic 95% + nước (tỷ lệ 2:1); cồn etylic 95%+ etyl axetat (tỷ lệ 1:1), sau đó so sánh hiệu suất thu nhận nhựa dầu, tính kinh tế, độ an toàn... nhằm lựa chọn loại dung môi thích hợp nhất. Các thí nghiệm đều được thực hiện với khối lượng mẫu là 200g. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.36.

Bảng 3.36. Ảnh hưởng của loại dung môi đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu tỏi

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)
Axeton	0,52	0,28	19,58
n-Hexan	0,43	0,23	16,08
Metanol	0,69	0,37	25,87
Cồn etylic 95%	0,65	0,35	24,48
Etyl axetat	0,49	0,26	18,18
Dicloetan	0,45	0,24	16,78
Axeton+nước (2:1)	0,50	0,27	18,88
Cồn etylic 95%+ nước (2:1)	0,62	0,33	23,08
Cồn etylic 95%+ etylaxetat (1:1)	0,59	0,32	22,38

Xét về mặt hiệu suất, metanol cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, sau đó đến cồn etylic 95%. Sự kết hợp giữa các dung môi đã không mang lại hiệu quả. Vì vậy, xét cả về tính kinh tế lẫn độ an toàn cho người sản xuất và người sử dụng, chúng tôi lựa chọn cồn etylic 95% làm dung môi trích ly nhựa dầu tỏi.

3.4.2.2.2. Ảnh hưởng của số lần trích ly số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của 2 yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất trích ly cũng như hiệu quả kinh tế, đó là: số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi. Thí nghiệm được thực hiện 3 mẫu song song trong cùng điều kiện công nghệ với khối lượng mẫu là 200g. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.37.

Bảng 3.37. Ảnh hưởng của số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Số lần trích ly	Lượng dung môi sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng nhựa dầu có trong NL)
1	1400	0,58	0,31	21,68
1	1600	0,63	0,34	23,78
2	Lần 1: 800 Lần 2: 800	0,73	0,39	27,27
2	Lần 1: 900 Lần 2: 700	0,76	0,41	28,67
3	Lần 1: 700 Lần 2: 500 Lần 3: 400	0,83	0,45	31,47
2	Lần 1: 1000 Lần 2: 800	0,85	0,46	32,17
3	Lần 1: 800 Lần 2: 600 Lần 3: 400	0,87	0,47	32,87
4	Lần 1: 700 Lần 2: 500 Lần 3: 400 Lần 4: 400	0,89	0,48	33,57

Với kết quả thu được có thể nhận thấy rõ ảnh hưởng tương hỗ của số lần trích ly và lượng dung môi trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi, từ đó xác định được số lần trích ly thích hợp là 2 lần và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/9.

3.4.2.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn

Tốc độ khuấy trộn có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu khi trích ly. Nó làm tăng khả năng tiếp xúc giữa nguyên liệu và dung môi nhưng cũng có thể gây bất lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu ra khỏi nguyên liệu. Vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát với các tốc độ khuấy trộn: 200v/ph, 300v/ph, 400v/ph, 500v/ph và 600v/ph, trên cơ sở so sánh hiệu suất thu nhận nhựa dầu tỏi lựa chọn ra tốc độ khuấy trộn thích hợp nhất. Các mẫu thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song với khối lượng mỗi mẫu là 200g. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.38.

Bảng 3.38. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Tốc độ khuấy trộn (vòng/phút)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng nhựa dầu có trong NL)
200	0,85	0,46	32,17
300	1,18	0,63	44,06
400	1,47	0,79	55,24
500	1,62	0,87	60,84
600	1,58	0,85	59,44

Từ kết quả thu được ở bảng 3.38 cho thấy khi tốc độ khuấy trộn ≤ 500 vòng/phút thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu tăng theo tốc độ khuấy trộn. Khi tốc độ khuấy trộn nguyên liệu cao quá (≥ 600 vòng/phút) thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu lại có phần giảm đi do xảy ra hiện tượng phá vỡ hạt nguyên liệu gây cản trở quá trình trích ly đồng thời gây khó khăn cho việc lọc dịch sau trích ly. Như vậy, tốc độ khuấy thích hợp nhất khi tiến hành trích ly nhựa dầu tỏi là 500 vòng/phút. Chúng tôi sẽ chọn thông số này cho các thí nghiệm sau.

3.4.2.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Chất lượng nhựa dầu tỏi chịu ảnh hưởng rất lớn bởi nhiệt độ và thời gian trích ly do các thành phần của nhựa dầu tỏi (đặc biệt là Alixin) dễ bị biến đổi và tổn thất trong

quá trình trích ly. Vì vậy, việc xác định nhiệt độ và thời gian trích ly thích hợp là việc làm hết sức cần thiết. Kết quả về ảnh hưởng của 2 yếu tố trên đến hiệu suất trích ly được thể hiện ở bảng 3.39.

Bảng 3.39. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Nhiệt độ trích ly, °C	Thời gian trích ly, h	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng nhựa dầu có trong NL)
30	3 + 2	0,82	57,34
35	3 + 2	0,87	60,84
40	3 + 2	1,01	70,63
45	3 + 2	1,12	78,32
50	3 + 2	1,21	84,62
50	4 + 3	1,33	93,01
50	5 + 4	1,35	94,41
55	3 + 2	1,36	95,10
55	4 + 3	1,37	95,80
60	4 + 3	1,38	96,52
70	4 + 3	1,37	95,80

Xét cả về hiệu suất trích ly, chất lượng cảm quan của nhựa dầu và hiệu quả kinh tế, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ trích ly thích hợp nhất là 50°C và tổng thời gian trích ly là 7 giờ.

3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Phương pháp trích ly có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu nhận cũng như chất lượng sản phẩm nhựa dầu. Tùy thuộc vào bản chất của nguyên liệu, yêu cầu chất lượng và mục đích sử dụng sản phẩm mà người ta lựa chọn được phương pháp trích ly thích hợp. Để trích ly nhựa dầu tỏi, chúng tôi tiến hành khảo sát 6 phương pháp sau:

- Phương pháp 1 (PP1): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân

- Phương pháp 2 (PP2): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm khoảng 6-7%) bằng phương pháp trích ly động với dung môi cồn etylic 95%.
- Phương pháp 3 (PP3): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi (độ ẩm khoảng 65%) với dung môi là etyl axetat
- Phương pháp 4 (PP4): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm khoảng 6-7%) bằng phương pháp siêu âm
- Phương pháp 5 (PP5): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm 6-7%) trộn với 10% nguyên liệu tươi (độ ẩm 65%) bằng phương pháp trích ly động với dung môi cồn etylic 95%.
- Phương pháp 6 (PP6): chưng cất kết hợp với trích ly (đầu tiên chưng cất để thu nhận tinh dầu, sau đó phân bã sau chưng cất được làm khô và trích ly lấy nhựa, phối hợp phân tinh dầu và phân nhựa thu được sẽ cho ta sản phẩm nhựa dầu).

Kết quả khảo sát được thể hiện ở bảng 3.40.

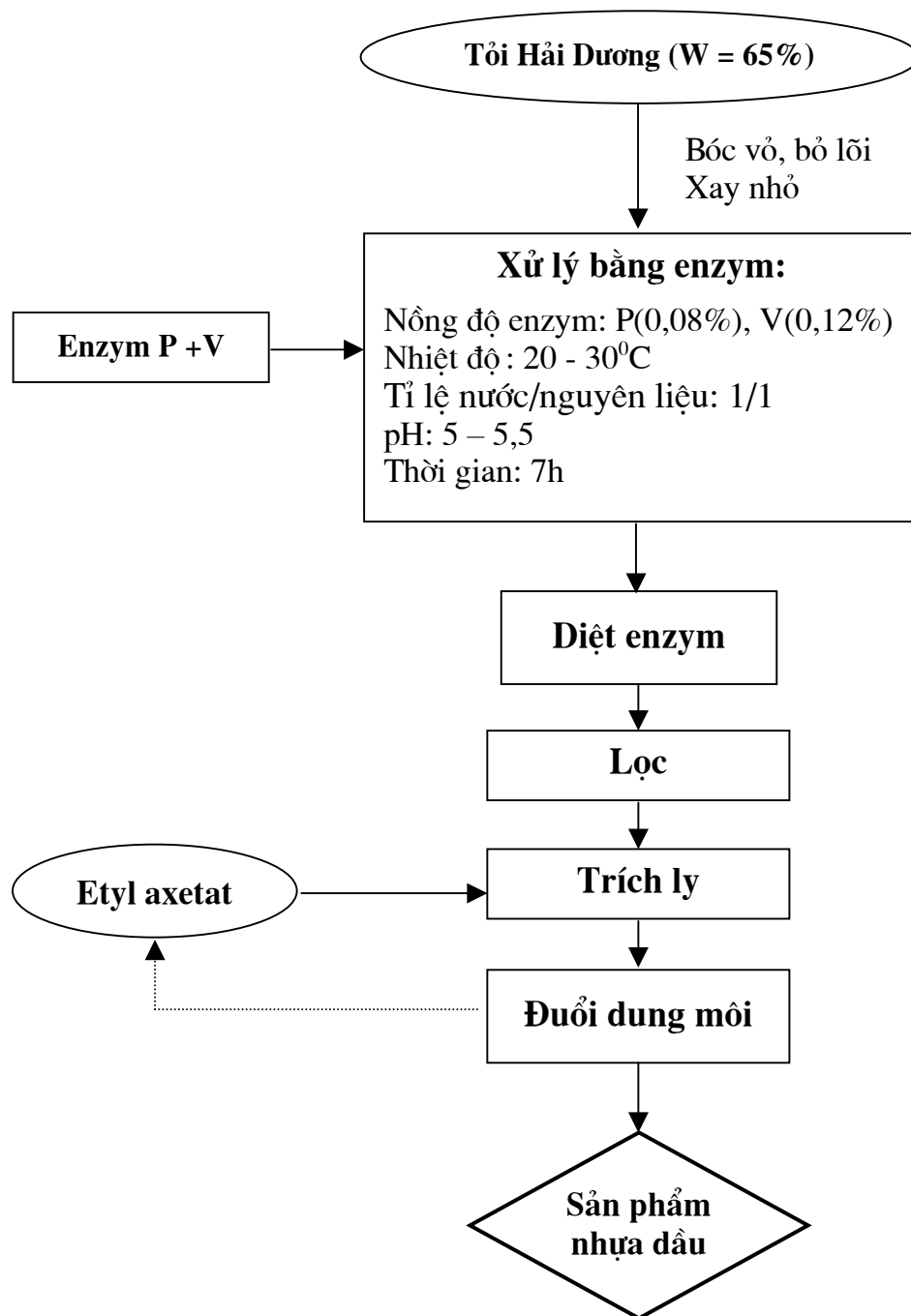
Bảng 3.40. Kết quả trích ly nhựa dầu tỏi bằng các phương pháp khác nhau

Phương pháp	Lượng nhựa dầu so với tổng lượng chất khô, %	Hiệu suất trích ly, % so với tổng lượng ND có trong NL	Hàm lượng Alixin, %
PP1	1,32	92,31	0,43
PP2	1,33	93,01	0,19
PP3	0,94	65,73	0,38
PP4	1,34	94,12	0,21
PP5	1,31	91,61	0,23
PP6	0,81	56,64	0,07

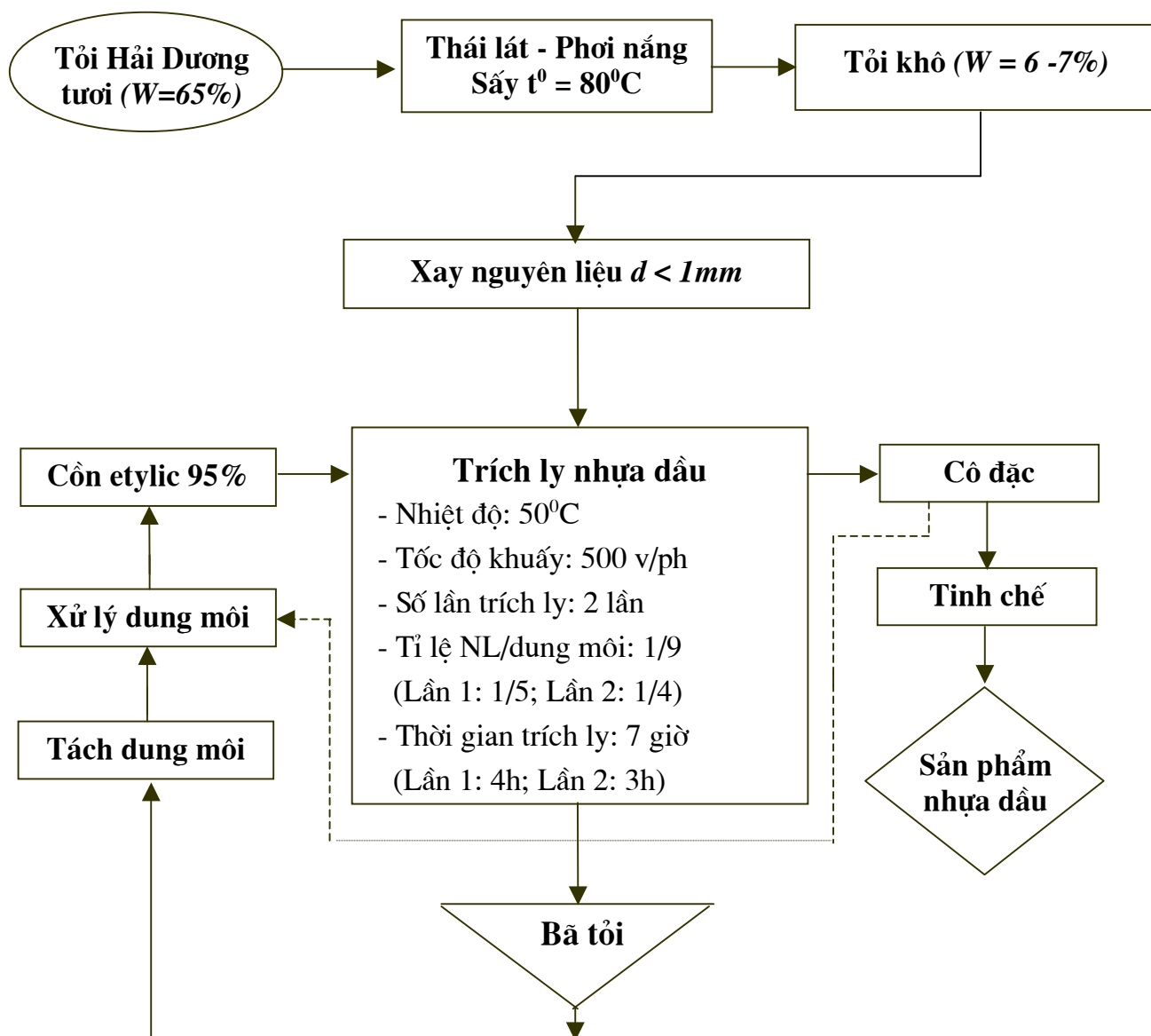
Từ kết quả thu được cho thấy xét về hiệu suất thu nhận nhựa dầu phương pháp trích ly bằng thiết bị siêu âm (PP4) và phương pháp trích ly động (PP2) vượt trội hơn các phương pháp còn lại nhưng xét về tính kháng khuẩn thông qua hàm lượng Alixin có trong nhựa dầu thì phương pháp trích ly từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân (PP1) là phương pháp ưu việt nhất. Phương pháp chưng cất kết hợp với trích ly cho hiệu suất và chất lượng sản phẩm kém nhất vì có sự tổn hao lớn nhựa dầu trong nước chưng và sự biến đổi hợp chất alixin bởi nhiệt độ quá cao. Khi so sánh PP1 và

PP3 ta thấy rõ hiệu quả của việc xử lý nguyên liệu bằng enzym thuỷ phân khi trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi. Chúng tôi thử nghiệm phương pháp trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô trộn với nguyên liệu tươi (PP5) nhằm cải thiện nhược điểm của PP2 về hàm lượng alixin nhưng đã không thu được kết quả như mong muốn bởi vì tuy hàm lượng alixin có tăng so với PP2 nhưng không đáng kể, trong khi hiệu suất thu nhận nhựa dầu lại kém hơn.

Tóm lại, chúng tôi lựa chọn PP1 là phương pháp tối ưu nhất cho sản xuất nhựa dầu tỏi dùng cho dược phẩm quan tâm nhiều đến hàm lượng alixin (sơ đồ 3.2) và PP2 là phương pháp thích hợp nhất để sản xuất nhựa dầu tỏi cho thực phẩm (sơ đồ 3.3) mặc dù phương pháp trích ly bằng thiết bị siêu âm cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao hơn song phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp, đắt tiền không thật phù hợp cho sản xuất lớn và điều kiện Việt nam.



Sơ đồ 3.2. Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân



Sơ đồ 3.3. Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô

3.5. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU ỚT

3.5.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.5.1.1. Xác định chế độ sấy nguyên liệu

Ớt nguyên liệu được thái lát mỏng rồi sấy ở các chế độ khác nhau đến độ ẩm thích hợp (khoảng 6 - 7%). Sau đó, nguyên liệu được xay nhỏ ở cùng độ mịn, rồi trích ly ở các điều kiện công nghệ như nhau với khối lượng mẫu là 100g. Dịch trích ly được đuổi dung môi (bằng thiết bị cô quay chân không) và được tinh chế để thu lấy nhựa dầu tinh khiết. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.41.

Bảng 3.41. Ảnh hưởng của chế độ sấy đến kết quả trích ly nhựa dầu ớt

Chế độ sấy	Thời gian sấy (h)	Độ ẩm (%)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (%)		Nhận xét cảm quan
				Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL	
55-60°C	24	7	3,04	3,27	48,09	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
75-80°C	8	6	3,12	3,32	48,82	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
90-95°C	7	6	3,14	3,34	49,05	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
105°C	4	5	3,08	3,25	47,80	Màu đỏ sẫm, có hiện tượng biến đổi chất màu và chất mùi, vị
Phơi nắng	12	12	3,16	3,36	49,41	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
Sấy ở 90°C	1	6				

Kết quả đánh giá cảm quan ghi ở bảng trên cho thấy chất lượng nhựa dầu ớt không bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ sấy. Chỉ khi ở nhiệt độ quá cao ($\geq 105^{\circ}\text{C}$) mới

có hiện tượng biến đổi màu sắc, mùi, vị ...Xử lý nguyên liệu bằng phương pháp phơi nắng đến độ ẩm 12%, sau đó sấy tiếp ở 90°C đến độ ẩm 6% cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, sấy ở nhiệt độ 90-95°C cho hiệu suất thấp hơn một chút song có thể dùng thay thế khi thời tiết không thuận lợi.

3.5.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp

Nguyên liệu sau khi phơi, sấy được xay với các độ mịn khác nhau và đem trích ly để thu nhận nhựa dầu. Mỗi thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song với khối lượng mỗi mẫu là 100g và được trích ly, tinh chế ở các điều kiện công nghệ như nhau. Kết quả thí nghiệm thể hiện ở bảng 3.42.

Bảng 3.42. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Kích thước hạt NL (mm)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
$d \leq 0,5$	3,30	3,51	51,62
$0,5 < d \leq 1,0$	3,33	3,54	52,06
$1,0 < d \leq 1,5$	3,22	3,42	50,29
$1,5 < d \leq 2,0$	3,06	3,25	47,79
$2,0 < d \leq 3,0$	2,39	2,54	37,35

Kết quả cho thấy khi độ mịn giảm thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu tăng, nhưng sự tăng này có xu hướng giảm dần và khi độ mịn nhỏ hơn 0,5 mm thì có hiện tượng giảm hiệu suất thu nhận. Như vậy, độ mịn của nguyên liệu chỉ có thể giảm đến một mức độ nhất định mà với ốt là 0,5 mm.

Do đó, chúng tôi lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp cho trích ly nhựa dầu ốt là: $0,5 < d \leq 1\text{mm}$.

3.5.1.3. Xử lý nguyên liệu bằng enzym

Kết quả phân tích các thành phần chính của nguyên liệu cho thấy nguyên liệu ốt có hàm lượng tinh bột không cao (19,57%) nhưng hàm lượng xenluloza lại khá cao (44,28%). Để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu ốt, chúng tôi đã tiến hành xử lý nguyên liệu bằng cách thủy phân với các enzym sau: Neutrase,

Pectinex Ultra SPL, Cellulast, Viscozym. Quá trình thủy phân nguyên liệu được thực hiện với từng enzym riêng lẻ và với hệ enzym được kết hợp từ các enzym trên. Tuy nhiên, kết quả thu được cho thấy việc xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân không mang lại hiệu quả vì hiệu suất trích ly tăng lên không đáng kể, việc tiến hành lại khá phức tạp, chi phí cao.

Vì vậy, chúng tôi nhận thấy không cần thiết phải xử lý nguyên liệu ốt bằng enzym thủy phân trước khi trích ly.

3.5.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu ốt

3.5.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Theo một số tài liệu tham khảo và qua khảo sát sơ bộ, chúng tôi lựa chọn một số dung môi và hệ dung môi để tiến hành nghiên cứu nhằm lựa chọn dung môi (hoặc hệ dung môi) thích hợp nhất đối với việc trích ly nhựa dầu ốt. Các dung môi và hệ dung môi được khảo sát bao gồm: Ete petrol, axeton, n-hexan, metanol, etyl axetat, cồn etylic 95%, cồn etylic 95% + nước (tỷ lệ 2:1), axeton + nước (tỷ lệ 2:1), metanol + nước (tỷ lệ 2:1), metanol + etyl axetat (tỷ lệ 1:1). Kết quả thí nghiệm được ghi trong bảng 3.43.

Bảng 3.43. Ảnh hưởng của dung môi trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
Ete petrol	2,43	2,59	38,08
Axeton	2,62	2,79	41,03
n-Hexan	2,31	2,46	36,17
Metanol	3,39	3,60	52,94
Etyl axetat	2,57	2,73	40,15
Cồn etylic 95%	3,33	3,54	52,06
Cồn etylic 95%+nước (2: 1)	3,02	3,21	47,21
Axeton +nước (2 : 1)	2,54	2,70	39,71
Metanol + nước (2 : 1)	3,11	3,31	48,68
Metanol+etyl axetat (1: 1)	3,06	3,26	47,94

Với kết quả thu được tại bảng 3.43, có thể nhận thấy trong tất cả các dung môi và hệ dung môi được khảo sát, metanol và cồn etylic 95% cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt cao nhất. Nhưng xét về khía cạnh kinh tế và độ an toàn thực phẩm thì cồn etylic 95% là dung môi thích hợp hơn cho trích ly nhựa dầu ốt.

Vì vậy, cồn etylic 95% được lựa chọn và được dùng cho các thí nghiệm nghiên cứu tiếp theo.

3.5.2.2. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Sử dụng dung môi trích ly là cồn etylic 95%, chúng tôi nghiên cứu lựa chọn số lần trích ly thích hợp nhất đối với việc sản xuất nhựa dầu ốt. Các mẫu thí nghiệm được tiến hành 3 mẫu song song (khối lượng mẫu là 100g) với cùng một lượng dung môi là 1000ml trong các điều kiện công nghệ như nhau trừ số lần trích ly. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.44.

Bảng 3.44. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Số lần TL	Lượng DM sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1	1000	2,58	2,74	40,36
2	Lần 1: 500 Lần 2: 500	3,33	3,54	52,06
2	Lần 1: 600 Lần 2: 400	3,42	3,64	55,50
3	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 300	3,83	4,07	59,86
4	Lần 1: 350 Lần 2: 250 Lần 3: 200 Lần 4: 200	3,64	3,87	60,45

Qua bảng 3.44, chúng tôi nhận thấy hiệu suất trích ly tăng khi số lần trích ly tăng. Tuy nhiên, nếu tăng số lần trích ly lên 4 lần, lượng nhựa dầu tăng thêm không

đáng kể so với trích ly 3 lần mà chi phí sản xuất lại tăng. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn số lần trích ly thích hợp nhất là 3 lần.

3.5.2.3. Ảnh hưởng tỉ lệ nguyên liệu/dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu ốt

Cũng tương tự như ảnh hưởng của số lần trích ly, lượng dung môi tăng thì hiệu suất thu nhận nhựa dầu tăng. Nhưng vấn đề là lựa chọn lượng dung môi thích hợp để cân đối giữa hiệu suất trích ly và chi phí sản xuất nhằm đem lại hiệu quả kinh tế cao nhất. Kết quả về ảnh hưởng của tỷ lệ nguyên liệu/dung môi (NL/DM) đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt được thể hiện trong bảng 3.45.

Bảng 3.45. Ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Tỉ lệ NL/DM	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1/8	3,24	3,45	50,69
1/9	3,61	3,84	56,48
1/10	3,83	4,07	59,86
1/11	3,98	4,23	62,27
1/12	4,01	4,27	62,73
1/14	4,03	4,29	63,05

Từ kết quả ở bảng 3.45, ta thấy khi tỷ lệ NL/DM tăng từ 1/8 lên 1/11, hiệu suất trích ly tăng rất nhiều, nhưng khi tỷ lệ này vượt quá 1/11, hiệu suất trích ly tăng lên không đáng kể. Cân đối giữa lượng nhựa dầu thu được và chi phí sản xuất, chúng tôi lựa chọn tỷ lệ nguyên liệu/dung môi thích hợp nhất đối với trích ly nhựa dầu ốt là 1/11.

3.5.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Trong quá trình trích ly, việc khuấy trộn nguyên liệu và dung môi tạo điều kiện thuận lợi cho sự tiếp xúc giữa nguyên liệu và dung môi, nhờ đó làm tăng hiệu suất trích ly, giảm thời gian trích ly. Tuy nhiên, nếu tốc độ khuấy trộn quá cao cũng có thể ảnh hưởng xấu đến hiệu suất trích ly và chất lượng sản phẩm. Vì vậy, việc lựa chọn tốc độ khuấy trộn mang lại hiệu quả cao nhất là một việc làm cần thiết. Nguyên liệu ốt sau

khi đã xử lý ở các chế độ đã lựa chọn được trích ly trong cùng các điều kiện công nghệ khác với khối lượng mỗi mẫu là 100g. Trong quá trình trích ly, nguyên liệu và dung môi được khuấy trộn với tốc độ cánh khuấy là: 200, 250, 300, 350, 400, 450 vòng/phút. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.46.

Bảng 3.46. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Tốc độ khuấy trộn (v/ph)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
200	3,98	4,23	62,27
250	4,07	4,33	63,67
300	4,13	4,39	64,61
350	4,19	4,46	65,55
400	4,19	4,46	65,55
450	4,18	4,45	65,39

Căn cứ vào bảng kết quả, ta nhận thấy ở tốc độ 350-400 v/ph, hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt cao nhất, khi tốc độ khuấy lớn hơn 400 v/phút thì bắt đầu có hiện tượng giảm hiệu suất trích ly. Do đó, chúng tôi chọn tốc độ khuấy trộn thích hợp nhất đối với trích ly nhựa dầu ốt là 350 v/phút.

3.5.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Theo kết quả ở phần sấy nguyên liệu, ta thấy chất lượng nhựa dầu ốt chịu ảnh hưởng không nhiều bởi nhiệt độ. Vì vậy, có thể trích ly nhựa dầu ốt ở nhiệt độ cao. Chúng tôi tiến hành trích ly ở các nhiệt độ: 30, 40, 50, 60, 70, 80°C nhằm xác định nhiệt độ trích ly cho hiệu suất trích ly cao nhất. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.47.

Dựa vào bảng kết quả, ta thấy hiệu suất thu nhận nhựa dầu tỉ lệ thuận với nhiệt độ trích ly và thay đổi rất nhiều khi nhiệt độ tăng lên. Hiệu suất trích ly cao nhất ở 80°C (là nhiệt độ sôi của cồn 95%) mà tại nhiệt độ này chất lượng của sản phẩm nhựa dầu còn tốt, đảm bảo các chỉ tiêu về thành phần và cảm quan.

Vì vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ thích hợp cho quá trình trích ly nhựa dầu ốt là 80°C.

Bảng 3.47. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Nhiệt độ trích ly (°C)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		So với chất khô	So với lượng ND trong NL
30	4,19	4,46	65,55
40	4,67	4,96	71,01
50	5,08	5,40	79,41
60	5,52	5,88	86,48
70	6,14	6,54	96,12
80	6,23	6,63	97,47

3.5.2.6. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Để lựa chọn thời gian trích ly thích hợp nhất, chúng tôi tiến hành trích ly 100g nguyên liệu khô (độ ẩm 6%) đã được xay đến độ mịn $0,5 < d < 1\text{mm}$ với các thời gian trích ly khác nhau: 8h, 9h, 10h, 11h, 12h, 13h và 14h, cố định các điều kiện công nghệ khác. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.48.

Bảng 3.48. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Thời gian trích ly (giờ)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		So với chất khô	So với lượng ND trong NL
8	5,37	5,71	83,97
9	5,75	6,12	89,96
10	5,98	6,36	93,55
11	6,08	6,47	95,17
12	6,21	6,61	97,15
13	6,23	6,63	97,47
14	6,24	6,64	97,62

Qua kết quả ở bảng 3.48, chúng tôi nhận thấy thời gian trích ly thích hợp nhất là 12 giờ vì nếu tăng thêm thời gian trích ly, lượng nhựa dầu thu được tăng lên không

đáng kể so với các chi phí sản xuất. Do đó, chúng tôi lựa chọn tổng thời gian trích ly đối với quá trình trích ly nhựa dầu ốt là 12 giờ.

3.5.2.7. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

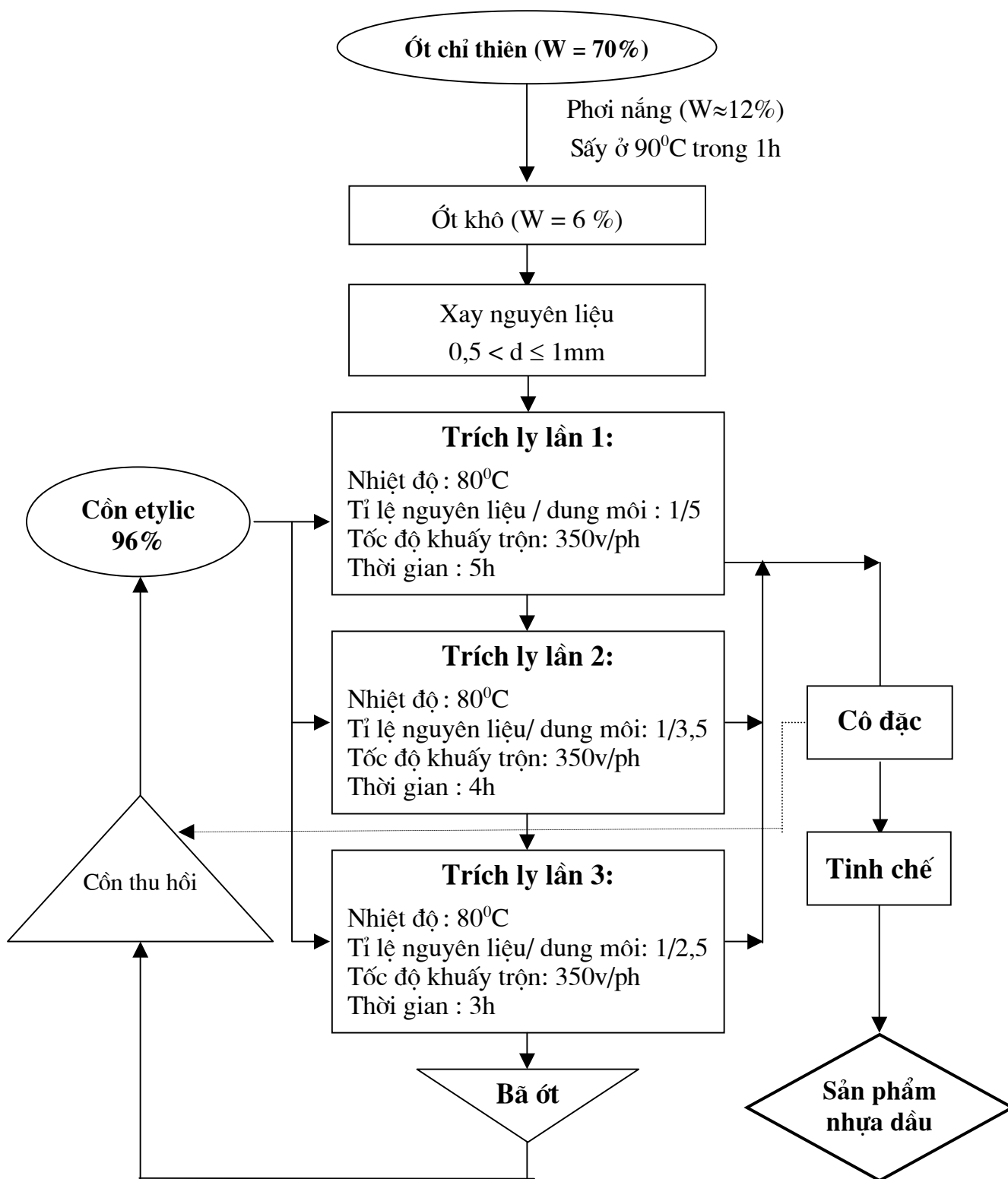
Theo kết quả phân tích các thành phần của nguyên liệu ốt, hàm lượng tinh dầu trong ốt rất thấp. Vì vậy, trích ly bằng phương pháp gián tiếp (chung cất kết hợp với trích ly) là không cần thiết. Chúng tôi tiến hành trích ly nhựa dầu ốt bằng các phương pháp sau: trích ly tĩnh, trích ly động (có khuấy trộn), trích ly bằng thiết bị siêu âm và trích ly bằng Soxlet. Hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt theo các phương pháp được thể hiện ở bảng 3.49.

Bảng 3.49. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Phương pháp trích ly	Thời gian trích ly, h	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
Tĩnh	12	2,05	2,18	32,06
	36	4,16	4,43	65,15
Động	9	5,75	6,12	89,96
	12	6,21	6,61	97,15
Bằng TB siêu âm	9	5,96	6,34	93,24
	12	6,22	6,62	97,38
Bằng Soxlet	9	5,67	6,03	88,68
	12	5,92	6,30	92,62
	15	6,07	6,45	94,85

Từ bảng kết quả ta thấy phương pháp trích ly động (có khuấy trộn nguyên liệu, dung môi) cho hiệu suất trích ly cao (chỉ thấp hơn trích ly bằng thiết bị siêu âm một chút), thời gian trích ly ngắn, thiết bị trích ly không quá phức tạp rất phù hợp với việc sản xuất ở quy mô lớn. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp trích ly động để trích ly nhựa dầu ốt.

Từ những kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đã đưa ra quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu ốt được thể hiện ở sơ đồ 3.4.



Sơ đồ 3.4. Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu ót

3.6. NGHIÊN CỨU TINH CHẾ SẢN PHẨM NHỰA DẦU GỪNG, ỚT, TỎI

3.6.1. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu gừng

Nhựa dầu gừng thô thu nhận được sau quá trình trích ly còn chứa các thành phần hòa tan không phải nhựa dầu (các hợp chất hương vị chỉ chiếm 20 - 30% nhựa dầu thô), dư lượng dung môi và nước còn khoảng 5-7%. Vấn đề đặt ra là phải tìm được các biện pháp hữu hiệu nhằm loại bỏ các thành phần hoà tan không mong muốn để nâng cao chất lượng nhựa dầu, đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật mà Đề tài đã đặt ra.

3.6.1.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành như sau: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau trích ly và 80ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó dùng 100ml dung môi (được chọn để khảo sát) trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ được tách ra, lớp dung dịch trong nước cất được trích ly lại 2 lần nữa với 80ml dung môi đã chọn. Các lớp nhựa dầu trong dung môi hữu cơ được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ. Trong quá trình làm khô, hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các thí nghiệm đều được tiến hành 3 mẫu song song và lấy kết quả trung bình. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được dung môi hữu cơ thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.50.

Bảng 3.50. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất tạo mùi, %	Hàm lượng các hợp chất Gingerol, %	Nhận xét
Dietyl ete	2,23	44,6	22,78	26,15	Khó phân ly
Ete petrol	2,18	43,6	20,54	25,93	Khó phân ly
Etyl axetat	2,35	47,0	19,86	26,22	Thời gian phân ly dài
n-Hexan	2,14	42,8	19,42	23,48	Khó phân ly
Dicloetan	2,32	46,4	19,37	25,64	Thời gian phân ly dài
Diclometan	2,27	45,4	19,31	25,39	Thời gian phân ly dài
Cloroform	2,36	47,2	19,83	26,07	Thời gian phân ly dài

Qua bảng kết quả ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với cloroform cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất (47,2%), tiếp theo là etyl axetat (47,0%) và dicloetan (46,4%). Về hàm lượng các hợp chất tạo hương vị thì dietyl ete cho kết quả cao nhất nhưng hiệu suất thu nhận nhựa dầu khi tinh chế bằng dung môi này lại không cao, khó phân ly trong quá trình tinh chế, hơn nữa đây là một dung môi có nhiệt độ sôi rất thấp, không thích hợp với điều kiện sản xuất tại Việt Nam. Vì vậy, các dung môi thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng là etyl axetat, dicloetan và cloroform. Tuy nhiên, nhìn chung việc tinh chế bằng cách trích ly lại với các dung môi riêng lẻ chưa đem lại hiệu quả cao, hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch còn thấp, thời gian phân ly dài.

3.6.1.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Cloroform + nước muối (PPI)

Cách tiến hành: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 50ml nước muối (NaCl) có nồng độ khác nhau từ 0,5 - 3M vào phễu chiết. Sau đó dùng 40ml dung môi cloroform (CHCl₃) để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dưới (dung dịch trong cloroform) được tách ra, lớp trên (phần dung dịch trong nước muối) được trích ly 2 lần nữa với 40ml cloroform. Các lớp dung dịch nhựa dầu trong cloroform được hợp lại và làm khô bằng Na₂SO₄ trong thời gian 4 giờ (trong quá trình làm khô, hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ). Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.51.

Bảng 3.51. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PPI

Nồng độ dung dịch NaCl, M	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất Gingerol	Dư lượng dung môi
0	2,36	47,2	19,83	26,07	1,76
0,5	2,38	47,6	19,91	26,18	1,82
1,0	2,56	51,2	20,07	26,24	1,89
2,0	2,53	50,6	20,09	26,28	1,93
3,0	2,41	48,2	19,88	26,12	2,04

Ghi chú: Với nồng độ nước muối 1 - 2M, sự phân ly 2 lớp chất lỏng trong quá trình trích ly diễn ra khá dễ dàng.

Kết quả thu được cho thấy phương pháp tinh chế này cho hiệu suất tinh chế khá cao so với tinh chế bằng cách trích ly lại với từng dung môi riêng lẻ. Nồng độ nước muối là 1M và 2 M cho kết quả tinh chế tốt nhất: hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch và hàm lượng các hợp chất hương vị cao. Tuy nhiên, tinh chế theo phương pháp này có nhược điểm là cloroform là một dung môi rất độc hại nên chỉ phù hợp cho các thí nghiệm nhỏ, khó áp dụng ở qui mô sản xuất lớn.

3.6.1.3. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Etyl axetat + Dicloetan (PP2)

Cách tiến hành: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó, dùng 50ml Dicloetan để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dưới (dung dịch trong Dicloetan) được tách ra, lớp trên (phần dung dịch trong nước) được trích ly 2 lần nữa với 40ml Etyl axetat hoặc ngược lại trích ly với Etyl axetat trước sau đó mới trích ly với Dicloetan. Các lớp dung dịch nhựa dầu trong 2 loại dung môi hữu cơ trên được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ (trong quá trình làm khô hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ). Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các lần thí nghiệm khác được tiến hành tương tự như vậy. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.52.

Bảng 3.52. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PP2

Thứ tự trích ly	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất Gingerol	Dư lượng dung môi
1D+2E	2,44	48,8	20,07	26,10	1,72
2D+1E	2,38	47,6	20,54	25,96	1,87
1E+2D	2,59	51,8	21,24	26,04	1,69
2E+1D	2,64	52,8	21,58	26,19	1,63

Ghi chú: D = Dicloetan; E = Etyl axetat

So sánh kết quả tinh chế ở bảng 3.52 và bảng 3.50 ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi etyl axetat và dicloetan cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu

sạch cao hơn hẳn trích ly với từng dung môi riêng lẻ. Trích ly theo thứ tự Etyl axetat - Dicloetan cho kết quả tốt hơn. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là kiểm soát dư lượng dicloetan trong sản phẩm nhựa dầu để không gây độc hại cho người tiêu dùng.

3.6.1.4. Tinh chế bằng phương pháp kết hợp ly tâm lắng với trích ly (PP3)

Qua thời gian dài theo dõi, chúng tôi nhận thấy nhựa dầu gừng thô dần dần phân thành 2 lớp rõ rệt, điều này chứng tỏ các hợp chất tạo hương vị và các thành phần khác có trong nhựa dầu gừng có trọng lượng riêng khác nhau, có thể tách rời nhau. Vì vậy, chúng tôi khảo sát phương pháp kết hợp ly tâm lắng với trích ly.

Cách tiến hành như sau: Cho 25g nhựa dầu thô vào ống ly tâm và đặt vào thiết bị ly tâm lắng để giúp cho quá trình phân lớp nhựa dầu nhanh hơn. Sau thời gian 15 phút, nhựa dầu phân lớp rõ ràng. Phần trên (nhựa dầu sạch) được lấy ra, cho vào bình sạch rồi đem cân để biết khối lượng. Lớp dưới được hoà vào trong 150ml nước cất, rồi đem trích ly với dung môi etyl axetat (1-3lần, mỗi lần 100ml). Phần nhựa dầu dính trong ống ly tâm được tráng sạch bằng etyl axetat. Gộp các dung dịch trong etyl axetat lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Lượng nhựa dầu tinh khiết bằng tổng hai lượng nhựa dầu sạch được đem cân. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.53.

Bảng 3.53. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PP3

Số lần trích ly với E.A	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất Gingerol	Dư lượng dung môi
0	13,1	52,4	13,25	27,15	0,74
1	15,2	60,8	13,39	27,24	0,81
2	16,4	65,6	13,36	27,28	0,85
3	16,5	66,0	13,35	27,20	0,93

Ghi chú: E.A = Etyl axetat

Kết quả thu được cho thấy: nhìn chung tinh chế theo phương pháp này hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu sạch cao, đặc biệt hàm lượng các hợp chất tạo mùi cao hơn hẳn so với các phương pháp tinh chế khác do phần lớn lượng nhựa dầu sạch thu được không phải qua các quá trình xử lý (trích ly lại, cô đuổi dung môi) nên tồn thất tinh dầu, nhựa dầu ít. Một ưu điểm nữa của phương pháp tinh chế này là dư lượng dung môi thấp. So sánh lượng nhựa dầu sạch thu được khi số lần trích ly lại với etyl axetat khác nhau ta thấy trích ly lại càng nhiều lần thì hiệu suất thu nhận càng tăng. Nhưng khi trích ly lại 3 lần thì hiệu suất tăng không nhiều so với 2 lần, trong khi đó dư lượng dung môi trong sản phẩm nhựa dầu lại tăng đáng kể. Vì vậy, trích ly lại với etyl axetat 2 lần là thích hợp hơn cả.

Các kết quả thu được từ những nghiên cứu về tinh chế nhựa dầu gừng cho thấy phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly lại bằng etyl axetat 2 lần là phương pháp tinh chế nhựa dầu gừng hiệu quả nhất. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp này để tinh chế nhựa dầu gừng trong sản xuất thực nghiệm.

3.6.2. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu tỏi

Nhựa dầu tỏi thô thu nhận được sau khi trích ly có hàm lượng khoảng 30% trong dung môi cồn etylic, vì nếu đuổi kiệt dung môi, nhựa dầu thô sẽ ở dạng sệt rất khó lấy ra khỏi bình cất, hơn nữa nếu gia nhiệt lâu sẽ ảnh hưởng đến chất lượng nhựa dầu. Giống như nhựa dầu gừng thô, nhựa dầu tỏi thô có chứa các thành phần hoà tan không phải nhựa dầu. Vì vậy, cần tìm được phương pháp thích hợp để loại bỏ các thành phần hoà tan không mong muốn để nâng cao chất lượng nhựa dầu, tiện lợi cho việc bảo quản và sử dụng nhựa dầu tỏi. Các phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi thô như sau:

3.6.2.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành: Cho 6g nhựa dầu thô trong cồn etylic thu được sau khi trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó dùng 60ml dung môi (được chọn để khảo sát) trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ được tách ra, lớp dung dịch trong nước cất được trích ly 2 lần nữa với 40ml dung môi được khảo sát. Các lớp nhựa dầu trong dung môi hữu cơ được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ, trong quá trình làm khô hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên

thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các thí nghiệm đều được tiến hành 3 mẫu song song và lấy kết quả trung bình. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được dung môi hữu cơ thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu tỏi. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.54.

Bảng 3.54. Kết quả tinh chế nhựa dầu tỏi với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị, %	Nhận xét cảm quan
Dietyl ete	1,09	60,55	30,76	Hương thơm ngát đặc trưng cho tỏi
Ete petrol	1,01	56,11	29,34	Hương vị tương đối tốt, hài hoà
Etyl axetat	1,06	58,89	31,12	Hương thơm ngát đặc trưng cho tỏi
n-Hexan	0,98	54,44	26,08	Kém mùi thơm tự nhiên
Dicloetan	0,97	53,89	25,57	Kém mùi thơm tự nhiên
Diclometan	0,91	50,56	25,23	Kém mùi thơm tự nhiên
Cloroform	0,93	51,67	25,84	Kém mùi thơm tự nhiên

Từ kết quả ở bảng 3.54 ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với dietyl ete cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch cao nhất, tiếp theo là etyl axetat, ete petrol, n-hexan. Nhưng xét về hàm lượng các hợp chất hương vị thì nhựa dầu tinh chế với etyl axetat có hàm lượng các hợp chất hương vị cao nhất. Các dung môi n-hexan, dicloetan, diclometan, cloroform cho hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu kém, không thích hợp với việc tinh chế nhựa dầu tỏi.

3.6.2.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi

Theo kết quả thu được ở phần 3.6.2.1, các dung môi thích hợp cho tinh chế nhựa dầu tỏi là: dietyl ete, etyl axetat, n-hexan và ete petrol nhưng dietyl ete có nhiệt độ sôi quá thấp nên không an toàn, không phù hợp với tình hình thực tế sản xuất ở nước ta. Vì vậy, chúng tôi khảo sát các hệ dung môi hợp thành từ etyl axetat, ete petrol và n-hexan. Đó là:

- Hệ dung môi I: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi II: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 2.

- Hệ dung môi III: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi IV: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi V: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi VI: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi VII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 1 : 1 : 1.
- Hệ dung môi VIII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1.

Cách tiến hành: Cho 6g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó dùng 70ml hệ dung môi cần khảo sát để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dung dịch trong hệ dung môi hữu cơ được tách ra, lớp dung dịch trong nước cất được trích ly 2 lần nữa với 50ml hệ dung môi được khảo sát. Các lớp nhựa dầu trong dung môi hữu cơ được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ, trong quá trình làm khô hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các lần thí nghiệm khác được tiến hành tương tự với 3 mẫu song song và lấy kết quả trung bình. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp tinh chế thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu tỏi. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.55.

Bảng 3.55. Kết quả tinh chế nhựa dầu tỏi với các hệ dung môi khác nhau

Hệ dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị %	Nhận xét cảm quan
HDM I	1,07	59,44	30,02	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM II	1,02	56,67	28,94	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM III	1,10	61,11	31,23	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM IV	1,08	60,00	30,98	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM V	1,04	57,78	30,47	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM VI	1,13	62,78	31,35	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM VII	1,12	62,22	31,39	Hương vị rất tốt, hài hoà
HDM VIII	1,15	63,89	31,46	Hương vị rất tốt, hài hoà

Kết quả thu được cho thấy hầu hết các hệ dung môi (trừ HDM II và V) cho kết quả tinh chế tốt hơn từng dung môi riêng lẻ (etyl axetat, ete petrol và n-hexan) trong đó hệ dung môi VIII cho hiệu suất tinh chế cao nhất, chất lượng sản phẩm nhựa dầu tốt.

Ngoài các phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi như trên, chúng tôi cũng thí nghiệm với phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly nhưng không thu được kết quả như mong muốn do trọng lượng riêng của các thành phần trong nhựa dầu tỏi không chênh lệch nhau nhiều.

Sau toàn bộ những nghiên cứu về tinh chế nhựa dầu tỏi, chúng tôi lựa chọn phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi thích hợp nhất là trích ly lại với hệ dung môi VIII (etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1).

3.6.3. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu ốt

Nhựa dầu ốt thô thu nhận được từ quá trình trích ly có chứa các thành phần hoà tan không phải nhựa dầu và một lượng nhỏ cồn etylic, nước... Vì vậy, chúng tôi đã nghiên cứu các phương pháp nhằm tinh chế nhựa dầu ốt thô để tiện lợi cho việc sử dụng và bảo quản sản phẩm nhựa dầu ốt.

3.6.3.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành: Cho 10g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 100ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó dùng 100ml dung môi (được chọn để khảo sát) trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ được tách ra, lớp dung dịch trong nước cất được trích ly 2 lần nữa với 70ml dung môi được khảo sát. Các lớp nhựa dầu trong dung môi hữu cơ được hợp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ. Trong quá trình làm khô hỗn hợp được đảo trộn bằng máy khuấy từ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các thí nghiệm đều được tiến hành 3 mẫu song song và lấy kết quả trung bình. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được dung môi hữu cơ thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu ốt. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.56.

Từ kết quả thu được cho thấy dietyl ete cho hiệu suất và chất lượng nhựa dầu cao nhất, etyl axetat cho hiệu suất thu nhận và hàm lượng các hợp chất hương vị thấp

hơn một chút , tiếp đó là ete petrol và n-hexan. Các dung môi chứa Cl cho hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu ớt thấp nhất. Tuy nhiên, dietyl ete có nhiệt độ sôi quá thấp nên không an toàn, không phù hợp với tình hình thực tế sản xuất ở nước ta. Vì vậy, trong các dung môi trên, etyl axetat là dung môi thích hợp nhất đối với việc tinh chế nhựa dầu ớt.

Bảng 3.56. Kết quả tinh chế nhựa dầu ớt với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng Capsaicinoid %	Nhận xét cảm quan
Dietyl ete	5,86	58,6	10,25	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
Ete petrol	5,74	57,4	10,18	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
Etyl axetat	5,82	58,2	10,09	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
n-Hexan	5,69	56,9	10,14	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
Diclotetan	4,97	49,7	9,96	Màu và vị tương đối tốt
Dicloetan	4,91	49,1	9,85	Màu và vị tương đối tốt
Cloroform	4,85	48,5	9,82	Màu và vị tương đối tốt

3.6.3.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi

Chúng tôi tiến hành trích ly lại nhựa dầu ớt thô với các hệ dung môi hợp thành từ etyl axetat, ete petrol và n-hexan. Đó là:

- Hệ dung môi I: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi II: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi III: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi IV: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi V: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi VI: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi VII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 1 : 1 : 1.
- Hệ dung môi VIII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1.

Cách tiến hành: Cho 10g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 100ml nước cất vào phễu chiết. Sau đó dùng 120ml hệ dung môi cần khảo sát để trích ly nhựa dầu

trong phễu chiết. Lớp dung dịch trong hệ dung môi hữu cơ được tách ra, lớp dung dịch trong nước cất được trích ly 2 lần nữa với 80ml hệ dung môi được khảo sát. Các lớp nhựa dầu trong dung môi hữu cơ được hợp lại và làm khô bằng Na₂SO₄ trong thời gian 4 giờ. Tiếp đó, lọc bỏ phân chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đũa dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu sạch. Các lần thí nghiệm khác được tiến hành tương tự với 3 mẫu song song và lấy kết quả trung bình. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp tinh chế thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu ớt. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.57.

Bảng 3.57. Kết quả tinh chế nhựa dầu ớt với các hệ dung môi khác nhau

Hệ dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng Capsaicinoid %	Nhận xét cảm quan
HDM I	5,89	58,9	10,29	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM II	5,82	58,2	10,12	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM III	5,87	58,7	10,45	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM IV	5,96	59,5	10,78	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM V	5,90	59,0	10,34	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM VI	5,92	59,2	10,56	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM VII	58,6	58,6	10,96	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt
HDM VIII	5,93	59,3	10,87	Màu và vị tốt đặc trưng cho ớt

Nhìn chung, các hệ dung môi trên cho kết quả tinh chế chênh lệch nhau không nhiều. So với kết quả tinh chế bằng cách trích ly lại với từng dung môi: etyl axetat, ete petrol, n-hexan, tinh chế với các hệ dung môi cho kết quả tốt hơn nhưng không đáng kể.

Vì vậy, xét cả về hiệu quả tinh chế và chi phí sản xuất, chúng tôi lựa chọn phương pháp tinh chế thích hợp nhất đối với nhựa dầu ớt là trích ly lại với dung môi etyl axetat.

3.7. NGHIÊN CỨU XỬ LÝ BÃ

3.7.1. Phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi

Chúng tôi đã tiến hành phân tích một số thành phần cơ bản của bã gừng, ớt, tỏi về một số chỉ tiêu cơ bản như: thành phần một số nguyên tố vi lượng cơ bản, thành phần xơ, hàm ẩm, chất vô cơ và hữu cơ. Kết quả ghi lại trong bảng 3.58.

Bảng 3.58. Kết quả phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi

Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Bã gừng	Bã ớt	Bã tỏi
Hàm lượng Cu	ppm	16,02	9,38	5,99
Hàm lượng Pb	ppm	5,325	8,40	1,018
Hàm lượng Zn	ppm	68,65	23,80	29,087
Hàm lượng Fe	ppm	83,85	84,30	85,34
Hàm lượng As	ppm	1,785	0,206	0,218
Hàm ẩm	%	13,5	8,8	11,5
Hàm lượng xenlulo	%	31,5	25,4	22,7
Hàm lượng chất vô cơ	%	2,24	1,90	0,64
Hàm lượng chất hữu cơ	%	97,76	98,10	99,36

Kết quả phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi cho thấy hàm lượng các chất kim loại trong bã gừng, ớt, tỏi là không cao, không gây độc cho sức khỏe của người và động vật. Trong khi đó hàm lượng xenluloza và các chất hữu cơ trong bã gừng và bã ớt là khá cao, rất thích hợp nếu đem sử dụng làm cơ chất nuôi cấy nấm ăn và nấm dược liệu. Riêng với bã tỏi, hàm lượng xenluloza hơi thấp. Tuy nhiên, với hàm lượng chất hữu cơ và xenluloza như trên, bã tỏi cũng có thể sử dụng để thử nghiệm trồng nấm. Để khẳng định điều này, chúng tôi đã tiến hành phân tích so sánh các thành phần về hàm ẩm, hàm lượng các chất vô cơ, hữu cơ... của bã gừng, ớt, tỏi và các cơ chất khác hiện đang được sử dụng để nuôi trồng nấm như rơm, rạ, bã mía.... Kết quả so sánh các thành phần này được ghi lại trong bảng 3.59.

Kết quả phân tích so sánh cho thấy các thành phần từ bã gừng, ớt, tỏi không có sai khác nhiều so với các chất liệu nuôi trồng nấm khác. Chính vì lý do này mà chúng tôi tập trung vào hướng nghiên cứu trồng nấm.

Bảng 3.59. So sánh thành phần bã gừng, ớt, tỏi với một số cơ chất khác

Mẫu	Hàm ẩm (%)	Hàm lượng xenlulo (%)	Thành phần hữu cơ (%)	Thành phần vô cơ (%)
Gừng	13,5	31,5	97,76	2,24
Ớt	8,8	25,4	98,10	1,90
Tỏi	11,5	22,7	99,36	0,64
Mía	11,3	52,1	99,22	0,78
Rạ	16,0	45,6	99,70	0,30
Rơm	15,4	37,6	98,20	1,80

3.7.2. Lựa chọn các chủng nấm có hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo cao

Để lựa chọn các chủng nấm trước khi đem nuôi trồng trên cơ chất gừng, ớt, tỏi, chúng tôi đã tiến hành phân tích, đánh giá hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo của các chủng nấm sò, nấm đầu khỉ Nhật và nấm mỡ Braxin là 3 chủng nấm được liệu hiện đang được chú ý nghiên cứu trong chương trình của Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên, Viện KH & CN Việt nam.

Các chủng nấm được nuôi cấy trên môi trường rắn có bổ sung chất chỉ thị 2,2-azinobis(3-ethylthiazoline-6-sulfonate) (ABTS). Môi trường được sử dụng là môi trường Malt- ABTS và Soybean - ABTS.

Tất cả ba chủng nấm đều có hoạt tính sinh enzym phân giải lignin nên đều tạo vòng khuếch tán enzym có màu tím đậm trên môi trường Soybean - ABTS và màu xanh lá cây trên môi trường Malt-ABTS (Xem các ảnh 1-4 ở phần phụ lục).

3.7.3. Nuôi cấy nấm trên cơ chất bã gừng, ớt, tỏi trong phòng thí nghiệm

3.7.3.1. Lựa chọn môi trường nuôi cấy nấm thích hợp

Bã gừng, ớt, tỏi sau khi được xử lý cùng với các nguyên liệu và đem khử trùng trong bình tam giác 500ml. Sau đó cấy giống trên bốn môi trường khác nhau phối trộn như trong phần nguyên liệu và phương pháp đã nêu, cấy nấm và quan sát. Kết quả được tổng kết ở bảng 3.60 và 3.61.

Đối với bã gừng và bã ớt: Sau khoảng thời gian 12 ngày nuôi cấy cả 3 chủng nấm mỡ, nấm đầu khỉ và nấm sò đều phát triển tốt trên cả 4 loại môi trường nuôi cấy, kết quả được trình bày trong bảng 3.40 và các ảnh 5, 6. Trên môi trường MT4 sau khoảng thời gian nuôi cấy 20 ngày thì hệ sợi đã mọc gần kín bình. Trong các ảnh sau

cho thấy khả năng phát triển của nấm trên môi trường số 4 là khá tốt. Điều này cho phép chúng tôi dùng môi trường 4 để tiến hành các thí nghiệm ở quy mô lớn hơn. Ngoài ra, sau khi nuôi trồng nấm còn thu được quả thể nấm. Vì vậy, bã thải sau trồng nấm có thể còn được sử dụng làm phân bón vi sinh.

Đối với bã tẻ: kết quả trồng nấm ở qui mô phòng thí nghiệm cho thấy nấm gần như không mọc được trên cơ chất có phối trộn bã tẻ.

Bảng 3.60. Khả năng phát triển của nấm trên các môi trường khác nhau phối trộn từ bã gừng và bã ớt

Tên chủng	Môi trường			
	MT1	MT2	MT3	MT4
Nấm mỡ	Trung bình	Khá	Khá	Rất tốt
Nấm đầu khỉ	Trung bình	Khá	Rất tốt	Rất tốt
Nấm sò	Trung bình	Trung bình	Khá	Khá

Bảng 3.61. Khả năng phát triển của nấm trên các môi trường khác nhau phối trộn từ bã tẻ

Tên chủng	Môi trường			
	MT1	MT2	MT3	MT4
Nấm mỡ	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình
Nấm đầu khỉ	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình
Nấm sò	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình

3.7.3.2. Kết quả phân tích thành phần cơ chất sau khi nuôi cấy nấm

Sau khi nuôi cấy nấm 6 tuần trên môi trường số 4, chúng tôi đã tiến hành phân tích thành phần cơ chất và so sánh với các cơ chất khác là mía, rơm, rạ. Kết quả cho thấy sự giảm hàm lượng các thành phần chất xơ nói chung, giảm hàm lượng xenluloza và lignin trong các cơ chất đều rất đáng kể. Kết quả này rất có ý nghĩa trong nghiên cứu xử lý chất thải rắn chứa ligno-xenlulo trước khi đưa ra môi trường làm giảm thiểu đáng kể ô nhiễm môi trường đồng thời sử dụng bã thải sau trồng nấm làm phân bón là rất có ý nghĩa về mặt kinh tế và xã hội. Xem bảng 3.62 và 3.63.

Bảng 3.62. Sự giảm hàm lượng chất hữu cơ và xenlulo khi nuôi cấy nấm mốc 6 tuần

Mẫu	Hàm lượng chất xơ (giá trị TB)			Hàm lượng xenlulo (giá trị TB)		
	m _{mẫu} (g)	m _{sau} (g)	giảm (%)	HL đầu (%)	HL sau (%)	Giảm (%)
Gừng	5	3,8427	23,1	31,5	25,6	18,7
Ớt	5	4,3810	12,4	25,4	21,2	16,5
Tỏi	5	3,8191	23,6	22,7	16,5	27,3
Mía	5	4,1241	17,5	52,1	48,4	7,1
Rạ	5	4,1724	16,6	45,6	39,9	12,5
Rơm	5	4,1830	16,3	37,6	33,4	11,2

(Mỗi bình chứa 5g cơ chất + 20ml nước + 25ml dịch khoáng + 5ml dịch nấm *A.Blazei*)

Nhận xét: Hàm lượng chất xơ và xenlulo giảm đáng kể sau khi cấy nấm 3 tuần và sự giảm hàm lượng trên bã gừng, ớt, tỏi là hơn trên một số cơ chất khác là bã mía và rơm rạ.

Bảng 3.63. Xác định sự giảm hàm lượng Lignin thông qua đo mật độ quang

Mẫu	ABS cơ chất đầu	ABS sau nuôi cấy	Giảm ABS (%)
Gừng	0,148	0,115	22,3
Ớt	0,300	0,136	54,7
Tỏi	0,215	0,081	62,3
Mía	0,698	0,565	19,1
Rạ	0,752	0,715	5,0
Rơm	0,728	0,697	4,3

Nhận xét: Hàm lượng lignin giảm rất lớn đối với bã gừng, ớt, tỏi so với các mẫu đối chứng là bã mía và rạ, do các bã này đã được xử lý trước.

Như vậy, kết quả nuôi trồng nấm ở quy mô phòng thí nghiệm cho thấy bã gừng và bã ớt có thể sử dụng phối trộn để nuôi trồng nấm ăn và nấm dược liệu để thu sản phẩm nấm và tái sử dụng bã sau trồng nấm làm phân bón vi sinh. Đối với bã tỏi, mặc dù các kết quả phân tích bã sau 6 tuần nuôi cấy nấm cho thấy sự giảm hàm lượng các chất hữu cơ như xenluloza và lignin là rất đáng kể song nấm lại không có khả năng mọc tốt và hình thành quả thể trên cơ chất này. Vì vậy, bã tỏi chỉ có thể sử dụng nuôi

trồng nấm để làm giảm hàm lượng các thành phần xơ trước khi sử dụng làm phân bón. Chúng tôi sẽ nghiên cứu xử lý bã tẻ theo một hướng khác.

3.7.4. Thử nghiệm trồng nấm ở qui mô thực nghiệm

Chúng tôi dùng môi trường 4 để tiến hành thí nghiệm tiếp theo đối với bã gừng và bã ớt. Đóng bịch, 1700g/bịch. Dem khử trùng paster bằng nồi hấp đơn giản dùng cho hộ nông dân. Đợi đến khi nguyên liệu nguội, cấy giống (3% giống). Quan sát tốc độ mọc. Sau khoảng thời gian 15 ngày thấy nấm sò đã đạt khoảng 1/2 bịch, các nấm khác thì phát triển chậm hơn. Xem các ảnh 7,8.

3.7.5. Thử nghiệm chế biến và sử dụng bã tẻ:

Do việc thử nghiệm dùng bã tẻ phối trộn để nuôi trồng nấm không đạt kết quả tốt, chúng tôi đã có sáng kiến sử dụng thử nghiệm bã tẻ cho gà ăn. Xuất phát từ kinh nghiệm sử dụng tẻ để chữa cúm gà và cũng nhân có đợt cúm gà nên việc vận động bà con ở các hộ chăn nuôi gia đình sử dụng bã tẻ để phối trộn thức ăn cho gà đã cho các kết quả rất khả quan. Tỷ lệ phối trộn với thức ăn cho gà là thức ăn : bã tẻ là 7 : 3. Kết quả được tổng kết trong bảng 3.64.

Bảng 3.64. Kết quả thử nghiệm sử dụng bã tẻ trong chăn nuôi gà hộ gia đình

Hộ gia đình - Địa điểm	Đối tượng chăn nuôi	Tổng số con	Số con phát triển tốt	Số con chết
Bà Mậu- Hưng yên	Gà	10	10	0
Bà Cao - Hưng yên	Gà	14	14	0
Bà Hạnh- Hưng yên	Gà	20	20	0
Bà Yên- Hưng yên	Gà	18	18	0
Ông Trái- Hưng yên	Gà	15	15	0
Ông Tuất- Hưng yên	Gà	15	15	0
Bà Nhung-Hưng yên	Gà	12	12	0

Như vậy, 100% số gà nuôi thử nghiệm bằng bã tẻ phối trộn phát triển rất tốt. Tuy nhiên, cần mở rộng qui mô thử nghiệm để có thể kết luận chắc chắn hơn.

3.7.6. Thử nghiệm các hoạt tính trên bã ốt

Chúng tôi đã tiến hành chiết rút bã ốt bằng dung môi là MeOH, cô quay loại dung môi và dùng cặn làm chất liệu thô để thử nghiệm các hoạt tính: hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định, hoạt tính kháng 3 dòng tế bào ung thư người và hoạt tính chống oxy hoá. Kết quả cho thấy bã ốt sau khi tách chiết không có biểu hiện các hoạt tính trên (*xem kết quả ở phần phụ lục*). Có thể do bã ốt đã được chiết qua cồn nên các hoạt tính đã nằm hết ở phần dịch chiết (nhựa dầu). Vì theo các kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi, dịch chiết MeOH hạt ốt tươi có biểu hiện hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định và hoạt tính chống oxy hoá khá tốt.

Kết luận:

Sau quá trình nghiên cứu cơ bản và bước đầu thử nghiệm sản xuất về xử lý bã gừng, tỏi, ốt sau trích ly chúng tôi đã thu được một số kết quả sau đây:

- Đã phân tích các thành phần của bã gừng, ốt, tỏi sau khi trích ly như: hàm ẩm, thành phần % chất xơ, hàm lượng xenlulo, hàm lượng chất hữu cơ và một số yếu tố vi lượng. Các kết quả này cho thấy hàm lượng hữu cơ và chất xơ là khá cao, cần phải tiến hành xử lý trước khi tái sử dụng.
- Thử khả năng phân giải các bã thải từ khâu nghiên cứu cơ bản khả năng hình thành enzym phân giải ligno-cellulose thông qua hệ nuôi cấy với chất chỉ thị enzym là ABTS trên môi trường rắn cho đến khả năng phân giải các thành phần hữu cơ của bã thải của nấm ăn và nấm dược liệu khi nuôi cấy trong phòng thí nghiệm và sau khi trồng nấm.
- Đã đưa ra được qui trình xử lý hợp lý để có thể sử dụng bã gừng, bã ốt và lựa chọn được môi trường nuôi cấy và các chế độ tối ưu để nuôi trồng nấm ở qui mô thí nghiệm.
- Đã thử nghiệm sử dụng bã tỏi làm thức ăn cho gà cho kết quả tốt.
- Chiết rút và thử hoạt tính kháng u thực nghiệm, hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định và hoạt tính chống oxy hoá của bã ốt.

Từ các kết quả thu được chúng tôi đề ra phương hướng sử dụng bã gừng, ốt, tỏi như sau: bã gừng sử dụng được tốt trong nuôi trồng nấm ăn; Bã tỏi sử dụng hiệu quả trong chăn nuôi; Bã ốt nên phân giải làm phân bón hữu cơ.

3.8. SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM NHỰA DẦU GỪNG, ÓT, TỎI

Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi được thực hiện tại xưởng thực nghiệm Hương liệu và PGTP - Viện Công nghiệp Thực phẩm, trên dây chuyền thiết bị nhỏ công suất khoảng 200kg nguyên liệu/ngày. Dây chuyền chưa thật đồng bộ nhưng chúng tôi cố gắng điều chỉnh và hoàn thiện để phù hợp cho trích ly nhựa dầu gia vị.

3.8.1. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu Gừng

Gừng gié Hưng Yên được mua ở dạng tươi (có hàm lượng nhựa dầu 9,75% theo trọng lượng chất khô) được rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 12%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 80°C đến độ ẩm khoảng 4-5%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn $1,5 < d < 2\text{mm}$. Quá trình trích ly nhựa dầu gừng được thực hiện trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (15kg nguyên liệu khô/m³). Thiết bị được gia nhiệt bằng hơi nước gián tiếp ở áp suất khí quyển. Dung môi trích ly là cồn etylic 95%. Trích ly được tiến hành 3 lần với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1:12 (lần 1: 1/5,5; lần 2: 1/4; lần 3: 1/2,5). Tổng thời gian cho 3 lần trích ly là 11 giờ (4,5 + 3,5+ 3,0) đối với trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu liên tục và mỗi lần 24 h đối với trích ly tĩnh (sau 2h khuấy trộn bằng tay 1 lần). Nhiệt độ trích ly là 50-55°C với trích ly động và nhiệt độ phòng (khoảng 25°C) đối với trích ly tĩnh. Dịch trích ly sau khi lọc sạch được đuổi dung môi tại thiết bị cô đặc hai vỏ, gia nhiệt bằng hơi nước (áp suất dư khoảng 0,5 MPa) đến khi thu được dịch chiết có nồng độ chất tan cao thì chuyển sang cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi. Sau đó, nhựa dầu thô được tinh chế bằng phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly lại với dung môi etyl axetat để thu nhựa dầu sạch.

Mỗi mẻ nguyên liệu có khối lượng 15 kg bột gừng khô ($W = 4-5\%$), việc sử dụng và thao tác thiết bị luôn được điều chỉnh cho thật phù hợp với quá trình thu nhận nhựa dầu gừng. Chất lượng nhựa dầu được đánh giá sơ bộ bằng phương pháp cảm quan. Hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch được tính theo công thức:

$$X_I = \frac{m_2 \times 10^4}{m_1 \times (100 - w)} (\%)$$

Trong đó: X_I : Hiệu suất thu nhận nhựa dầu theo trọng lượng chất khô, (%).

m_1 : khối lượng nguyên liệu (g)

m_2 : khối lượng nhựa dầu thu được sau trích ly (g)

W : độ ẩm của nguyên liệu (%)

Kết quả được thể hiện ở bảng 3.65.

Bảng 3.65. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	1,118	7,76	Có hiện tượng mất mùi thơm ngát do cô đặc ở nhiệt độ cao, thời gian dài
2	động	1,289	8,95	
3	tĩnh	1,146	7,95	Vẫn còn hiện tượng mất mùi song đã giảm bớt đi
4	động	1,298	9,01	
5	tĩnh	1,139	7,91	Chất lượng nhựa dầu tương đối tốt
6	động	1,312	9,11	
7	tĩnh	1,150	7,98	Chất lượng nhựa dầu tương đối tốt
8	động	1,321	9,18	
9	tĩnh	1,165	8,09	Chất lượng nhựa dầu tốt
10	động	1,326	9,20	
11	động	1,328	9,22	Chất lượng nhựa dầu tốt
12	động	1,327	9,21	Chất lượng nhựa dầu tốt
13	động	1,323	9,19	Chất lượng nhựa dầu tốt
14	động	1,331	9,25	Chất lượng nhựa dầu tốt
15	động	1,328	9,22	Chất lượng nhựa dầu tốt
16	động	1,326	9,20	Chất lượng nhựa dầu tốt
17	động	1,332	9,25	Chất lượng nhựa dầu tốt
18	động	1,333	9,26	Chất lượng nhựa dầu tốt
19	động	1,330	9,24	Chất lượng nhựa dầu tốt
20	động	1,335	9,27	Chất lượng nhựa dầu tốt
Tổng cộng		25,559	8,88	

Qua kết quả thu được từ sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng cho thấy phương pháp trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu ở nhiệt độ cao cho tốc độ trích ly và hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao hơn phương pháp trích ly động. Ngược lại trích ly tĩnh có ưu điểm trích ly ở nhiệt độ phòng nên tốn năng lượng gia nhiệt và khuấy trộn nguyên liệu, thiết bị trích ly đơn giản. Vì vậy tùy theo điều kiện sản xuất mà ta lựa chọn phương pháp trích ly thích hợp. Đối với nhựa dầu gừng rất có giá trị cho nên phương pháp thích hợp là trích ly động.

Hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng trong cùng điều kiện công nghệ trích ly như nhau nhưng có sự chênh lệch. Nguyên nhân dẫn đến kết quả này là do có sự chênh lệch về độ ẩm của nguyên liệu ban đầu và do sự sai lệch của thiết bị hoặc thao tác làm việc. Tuy vậy sự khác biệt này không nhiều và là điều khó tránh khỏi trong thực tế sản xuất.

Điều cần nhấn mạnh là chế độ xử lý nguyên liệu và chế độ công nghệ trích ly giữa thí nghiệm nhỏ và sản xuất thử nghiệm cũng có sự khác nhau tuy không nhiều. Độ mịn nguyên liệu thích hợp nhất khi trích ly nhựa dầu gừng ở quy mô nhỏ phòng thí nghiệm là: $1 < d < 1,5\text{mm}$, trong khi đối với sản xuất thực nghiệm là $1,5 < d < 2\text{mm}$. Tốc độ khuấy trộn nguyên liệu ở phòng thí nghiệm là 450 vòng/phút nhưng trong sản xuất thực nghiệm là 250 vòng/phút. Nhiệt độ trích ly ở sản xuất thử nghiệm không thể khống chế chính xác như trong phòng thí nghiệm. Hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch với các thí nghiệm nhỏ đạt cao nhất là 96,5%, còn trong sản xuất thử nghiệm là 95,1% (so với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu). Mặt khác, chất lượng nhựa dầu từ thí nghiệm nhỏ có phần nhỉnh hơn nhựa dầu từ sản xuất thử nghiệm song không nhiều.

Tóm lại, từ sản xuất thử nghiệm trích ly 300kg nguyên liệu gừng khô (tương đương khoảng 2500kg gừng tươi) đã thu được hơn 25kg nhựa dầu gừng có chất lượng tốt.

3.8.2. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu Tỏi

Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi được thực hiện trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (20kg nguyên liệu khô/m³). Giống tỏi ta Hải Dương (có hàm lượng nhựa dầu 1,37% theo trọng lượng chất khô) được rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 14%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 60⁰C để độ ẩm khoảng 7%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn $d < 1,5\text{mm}$. Quá trình trích ly nhựa dầu tỏi được tiến hành với dung môi trích ly là cồn etylic 95%. Trích ly được tiến hành 2 lần với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/9 (lần 1: 1/5; lần 2: 1/4). Tổng thời gian trích ly là 7 h (lần 1: 4h; lần 2: 3h) đối với trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu liên tục và mỗi lần 24 h đối với trích ly tĩnh (sau 2h khuấy trộn bằng tay 1 lần). Nhiệt độ trích ly khoảng 50⁰C với trích ly động và nhiệt độ phòng (khoảng 25⁰C) đối với trích ly tĩnh. Dịch trích ly sau khi lọc sạch được đuổi dung môi bằng thiết bị cô quay chân không (dung tích 20L) đến trọng lượng không đổi. Sau đó, nhựa dầu thô được tinh chế bằng trích ly lại với hệ dung môi etyl axetat : n-hexan : ete petrol (2 : 1 : 1) để thu nhựa dầu sạch. Các kết quả thu được ghi ở bảng 3.66.

Bảng 3.66. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	0,210	1,13	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
2	động	0,230	1,23	Mất một phần mùi thơm ngát
3	tĩnh	0,217	1,17	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
4	động	0,235	1,26	Mất một phần mùi thơm ngát
5	tĩnh	0,220	1,19	Chất lượng nhựa dầu tốt
6	động	0,232	1,24	Hơi mất mùi thơm ngát
7	tĩnh	0,222	1,20	Chất lượng nhựa dầu tốt
8	động	0,236	1,27	Hơi mất mùi thơm ngát
9	tĩnh	0,224	1,21	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
10	động	0,238	1,28	Hơi mất mùi thơm ngát
Tổng cộng		2,264	1,22	

Nhựa dầu tỏi nhận được sau quá trình chiết tách cần được bảo quản trong cồn 60% vì thành phần chính của nhựa dầu - Allixin rất kém bền. Mật khác nhựa dầu ở dạng sệt đặc rất khó sử dụng. Vì vậy, ngay sau khi chiết tách nhựa dầu tỏi được bảo quản trong cồn etylic 60% với tỉ lệ 1: 5, đây cũng là dạng sản phẩm nhựa dầu phổ biến trong thị trường thế giới.

Như vậy, từ 200 kg nguyên liệu tỏi khô (tương đương với 320 kg tỏi tươi) đã thu được 12,5 kg sản phẩm nhựa dầu (16,7% trong cồn etylic 60%) có chất lượng tốt.

3.8.3. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ớt

Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ớt cũng được tiến hành trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (20kg nguyên liệu khô/m³). Giống ớt Chỉ thiên (có hàm lượng nhựa dầu 6,80% theo trọng lượng chất khô) được rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 12%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 90 - 95^oC đến độ ẩm khoảng 6%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn $1 < d < 1,5\text{mm}$ (theo thí nghiệm nhỏ $0,5 < d < 1,0\text{mm}$). Quá trình trích ly nhựa dầu ớt được tiến hành với dung môi trích ly là cồn etylic 95%. Trích ly được tiến hành 3 lần với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1: 11. Tổng thời gian trích ly là 12 h (5 + 4 + 3) đối với

trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu liên tục và mỗi lần 24 h đối với trích ly tĩnh (sau 2h khuấy trộn bằng tay 1 lần). Nhiệt độ trích ly khoảng 80⁰C với trích ly động và nhiệt độ phòng (khoảng 25⁰C) đối với trích ly tĩnh. Dịch trích ly sau khi lọc sạch được đuổi dung môi tại thiết bị cô đặc hai vỏ, gia nhiệt bằng hơi nước (áp suất dư khoảng 0,5 MPa) đến khi thu được dịch chiết có nồng độ chất tan cao thì chuyển sang cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi. Sau đó, nhựa dầu thô được tinh chế bằng trích ly lại với dung môi etyl axetat để thu nhựa dầu sạch. Các kết quả thu được ghi ở bảng 3.67.

Bảng 3.67. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ốt

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	1,095	5,76	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
2	động	1,229	6,47	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
3	tĩnh	1,108	5,83	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
4	động	1,232	6,48	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
5	động	1,243	6,54	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
6	động	1,235	6,50	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
7	động	1,240	6,53	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
8	động	1,238	6,52	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
9	động	1,244	6,55	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
10	động	1,241	6,53	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
Tổng cộng		12,105	TB: 6,37	Chất lượng nhựa dầu rất tốt

Qua sản xuất thử nghiệm trích ly 200 kg nguyên liệu ốt khô (khoảng 2.000kg ốt tươi) chúng tôi thu được 12 kg nhựa dầu ốt có chất lượng rất tốt.

Tóm lại, chúng tôi tiến hành sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng, ốt, tỏi đã thu được kết quả tốt đẹp. Các quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng, ốt, tỏi được xác lập khi nghiên cứu trên phòng thí nghiệm, đã được áp dụng để sản xuất nhựa dầu ở quy mô pilot. Qua thực tế sản xuất các quy trình này đã được chỉnh lý và hoàn thiện cho

phù hợp với sản xuất lớn. Số lượng và chất lượng nhựa dầu gừng, ớt, tỏi thu được đạt các yêu cầu mà đề tài đặt ra ban đầu và được sử dụng cho việc phối hương, tạo các sản phẩm hương liệu để thử nghiệm vào sản xuất bánh kẹo, thực phẩm và dược phẩm. Một điều quan trọng khác, từ thực tế sản xuất nhựa dầu gia vị đã giúp cho những người thực hiện Đề tài có những cơ sở cần thiết để xây dựng dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị với quy mô lớn hơn, hoàn chỉnh hơn (công suất 500kg nguyên liệu/ngày).

3.9. NGHIÊN CỨU PHỐI HƯƠNG TẠO CÁC SẢN PHẨM HƯƠNG LIỆU

3.9.1. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho bánh, kẹo

Nhựa dầu gừng để có thể sử dụng tốt, tiện lợi trong các sản phẩm bánh kẹo cần được phối chế thêm chất định hương, chất ổn định mùi, các đơn hương phù hợp hay nói cách khác cần phải tạo nên một tổ hợp hương liệu từ nhựa dầu gừng. Hương liệu cho bánh kẹo cần có được các yêu cầu sau:

- Có hương vị đặc trưng, hài hoà phù hợp cho sản phẩm bánh kẹo
- Chịu được nhiệt độ cao (khoảng 80 - 90°C)
- Có độ đậm đặc cao sao cho liều lượng sử dụng khoảng 0,5-1g trong 1 kg sản phẩm

Qua thí nghiệm sơ bộ và các tài liệu tham khảo chúng tôi đã tổ hợp được rất nhiều mẫu sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh và cho kẹo. Sau khi lấy ý kiến khách hàng và tham khảo các ý kiến của chuyên gia chúng tôi làm ra 20 mẫu để đưa vào thử nghiệm vào sản xuất bánh và 20 mẫu dành cho kẹo. Các công thức phối chế của chúng được thể hiện trong bảng 3.68 và bảng 3.69.

Bảng 3.68. Các sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất kẹo

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml									
	ND gừng	TD chanh	TD cam	Hương bưởi	Diacetin	Propylen glycol	Cồn 95%	Xitral	Valinin, g	Chất định hương
M1	100	1,0	-	-	30	40	799	0,3	3	30
M2	100	1,0	1,0	-	30	40	798	0,3	3	30
M3	100	1,0	1,5	0,5	30	40	797	0,3	3	30
M4	100	1,5	1,0	0,5	30	50	787	0,3	3	30
M5	100	1,5	1,5	1,0	30	55	776	0,5	3	35
M6	110	1,5	1,5	1,0	30	55	766	0,5	3	35
M7	120	1,5	1,5	1,0	30	55	756	0,5	3	35
M8	130	1,5	1,5	1,0	30	55	746	0,5	3	35
M9	140	1,5	1,5	1,0	30	55	736	0,5	3	35
M10	150	1,5	1,5	1,0	40	60	706	0,4	4	40
M11	150	1,5	2,0	1,0	45	70	680	0,5	4	50
M12	150	2,0	2,5	1,5	45	75	664	0,6	5	60
M13	160	2,0	2,5	1,5	45	75	654	0,6	5	60
M14	170	2,0	2,5	1,5	45	75	644	0,6	5	60
M15	180	2,0	2,5	1,5	45	75	634	0,6	5	60
M16	190	2,0	2,5	1,5	45	75	624	0,6	5	60
M17	200	2,0	2,0	1,5	50	90	584	0,6	5	70
M18	200	2,5	2,5	2,0	60	100	557	0,7	6	75
M19	250	2,5	2,5	2,0	70	120	478	0,7	7	80
M20	250	3,0	3,0	2,5	80	125	451	0,8	8	85

Bảng 3.69. Các sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml									
	ND gừng	TD chanh	TD cam	Hương bưởi	Diacetin	Propylen glycol	Cồn 95%	Xitral	Vanilin (g)	Chất định hương
B1	50	1,0	5	20	20	25	859	0,3	3	20
B2	50	1,5	5	20	20	25	859	0,3	3	20
B3	55	1,5	5	23	22	25	850	0,3	3	20
B4	55	1,5	6	25	23	28	839	0,5	3	22
B5	60	1,5	6	25	24	30	829	0,5	3	24
B6	63	1,5	6	25	24	30	826	0,5	3	24
B7	65	1,5	6	30	26	30	817	0,4	4	24
B8	67	1,5	6	30	26	30	815	0,4	4	24
B9	70	1,5	7	30	26	35	802	0,5	4	28
B10	72	1,5	7	30	26	35	800	0,5	4	28
B11	75	2,0	7	35	27	35	791	0,6	5	28
B12	78	2,0	7	35	27	35	788	0,6	5	28
B13	80	2,0	8	40	27	40	771	0,6	5	32
B14	83	2,0	8	40	27	40	768	0,6	5	32
B15	85	2,0	8	45	28	40	760	0,7	6	32
B16	87	2,0	8	45	28	40	758	0,7	6	32
B17	90	2,5	9	45	28	45	745	0,7	7	36
B18	95	2,5	9	45	28	45	740	0,7	7	36
B19	97	2,5	9	50	30	50	721	0,8	8	40
B20	100	2,5	9	50	30	50	718	0,8	8	40

3.9.2. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của nhựa dầu gia vị là tạo hương vị cho các sản phẩm gia vị được sử dụng trong các sản phẩm ăn liền, chế biến các đồ ăn thịt, cá, canh, phở..... Nhựa dầu gia vị có ưu điểm hơn các loại gia vị tươi là dễ bảo quản, vận chuyển, dễ dàng phối hương, điều vị và tiện lợi cho các công đoạn chế biến. Đối với mỗi loại sản phẩm sẽ đòi hỏi mỗi loại gia vị riêng đặc trưng. Theo yêu cầu của khách hàng và qua các tài liệu tham khảo chúng tôi đã tạo được các sản phẩm hương liệu gia vị dành cho sản xuất các loại gia vị. Từ rất nhiều các mẫu thử nghiệm chúng tôi lựa chọn được 30 hình hương tiêu biểu, tốt nhất để có thể ứng dụng sản xuất. Các công thức phối chế của chúng được thể hiện trong bảng 3.70 và bảng 3.71.

Bảng 3.70. Các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị ăn liền

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)									
	ND gừng	ND tỏi	ND ớt	Dầu thảo quả	TD hạt mùi	Chất định hương	Chất điều vị	Chất tạo nhũ	Propylen glycol	Cồn 95%
G1	5	50	5	1	0,5	10	20	40	20	869
G2	5	55	5	1	0,5	10	20	45	20	859
G3	5	60	10	2	0,5	10	20	45	20	848
G4	5	65	10	2	0,5	10	20	50	20	838
G5	6	65	10	2	0,5	10	20	50	20	837
G6	7	68	10	2	0,5	10	25	50	20	833
G7	8	70	10	2	0,5	10	25	50	20	830
G8	10	70	10	2	1,0	15	27	50	20	822
G9	10	75	15	3	1,0	15	30	50	20	811
G10	10	80	20	3	1,0	15	35	50	20	801
G11	10	80	25	4	1,0	20	40	50	20	791
G12	12	84	25	4	1,0	20	40	50	20	785
G13	13	87	30	4	1,1	20	40	55	20	171
G14	15	90	35	4	1,2	20	45	60	20	756
G15	15	100	40	5	1,5	20	50	60	20	740

Bảng 3.71. Các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị thịt, cá

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)									
	ND gừng	ND tỏi	ND ớt	Dầu thảo quả	TD hạt mùi	Chất định hương	Chất điều vị	Chất tạo nhũ	Propylen glycol	Cồn 95%
T1	5	80	50	5	1,0	20	40	50	20	769
T2	5	80	55	5	1,0	20	40	50	20	764
T3	5	80	60	5	1,0	20	45	50	20	759
T4	5	80	63	5	1,0	20	45	55	20	751
T5	5	80	67	5	1,0	20	45	55	20	747
T6	6	85	70	5	1,0	20	50	55	20	738
T7	6	90	70	5	1,0	20	50	55	20	733
T8	7	95	73	5	1,0	20	50	55	20	724
T9	8	95	75	5	1,2	25	50	60	20	711

T10	8	95	80	5	1,2	25	55	60	20	706
T11	8	97	85	5	1,2	25	55	60	20	699
T12	8	97	90	5	1,2	25	60	65	20	689
T13	9	100	95	5	1,2	25	60	67	20	678
T14	9	100	100	5	1,2	25	60	67	20	673
T15	10	100	100	5	1,5	25	60	70	20	669

3.9.3. Nghiên cứu tinh chế hương liệu cho dược phẩm

Các loại gia vị đã từ lâu được sử dụng trong dược phẩm, làm thuốc dân tộc. Trong thời gian gần đây, việc sử dụng đó ngày một gia tăng, đặc biệt là đối với các gia vị gừng và tỏi. Xuất phát từ nhu cầu của thực tế sản xuất trong nước, chúng tôi nghiên cứu các biện pháp tinh chế và tạo các hình hương để có thể ứng dụng trong kỹ nghệ sản xuất thuốc tân dược. Hương liệu cho các sản phẩm dược phẩm có những đòi hỏi khắt khe về độ an toàn, không gây các phản ứng phụ cho người sử dụng và có phải có độ đậm đặc cao để không ảnh hưởng đến độ ẩm của thuốc. Trong phần này chúng tôi nghiên cứu tạo ra các loại sản phẩm hương liệu gừng và tỏi - là hai loại sản phẩm có nhu cầu lớn.

3.9.3.1. Tạo các sản phẩm hương gừng cho dược phẩm.

Nhựa dầu gừng sau khi làm sạch vẫn chưa thể sử dụng ngay cho dược phẩm mà cần phải tinh chế lại, sau đó phải phân tách hoặc phối chế các hợp chất tạo hương và tạo vị theo yêu cầu sản xuất và theo các tiêu chuẩn dược điển. Tinh chế lại nhựa dầu gừng được nghiên cứu tỉ mỉ và đã lựa chọn được hai phương pháp phù hợp nhất như sau:

Phương pháp 1: Lấy 10g nhựa dầu gừng đã được làm sạch cho vào 100 ml hệ dung môi nước: etyl axetat (tỉ lệ theo thể tích 1:1) ở trong phễu chiết (dung tích 250ml). Sau đó lắc thật kỹ, đều rồi để yên cho phân lớp rõ ràng. Tách riêng phần dung dịch chất hữu cơ trong etyl axetat (lớp trên). Phần dung dịch nước (lớp dưới) được trích ly tiếp (2 lần) với 30 mml etyl axetat. Gộp các phần dung dịch etyl axetat lại, rồi làm khô bằng sunphat natri trong thời gian 3h. Gạn phần chất rắn, phần chất lỏng sạch được đuổi dung môi bằng máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu tinh khiết.

Phương pháp 2: Lấy 20g nhựa dầu gừng đã được làm sạch đem chưng cất phân đoạn chân không ($p = 20\text{mbar}$) để thu phân tinh dầu (các hợp chất dễ bay hơi). Phân chất không bay hơi được hoà tan trong 100ml cồn etylic 100%, rồi để yên trong nhiệt độ -10°C trong thời gian 24h. Sau đó gạn lọc phần chất rắn ra và hoà tan lại trong 50 ml cồn etylic 100% rồi để lạnh như trên (làm 2 lần). Gộp các dung dịch cồn etylic lại, rồi đuổi dung môi ở máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được phân nhựa tinh khiết. Kết hợp phân tinh dầu và phân nhựa ta thu được nhựa dầu tinh khiết.

Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng được thể hiện trong bảng 3.72.

Kết quả cho thấy nhựa dầu tinh khiết chỉ còn lại các hợp chất cay, tinh dầu và một phân chất màu. Nhựa dầu gừng thu nhận theo phương pháp 2 có độ tinh khiết cao hơn vì còn loại được phần lớn chất sáp có trong nhựa dầu. Trong hai phương pháp trên, phương pháp trên phương pháp 2 tỏ ra ưu việt hơn nhưng thao tác khá phức tạp. Vì vậy, tùy thuộc vào điều kiện thực tế và yêu cầu đối với sản phẩm nhựa dầu tinh khiết mà lựa chọn một trong hai phương pháp trên.

Bảng 3.72. Tinh chế các mẫu nhựa dầu gừng

Mẫu nhựa dầu	Phương pháp tinh chế	Lượng nhựa dầu ban đầu, g	Lượng nhựa dầu tinh khiết, g	Hiệu suất thu nhận, %
G1	PP 1	10,0	5,83	58,3
	PP 2	10,0	5,21	52,1
G2	PP 1	10,0	5,94	59,4
	PP 2	10,0	5,25	52,5
G3	PP 1	100,0	60,06	60,1
	PP 2	100,0	52,98	53,0
G4	PP 1	100,0	60,17	60,2
	PP 2	100,0	53,09	53,1

Nhựa dầu tinh khiết có thể sử dụng ngay trong sản xuất dược phẩm, nhưng do yêu cầu của dược phẩm thường cần nhiều chất tạo vị là chính vì vậy cần phải phối chế lại cho phù hợp. Các mẫu hương liệu gừng được tạo ra theo các công thức được thể hiện ở bảng 3.73.

Bảng 3.73. Các công thức tạo hương liệu gừng cho dược phẩm

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)				
	Tinh dầu gừng	Nhựa dầu gừng	Tinh dầu chanh	Diacetin	Propylen glycol
D1	2	56,9	0,1	3	40
D2	3	55,9	0,1	3	40
D3	4	53,9	0,1	3	40
D4	5	52,9	0,1	3	40
D5	6	51,8	0,2	3	40
D6	7	49,8	0,2	4	40
D7	8	48,8	0,2	4	40
D8	9	47,7	0,3	4	40
D9	10	46,7	0,3	4	40
D10	10	41,6	0,4	4	45

3.9.3.2. Tạo các sản phẩm hương tỏi cho dược phẩm.

Hương liệu tỏi sử dụng trong sản xuất dược phẩm cần đáp ứng đầy đủ các yêu cầu như đối với hương gừng. cần đảm bảo được hàm lượng hoạt chất kháng VSV chính là allicin. Vì vậy, không chỉ cần tìm được phương pháp tinh chế, công thức phối hương phù hợp, mà còn phải nghiên cứu các biện pháp bảo quản được tính kháng VSV của hương liệu tỏi.

Nhựa dầu tỏi sử dụng trong dược phẩm cần có độ tinh khiết cao để đảm bảo sức khoẻ cho người sử dụng và phù hợp với các tiêu chuẩn dược điển. Vì vậy cần tìm các phương pháp tinh chế lại nhựa dầu tỏi sau khi đã được làm sạch. Cách tiến hành như sau:

Hoà tan 10g nhựa dầu tỏi (đã được làm sạch) vào 100ml cồn tuyệt đối, rồi để tại nhiệt độ -10°C trong thời gian 24h. Sau đó, đem lọc (ở nhiệt độ thấp) để loại bỏ các cặn chất rắn không tan. Các cặn này được hoà tan lại trong 30 ml cồn tuyệt đối và làm lạnh trở lại đến -10°C trong thời gian 24h, rồi đem lọc. Các dung dịch cồn trong thu được, được đũa chân không ở máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu tỏi tinh khiết.

Các kết quả tinh chế nhựa dầu tỏi thu được ghi trong bảng 3.74.

Bảng 3.74. Kết quả tinh chế các mẫu nhựa dầu tỏi

Mẫu nhựa dầu	Lượng nhựa dầu ban đầu, g	Lượng nhựa dầu tinh khiết, g	Hiệu suất thu nhận, %
T1	10	6,54	65,4
T2	10	6,67	66,7
T3	50	33,42	66,8
T4	50	33,48	67,0
T5	100	67,06	67,1

Nhựa dầu tinh khiết thu được ở thể lỏng, có màu vàng với thành phần hầu hết là các chất tạo hương và vị.

- Các phương pháp bảo quản nhựa dầu tỏi

Thành phần chính của nhựa dầu tỏi là alixin rất nhạy cảm với nhiệt độ và các tác nhân lý hoá khác, Vì vậy cần phải có chế độ bảo quản đặc biệt. Dựa theo các tài liệu tham khảo chúng tôi thử nghiệm bảo quản trong các dung môi khác nhau và ở nhiệt độ thường và ở trong tủ lạnh. Các sản phẩm nhựa dầu được đựng trong lọ kín, tối màu. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.75.

Bảng 3.75. Kết quả bảo quản nhựa dầu tỏi sau các thời điểm khác nhau

Dung môi	Nhiệt độ thường 25 ⁰ C			Nhiệt độ lạnh (5 ⁰ C)		
	30 ngày	45 ngày	60 ngày	30 ngày	45 ngày	60 ngày
Nước	++++	+++	++	+++++	+++++	++++
Etanol 100%	+++	++	+	++++	+++	++
Etanol 95%	+++	++	+	++++	+++	++
Etanol 70%	+++	+++	++	++++	++++	+++
Etanol 50%	++++	+++	++	+++++	+++++	++++
Etanol 60% + axit citric (0,1%)	++++	++++	+++	+++++	+++++	++++
Etanol 50% + axit citric (0,1%)	+++++	+++++	++++	+++++	+++++	+++++

Ghi chú: Các kí hiệu về chất lượng nhựa dầu tỏi sau các thời gian bảo quản khác nhau

+++++ : Chất lượng còn rất tốt, hầu như không có sự biến đổi về mùi và vị

++++: Chất lượng còn tốt, bắt đầu có sự biến đổi về mùi, vị, tính kháng VSV giảm ít

+++ : Chất lượng khá, hiện tượng biến đổi mùi vị khá rõ rệt, tính kháng VSV giảm đáng kể

++ : Mùi vị và tính kháng VSV giảm nhiều

+ : Chất lượng xấu, tính kháng VSV kém

3.9.4. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu và thử nghiệm vào sản xuất

3.9.4.1. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu gừng cho bánh, kẹo và thử nghiệm vào sản xuất

Các sản phẩm hương liệu nói chung thường được đánh giá chất lượng qua các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan. Các chỉ tiêu hoá lý cần phải xác định là tỷ trọng, chỉ số chiết quang, độ ẩm, độ tro, tổng lượng các kim loại nặng, được xác định theo các tiêu chuẩn Việt nam. Các chỉ tiêu cảm quan gồm trạng thái, màu sắc, mùi và vị được đánh giá bởi hội đồng đánh giá cảm quan bằng cách cho điểm (điểm tối đa là 20 điểm). Trong các chỉ tiêu cảm quan chỉ tiêu về mùi vị là quan trọng nhất, đặc biệt cần lưu ý về đặc tính và độ bền của mùi vị.

Các kết quả xác định được thể hiện trong bảng 3.76 và bảng 3.77.

Bảng 3.76. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu gừng cho sản xuất kẹo

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_4^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
M1	3,3	0,04	2,1	0,834	1,4917	16,8
M2	3,3	0,04	2,3	0,835	1,4921	17,2
M3	3,3	0,04	2,2	0,836	1,4922	17,9
M4	3,2	0,04	2,4	0,838	1,4923	18,0
M5	3,2	0,04	2,4	0,839	1,4926	18,2
M6	3,1	0,05	2,5	0,841	1,4934	18,3
M7	3,1	0,05	2,6	0,843	1,4942	18,5
M8	3,0	0,05	2,5	0,845	1,4955	18,7
M9	3,0	0,05	2,6	0,847	1,4967	18,8
M10	2,9	0,05	2,6	0,850	1,4978	19,0
M11	2,8	0,06	2,7	0,851	1,4981	18,9
M12	2,7	0,06	2,7	0,852	1,4983	19,1
M13	2,7	0,06	2,7	0,854	1,5004	18,9
M14	2,6	0,06	2,8	0,856	1,5019	18,8
M15	2,6	0,07	2,7	0,859	1,5031	18,9
M16	2,5	0,07	2,9	0,861	1,5045	18,9
M17	2,4	0,07	2,8	0,869	1,5058	18,7
M18	2,3	0,07	2,9	0,870	1,5062	19,2
M19	2,0	0,07	2,8	0,872	1,5064	19,0
M20	1,9	0,08	2,9	0,873	1,5068	18,8

Bảng 3.77. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu gừng cho sản xuất bánh

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_{4}^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
B1	3,5	vết	1,8	0,823	1,4892	16,9
B2	3,5	vết	1,8	0,823	1,4893	17,2
B3	3,4	vết	1,9	0,823	1,4892	17,5
B4	3,4	vết	1,9	0,824	1,4894	17,4
B5	3,3	vết	1,8	0,824	1,4896	17,6
B6	3,3	0,03	1,9	0,824	1,4896	17,9
B7	3,3	0,03	1,9	0,825	1,4998	18,4
B8	3,3	0,03	2,0	0,825	1,4999	18,2
B9	3,2	0,04	2,0	0,825	1,5001	18,8
B10	3,2	0,04	2,0	0,826	1,5001	19,0
B11	3,2	0,04	2,1	0,826	1,5003	18,8
B12	3,2	0,04	2,0	0,826	1,5004	18,5
B13	3,2	0,04	2,1	0,827	1,5006	18,7
B14	3,1	0,05	2,1	0,827	1,5007	18,9
B15	3,1	0,05	2,1	0,828	1,5009	19,2
B16	3,1	0,05	2,2	0,829	1,5011	19,4
B17	3,0	0,05	2,1	0,830	1,5013	19,1
B18	2,9	0,05	2,2	0,831	1,5015	18,8
B19	2,9	0,06	2,2	0,832	1,5016	18,7
B20	1,9	0,06	2,3	0,833	1,5018	18,9

Qua các kết quả phân tích và đánh giá cho thấy: nhìn chung các mẫu hương liệu gừng cho sản xuất bánh và cho sản xuất kẹo có hương vị hài hoà, đặc trưng của gừng, có độ bền với nhiệt độ cao, phù hợp với các yêu cầu của sản xuất. Qua đánh giá cảm quan các mẫu M12, M18 (sản xuất kẹo) và B15, B16 (sản xuất bánh) có chất lượng lượng tốt và phù hợp nhất. Các mẫu hương kẹo M12 và M18 được đưa vào sản xuất thử nghiệm kẹo xốp gừng tại Nhà máy kẹo Hải Hà. Các mẫu B12, B16 được thử nghiệm tạo hương cho bánh bích quy tại xưởng thực nghiệm của Bộ môn Đường bột - Viện Công nghiệp Thực phẩm. Các cơ sở sản xuất trên đều có nhận xét là các mẫu hương

liệu B15, B16 và M12, M18 khi sử dụng với tỷ lệ 0,08 - 0,1% đạt yêu cầu trong sản xuất bánh, kẹo. Sản phẩm sử dụng các hương liệu trên có hương vị thơm ngon đặc trưng mùi gừng, chất lượng tương đương với hương liệu cùng loại nhập khẩu của Pháp (xem thêm phiếu nhận xét).

3.9.4.2. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị và thử nghiệm vào sản xuất

Việc đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị thực phẩm được thực hiện theo các bước và các phương pháp phân tích, đánh giá tương tự như phân đánh giá chất lượng sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh kẹo. Kết quả được thể hiện ở trong bảng 3.78 và bảng 3.79.

Bảng 3.78. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất gia vị ăn liền

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_{4}^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
G1	3,5	0,03	2,0	0,836	1,5132	17,1
G2	3,5	0,03	2,1	0,836	1,5133	17,5
G3	3,5	0,03	2,2	0,838	1,5133	17,8
G4	3,4	0,04	2,3	0,838	1,5134	18,1
G5	3,4	0,04	2,3	0,838	1,5136	18,3
G6	3,4	0,05	2,3	0,839	1,5136	18,6
G7	3,4	0,05	2,4	0,839	1,5138	18,5
G8	3,3	0,05	2,4	0,840	1,5139	18,7
G9	3,3	0,06	2,5	0,841	1,5141	19,1
G10	3,2	0,06	2,6	0,841	1,5141	19,3
G11	3,2	0,06	2,6	0,842	1,5143	19,0
G12	3,2	0,07	2,7	0,842	1,5144	18,6
G13	3,1	0,07	2,7	0,843	1,5146	18,7
G14	3,1	0,07	2,8	0,843	1,5147	19,0
G15	3,0	0,07	2,9	0,845	1,5149	18,9

Bảng 3.79. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất gia vị thịt, cá

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_{4}^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
T1	3,1	0,04	2,4	0,839	1,5241	18,1
T2	3,1	0,04	2,4	0,841	1,5243	18,5
T3	3,1	0,04	2,5	0,843	1,5244	18,9
T4	3,0	0,04	2,6	0,845	1,5245	19,2
T5	3,0	0,05	2,6	0,847	1,5246	19,3
T6	3,0	0,05	2,7	0,850	1,5248	19,0
T7	3,0	0,05	2,7	0,851	1,5249	18,8
T8	2,9	0,05	2,8	0,852	1,5251	18,7
T9	2,9	0,06	2,9	0,854	1,5254	18,3
T10	2,9	0,06	2,9	0,856	1,5257	18,1
T11	2,8	0,06	3,1	0,859	1,5259	18,0
T12	2,8	0,06	3,1	0,861	1,5261	17,8
T13	2,8	0,06	3,2	0,869	1,5264	17,7
T14	2,7	0,07	3,3	0,870	1,5267	17,2
T15	2,7	0,07	3,3	0,872	1,5298	16,8

Từ các kết quả thu được cho thấy các mẫu G9 và G10 là có hương vị hài hoà và thích hợp nhất cho sản xuất gia vị của các sản phẩm ăn liền, trong khi đó các mẫu T4 và T5 là tốt nhất cho sản xuất gia vị thịt, cá. Các mẫu sản phẩm này đã được đưa vào thử nghiệm sản xuất tại Công ty cổ phần Thực phẩm Bình Tây, TP HCM. Kết quả cho thấy nhìn chung tất cả các mẫu hương liệu được đánh giá có chất lượng tốt, tiện sử dụng và phù hợp với việc sản xuất các loại gia vị cho các sản phẩm ăn liền (fast food) ở quy mô sản xuất công nghiệp (có bản nhận xét của cơ sở sản xuất kèm theo).

3.9.4.3. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất dược phẩm và thử nghiệm vào sản xuất

Việc đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất dược phẩm cũng được thực hiện theo các bước và các phương pháp phân tích, đánh giá tương tự như phần đánh giá chất lượng sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh kẹo nhưng với độ chính xác đòi hỏi cao hơn. Kết quả được thể hiện ở trong bảng 3.80.

Bảng 3.80. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất dược phẩm

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %			Hàm lượng, ppm			Tỷ trọng, d_{4}^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
		Tổng	Axit	Sunphat	Pb	As	Tổng			
D1	0,2	0,045	0,011	< 0,01	0,8	0,4	1,8	1,025	1,5281	17,5
D2	0,2	0,044	0,011	< 0,01	0,8	0,4	1,8	1,025	1,5278	17,7
D3	0,2	0,044	0,011	< 0,01	0,8	0,4	1,8	1,024	1,5276	18,1
D4	0,2	0,044	0,010	< 0,01	0,8	0,4	1,7	1,024	1,5273	18,2
D5	0,2	0,043	0,010	< 0,01	0,8	0,4	1,7	1,023	1,5270	18,5
D6	0,1	0,043	0,010	< 0,01	0,7	0,3	1,7	1,022	1,5266	18,8
D7	01	0,043	0,010	< 0,01	0,7	0,3	1,6	1,021	1,5262	19,2
D8	0,1	0,042	0,009	< 0,01	0,7	0,3	1,6	1,020	1,5258	19,4
D9	0,1	0,042	0,009	< 0,01	0,7	0,3	1,6	1,018	1,5254	19,5
D10	0,1	0,042	0,009	< 0,01	0,7	0,3	1,6	1,016	1,5251	19,3
ND tối	0,1	0,037	0,008	< 0,01	0,6	0,2	1,5	1,008	1,5324	19,2

Nhìn chung các sản phẩm hương gừng và hương tỏi cho sản xuất dầu gừng đáp ứng được các yêu cầu khắt khe của sản xuất dược phẩm. Theo kết quả đánh giá cảm quan các mẫu D7-D10 cho chất lượng hương vị hài hoà nhất.

Các mẫu hương gừng và hương tỏi đã được đưa vào sản xuất thử nghiệm tại Công ty Xuất nhập khẩu Y tế II (VIMERDIMEX II) thay thế sản phẩm nhựa dầu cùng loại của Trung Quốc. Kết quả phân tích và sản xuất thử nghiệm cho thấy chất lượng các loại hương liệu gừng và tỏi tương đương với các sản phẩm cùng loại của Trung Quốc và đạt được các tiêu chuẩn dược điển yêu cầu (có bản nhận xét của cơ sở sản xuất kèm theo). Đặc biệt, vào tháng 12/2004, chúng tôi đã ký được hợp đồng cung cấp 200kg nhựa dầu gừng cho Công ty VIMERDIMEX II với trị giá hợp đồng là 308.000.000đ.

3.10. NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG CÁC SẢN PHẨM NHỰA DẦU GỪNG, ỚT, TỎI

3.10.1. Xác định các chỉ số lý hoá và chất lượng cảm quan của sản phẩm nhựa dầu

Mỗi loại nhựa dầu đều được thể hiện bởi các chỉ số hoá lý đặc trưng như tỉ trọng, chỉ số khúc xạ, chỉ số axit, chỉ số este ... và một số chỉ tiêu cảm quan. Khi biết được giá trị của các chỉ số hoá lý và cảm quan này, ta có thể đánh giá được một cách tương đối chất lượng của chúng. Trên thị trường nhựa dầu thế giới, khi đưa ra bất cứ sản phẩm nhựa dầu nào người ta luôn kèm theo giá trị các chỉ số hoá lý đặc trưng của sản phẩm ấy. Vì vậy, với mục đích kiểm tra và đánh giá chất lượng sản phẩm thu nhận được từ qui trình công nghệ chiết tách đã nghiên cứu được ở trên, chúng tôi tiến hành xác định một số chỉ số hoá lý và cảm quan của sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.

Bảng 3.81. Các chỉ số lý hoá và cảm quan của nhựa dầu gừng, ớt, tỏi

Chỉ số	Nhựa dầu gừng	Nhựa dầu tỏi PP1	Nhựa dầu tỏi PP2	Nhựa dầu ớt
Tỷ trọng d_{30}^{30} , g/ml	1,024	1,089	1,094	1,031
Chỉ số khúc xạ, n_D^{20}	1,5106	1,5807	-	-
Chỉ số axit	1,81	4,83	4,28	5,26
Chỉ số este	1,35	1,69	1,55	2,74
Trạng thái	Sệt, sánh	Trong suốt	Sệt	Sệt
Mùi	đặc trưng của gừng	đặc trưng của tỏi tươi	đặc trưng của tỏi	mùi hăng đặc trưng
Vị	Cay	Cay	Cay	Cay nóng
Màu sắc	Nâu đậm	Vàng nâu	Nâu	đỏ đậm

Qua kết quả từ bảng 3.81 cho thấy các chỉ số hoá lý và cảm quan của cả 3 loại nhựa dầu gừng, ớt, tỏi đều phù hợp với các chỉ số hoá lý và cảm quan của các sản phẩm cùng loại lưu hành trên thị trường thế giới.

3.10.2. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu gừng

3.10.2.1. Xác định hàm lượng các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng

Các hợp chất dễ bay hơi hay còn gọi là tinh dầu là một phần rất quan trọng của nhựa dầu gừng, nó quyết định giá trị về hương thơm của nhựa dầu. Vì vậy, một trong

những chỉ tiêu chính để đánh giá chất lượng của nhựa dầu gừng là hàm lượng tinh dầu của nó. Việc xác định hàm lượng tinh dầu trong nhựa dầu gừng được tiến hành như trình bày trong phần *phương pháp nghiên cứu*. Kết quả chúng tôi xác định được hàm lượng tinh dầu trong các sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và thực nghiệm trong khoảng 19,7 - 26,5%, trong khi hàm lượng tinh dầu có trong nhựa dầu gừng của Trung Quốc (trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn) hiện có trên thị trường Việt Nam là 28,64%, của nhựa dầu gừng Ấn Độ trên thị trường thế giới là 25 - 30% [87].

3.10.2.2. Xác định thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng

Thông thường, các hợp chất bay hơi có trong nhựa dầu có sự thay đổi cả về thành phần và hàm lượng so với tinh dầu được chưng cất từ nguyên liệu tươi. Nguyên nhân của sự thay đổi này chủ yếu là do có sự tổn thất một số cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong quá trình tách dung môi trích ly. Ngoài ra, dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong các công đoạn của quá trình trích ly nhựa dầu từ nguyên liệu thực vật cũng như tùy thuộc vào bản chất của dung môi trích ly mà các cấu tử bay hơi đã bị biến đổi. Vì vậy, để tiện so sánh, chúng tôi xác định cả thành phần của tinh dầu gừng từ nguyên liệu tươi. Kết quả phân tích được ghi trong bảng 3.82.

Bảng 3.82. Thành phần các hợp chất bay hơi trong tinh dầu và nhựa dầu gừng

TT	Thành phần	Tinh dầu		Nhựa dầu	
		Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	2-Heptanol	4,82	0,13	-	-
2	α -Pinene	5,64	0,31	-	-
3	Camphene	6,02	1,34	-	-
4	6-Methyl-5-hepten-2-one	7,06	0,35	7,06	0,09
5	Myrcene	7,14	0,36	-	-
6	β -Phellandrene	8,28	1,70	-	-
7	1,8-Cineole	8,36	2,77	8,36	0,50
8	Linalool	10,55	0,92	10,55	0,35
9	Citronellal	12,32	0,25	-	-
10	Borneol	12,73	1,81	12,73	1,16
11	4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-one	13,45	0,46	-	-
12	α -Terpineol	13,59	1,39	13,58	0,74
13	L-Citronellol	14,86	0,50	14,85	0,30
14	2,3-Epoxygeranial	15,01	0,47	-	-
15	Neral	15,28	5,52	15,27	0,28
16	Cyclopentane	15,46	1,06	-	-
17	Trans-Geraniol	15,74	0,27	15,72	0,43
18	Nerol	15,90	0,31	-	-
19	Geraniol	15,93	0,41	-	-
20	Geranial	16,28	7,54	16,26	0,39

21	<i>E-Citral</i>	16,37	0,24	-	-
22	<i>Bornyl Acetate</i>	16,76	0,33	-	-
23	2-Undecanone	17,01	0,31	17,01	0,23
24	<i>Citronellyl Acetate</i>	18,94	1,09	-	-
25	(+)-Cycloisositivene	19,31	0,18	19,31	0,11
26	α -Copaene	19,65	0,35	19,66	0,44
27	Geranyl Acetate	19,93	6,39	19,92	0,22
28	β -Elemene	20,17	0,55	20,18	0,28
29	<i>α-Bergamotene</i>	-	-	21,53	0,13
30	Trans- β -Farnesene	22,17	0,55	22,18	0,53
31	Aromadrene	22,30	0,30	22,30	0,38
32	α -Selinene	22,74	0,46	22,75	0,43
33	α -Amorphene	-	-	22,79	0,51
34	Ar-Curcumene	23,00	10,58	23,01	10,36
35	Aromadrene alcohol	-	-	23,08	0,56
35	α-Zingiberene	23,37	9,42	23,46	39,88
36	Germacrene-D	23,43	2,15	-	-
37	<i>α-Muurolene</i>	-	-	23,55	0,36
38	β-Bisabolene	23,75	7,65	23,78	15,59
39	β -Cubebene	23,85	0,24	23,88	0,72
40	(-)- α -panasinsen	24,03	0,29	24,06	0,49
41	β-Sesquiphellandrene	24,22	6,16	24,27	16,46
42	Trans- γ -Bisabolene	24,44	0,23	24,46	0,53
43	Elemol	24,96	0,53	24,97	0,79
44	Germacrene B	25,17	0,28	25,19	0,84
45	Nerolidol	25,37	1,01	25,37	0,70
46	Zingiberene	26,14	0,49	26,14	0,18
47	Fanesol 2	26,81	1,51	26,81	0,58
48	β -Maaliene	27,00	0,49	26,99	0,18
49	Unknown from lime oil	27,28	1,08	27,28	0,78
50	β -Eudesmol	27,84	0,80	27,84	0,54
51	Germacrene B	27,94	0,56	27,92	0,58

Ghi chú: Một số thành phần nhỏ khác chưa xác định được cấu trúc và tên gọi nên chúng tôi không ghi trong bảng này (xem phụ lục 2).

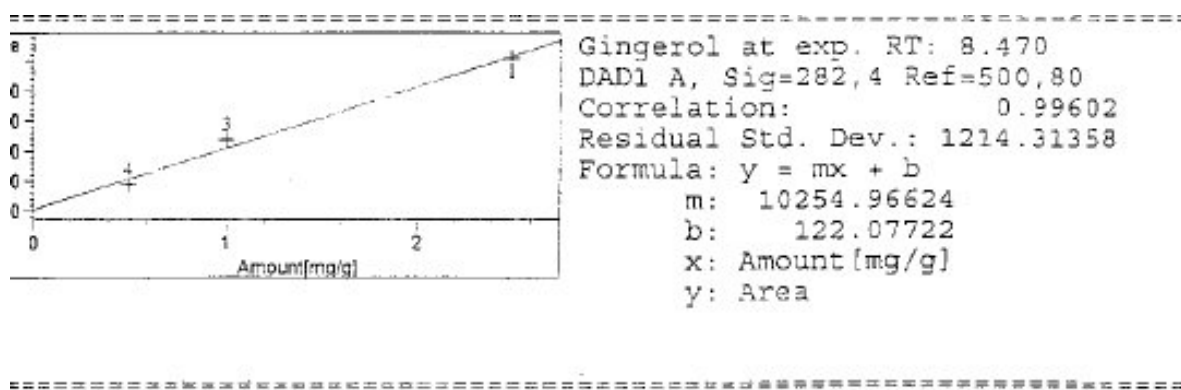
Qua kết quả thu được, số lượng các cấu tử bay hơi tìm thấy trong tinh dầu gừng là 68, trong khi ở nhựa dầu gừng là 49. Một số hợp chất terpene có nhiệt độ sôi thấp như: α -pinene, camphene, myrcene, β -phellandrene ... không có mặt trong nhựa dầu gừng, ngược lại, một số thành phần có nhiệt độ sôi cao có mặt trong nhựa dầu gừng nhưng không có trong tinh dầu. Tuy nhiên, các thành phần chính đều có mặt cả ở trong tinh dầu và nhựa dầu như α -zingiberene, ar-curcumene, β -bisabolene và β -sesquiphellandrene mặc dù có sự khác nhau về hàm lượng. Các thành phần chính khác của tinh dầu gừng như neral, geranial, geranyl acetate cũng có mặt trong nhựa dầu

nhưng với hàm lượng rất thấp. Ví dụ, hàm lượng của geranyl acetate trong tinh dầu là 6,39% trong khi nhựa dầu chỉ có 0,22%. Đặc biệt, trong thành phần bay hơi của nhựa dầu gừng hàm lượng của α -zingiberene rất cao (39,88% - so với 9,42% ở tinh dầu). Phải chăng trong quá trình trích ly một số cấu tử đã bị biến đổi tạo thành α -zingiberene. Với các kết quả trên, đã làm cho hương thơm của nhựa dầu gừng có phần hơi khác với hương thơm của tinh dầu nguyên bản ban đầu. Nhựa dầu gừng có hương thơm đặc trưng rõ rệt, sắc nét của gừng do α -zingiberene tạo nên, nhưng thiếu đi phần nào mùi thơm hài hoà, thanh ngát của gừng tươi.

3.10.3. Xác định hàm lượng các hợp chất cay trong nhựa dầu gừng

Thành phần chất cay chính của nhựa dầu gừng là các hợp chất gingerol. Các hợp chất này có cực đại hấp thụ tại 282nm, không bay hơi nên không thể phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí được. Chúng tôi đã xây dựng phương pháp xác định hàm lượng chất cay của gừng (gingerol) bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Việc chuẩn bị mẫu được tiến hành như sau: Cân chính xác 2g mẫu, cho vừa đủ với metanol thành 10ml trong bình định mức. Lấy 200 μ l dịch metanol cho tinh chế bằng phương pháp chiết pha rắn trên cột C₁₈ (100mg C₁₈ -Cartridge của hãng Chromabond được hoạt hoá bởi MeOH). Giải hấp bằng MeOH để được 1ml dung dịch phân tích HPLC.

Hàm lượng các hợp chất gingerol được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn với chất chuẩn gingerol tinh khiết (xem hình vẽ).



Đường chuẩn gồm các điểm 0.5 ppt - 7.5ppt sao cho bao gồm nồng độ của mẫu phân tích cũng trong phạm vi đó. Hàm lượng gingerol trong mẫu phân tích được tính như sau:

$$X = \frac{X_{\text{ppt}} \cdot 10}{m} (\%)$$

Trong đó: X: hàm lượng gingerol trong mẫu, %

Xppt: nồng độ gingerol trong mẫu phân tích

m: khối lượng mẫu, g

Các kết quả thu được cho thấy hàm lượng gingerol trong các mẫu nhựa dầu gừng thí nghiệm và thực nghiệm là 24,29 - 27,17%, trong khi đó hàm lượng gingerol trong sản phẩm dịch chiết gừng (trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn) của Trung Quốc trên thị trường Việt Nam được chúng tôi xác định cùng một phương pháp là 21,32%. Qua tham khảo các tài liệu, chúng tôi được biết hàm lượng gingerol trong các sản phẩm nhựa dầu gừng trên thế giới dao động từ 20 - 30%.

3.10.4. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu tỏi

Như chúng tôi đã trình bày, phương pháp công nghệ không chỉ ảnh hưởng đến hiệu suất thu nhận mà còn ảnh hưởng lớn đến chất lượng nhựa dầu. Điều này càng thể hiện rõ nét hơn khi trích ly nhựa dầu tỏi. Kết quả đánh giá cảm quan ở trên cho thấy sản phẩm nhựa dầu tỏi thu được từ 2 phương pháp PP1 và PP2 tuy chất lượng đều tốt, giữ được hương vị đặc trưng của tỏi nhưng ít nhiều cũng có sự khác biệt về hương vị. Để khẳng định điều này, chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng và thành phần các chất bay hơi (tinh dầu) trong nhựa dầu tỏi thu được từ 2 phương pháp trên. Kết quả thể hiện ở bảng 3.84 và 3.85.

Kết quả phân tích cho thấy nhựa dầu tỏi của PP2 có tổng số các cấu tử bay hơi cao hơn nhựa dầu tỏi của PP1 nhưng hàm lượng các hợp chất dễ bay hơi của nhựa dầu theo PP2 lại thấp hơn PP1 một chút (37,6% so với 34,8%). Hơn nữa, nhựa dầu tỏi thu được theo PP1 chứa nhiều cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn. Điều này lý giải cho việc nhựa dầu thu được theo phương pháp này có nhiều mùi thơm tươi ngát hơn. So sánh thành phần các hợp chất dễ bay hơi có trong nhựa dầu thu được từ 2 phương pháp (bảng 3.85) ta thấy hầu hết các hợp chất sunphua chính đều có mặt trong cả 2 sản phẩm tuy hàm lượng của chúng có khác nhau. Ví dụ hợp chất 3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin trong sản phẩm nhựa dầu theo PP1 chiếm tới 18,97%, nhưng thành phần này trong sản phẩm theo PP2 chỉ có 9,58%. Ngược lại, hợp chất 5-Ethylthiazole có trong sản phẩm nhựa dầu theo PP2 lên tới 19,82% nhưng ở trong nhựa dầu theo PP1 nó chỉ chiếm một lượng khiêm tốn là 2,57%. Một điều cần nhấn mạnh là thành phần chính, rất quan trọng của nhựa dầu tỏi là alixin đều không tìm thấy trong các sản phẩm nhựa

dầu của cả hai phương pháp bởi hợp chất này rất kém bền, dễ bị biến đổi ở nhiệt độ cao khi phân tích GC-MS. Có thể alixin đã bị biến đổi thành các hợp chất sunphua khác.

Bảng 3.83. Hàm lượng các chất dễ bay hơi và thành phần các chất bay hơi chính trong nhựa dầu tỏi

Nhựa dầu tỏi	Hàm lượng các HC bay hơi, %	TS cấu tử bay hơi	Các cấu tử chính
PP1	37,6	37	+ 2-Vinyl-4H-1,3-dithiin.. (17,59%) + 3,4-Dihidro-3-vinyl-1,2-dithiin... (18,97%) + Disulphide, di-2-propyl (5,44%)
PP2	34,8	40	+ 2-Vinyl-4H-1,3-dithiin... (21,18%) +5-Ethylthiazole (19,82%) + 3,4-Dihidro-3-vynyl-1,2-dithiin... (9.58%) + Disulphide, di-2-propyl (6,12%)

Ghi chú:

PP1: trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thuỷ phân

PP2: trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô

Bảng 3.84. Thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu tỏi

TT	Thành phần	Nhựa dầu tỏi (PP1)		Nhựa dầu tỏi (PP2)	
		Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	1-Propyne, 3,3'-oxybis	1,29	5,47	1,29	2,47
2	Sulfur dioxide	1,44	4,95	1,48	3,63
3	2-Propene-1-ol	1,63	4,12	1,65	5,14
4	Cyclopentanol	-	-	1,87	1,24
5	Ethyl Acetate	1,98	15,69	1,99	2,72
6	1-Propene, 3-(methylthio)-	2,72	2,44	-	-
7	n-Propyl acetate	2,96	1,79	-	-
8	Dimethyldisulfide	3,38	1,05	-	-
9	Toluene	3,71	0,40	-	-
10	Hexanal	4,24	0,42	-	-
11	Acetic acid, butyl ester	4,51	0,39	-	-
12	1-Propene, 3,3'-thiobis-	5,26	0,97	5,26	0,62
13	p-Xylene	5,46	0,44	-	-
14	nd	6,31	5,18	6,29	1,22
15	Disulfide, methyl propyl	6,56	0,61	-	-

16	Methyl-trans-propenyl-disulfide	6,71	0,52	-	-
17	Camphene	6,87	0,20	-	-
18	nd	7,01	2,33	7,01	1,24
19	Trisulfide, dimethyl	7,24	0,42	7,25	0,53
20	1,8-Cineol	8,30	2,07	-	-
21	Disulphide, di-2-propenyl	9,13	5,44	9,13	6,12
22	2-Vinyl-1,3-dithiane	9,32	1,29	9,34	1,51
23	Diallyl disulphide	9,44	1,25	9,45	2,68
24	Thiophene, 2-ethyltetrahydro-	10,05	1,07	10,08	4,43
25	nd	-	-	10,25	0,23
26	nd	-	-	10,48	0,15
27	3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin	10,93	18,97	10,87	9,58
28	nd	-	-	11,02	0,25
29	Thiocyanic acid, methyl ester	11,11	0,18	11,10	0,22
30	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	11,31	17,59	11,31	21,18
31	nd	12,21	0,37	12,29	0,88
32	5-Ethylthiazole	12,47	2,57	12,57	19,82
33	Thiazole, 5-methoxy	12,62	0,16	12,66	1,09
34	1-Propene-1,1'thiobis	12,81	0,35	12,84	3,17
35	Hydrazine, 1,1-dipropyl	-	-	12,98	0,37
36	1-Propene, 3,3'-thiobis	13,06	0,44	13,07	0,50
37	nd	-	-	13,40	0,33
38	nd	-	-	13,53	0,65
39	nd	-	-	13,58	0,47
40	1-Methyl-1-n-propyl-1-silacyclo	-	-	14,23	0,19
41	Ar-Curcumene	14,81	0,09	-	-
42	nd	-	-	15,11	0,30
43	Diallyl tetrasulphide	-	-	15,61	1,99
44	3-Phenyl-1H-1,2,4-triazole	16,98	0,15	17,00	1,39
45	nd	17,06	0,18	17,07	0,52
46	Thiophene, 2-hexyl-	17,40	0,11	-	-
47	nd	-	-	17,88	0,47
48	nd	-	-	17,99	0,41
49	Borinic acid, diethyl-, trimeth..	-	-	18,15	0,81
50	N-Diflourophosphinodimethylhydro	-	-	18,34	0,49
51	Benzaldehyde, 2-methoxy-	-	-	18,96	0,04
52	Silane ethoxytrimethyl-	19,86	0,16	19,86	0,70

Ghi chú: nd: không xác định

3.10.5. Xác định hàm lượng Alixin trong sản phẩm nhựa dầu tỏi

Chúng tôi đã xây dựng phương pháp định lượng alixin bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Hàm lượng alixin được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn. Theo đó, việc chuẩn bị mẫu được tiến hành như sau:

Chuẩn bị mẫu chuẩn:

Tỏi bóc vỏ nghiền nhỏ, chiết nhanh bằng siêu âm (2 lần) với hỗn hợp MeOH/H₂O. Lọc phần dịch trong cho qua cột lọc Merck RP-18. Xác định nồng độ Alixin của dung dịch bằng phương pháp đo quang trên máy UV/VIS Spectrometer Jasco V-530 tại bước sóng 240nm. Hàm lượng Alixin được tính theo công thức:

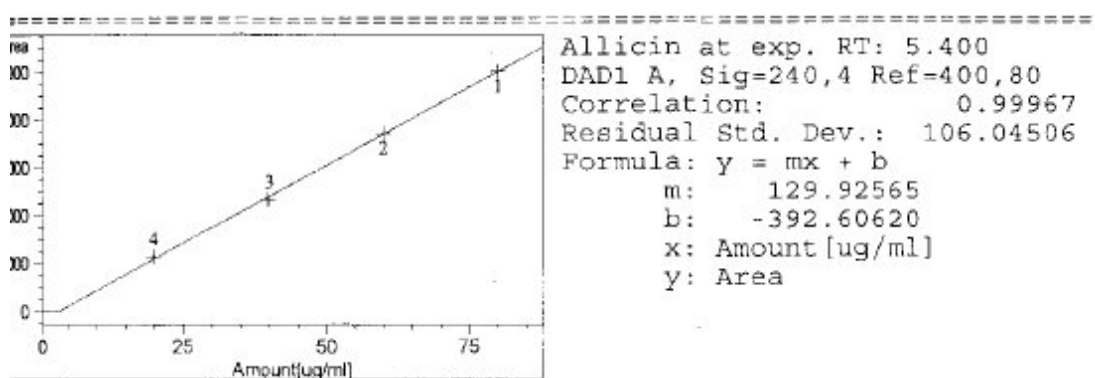
$$C = \frac{Ax10000}{E}$$

Với C: nồng độ Alixin trong dung dịch, µg/ml

A: độ hấp thụ của dung dịch

E: hệ số hấp thụ của Alixin (=145,4)

Trên cơ sở nồng độ dung dịch Alixin pha loãng dựng đường chuẩn cho phân tích HPLC (Với nồng độ 10 - 80ppm thu được đường thẳng tuyến tính, không qua điểm 0, có hệ số tương quan 0,99967), (xem hình vẽ).



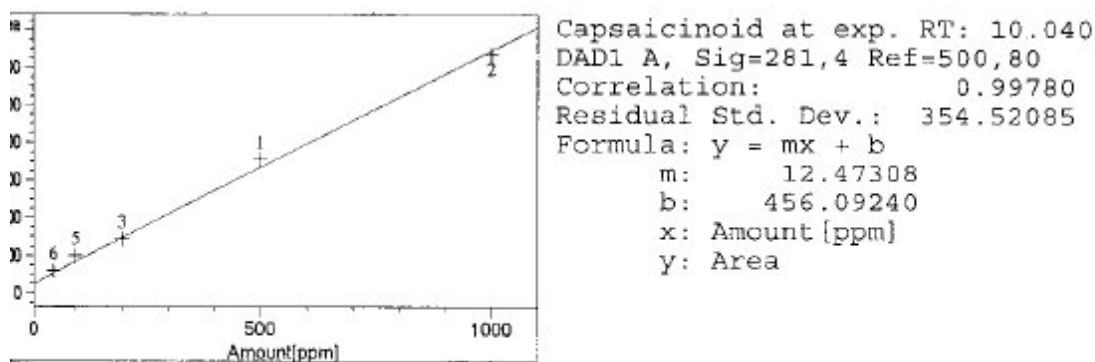
Chuẩn bị mẫu phân tích:

Lấy 100µl cho qua cột chiết pha rắn Merck RP-18 (100mg), giải hấp bằng MeOH/H₂O (50/50), cho đủ thành 1ml để phân tích HPLC theo đường chuẩn đã dựng.

Các kết quả xác định hàm lượng alixin trong các mẫu nhựa dầu tỏi theo phương pháp trích ly từ nguyên liệu tươi được xử lý enzym thuỷ phân là: 0,41 -0,45%, trong khi đó hàm lượng hợp chất này nhận được bằng phương pháp trích ly động từ nguyên liệu khô là: 0,17 - 0,20%. Qua tham khảo các tài liệu cho biết hàm lượng alixin trong các sản phẩm nhựa dầu tỏi trên thế giới dao động từ 0,4 -0,5%.

3.10.6. Xác định hàm lượng Capsaicinoid trong sản phẩm nhựa dầu ớt

Chúng tôi đã xây dựng phương pháp phân tích Capsaicinoid bằng Sắc kí lỏng hiệu năng cao và Sắc kí khí - Khối phổ. Cả hai phương pháp đều cho kết quả tốt song với mẫu là dịch chiết còn nhiều tạp chất không bay hơi nên nếu phân tích bằng sắc ký khí đòi hỏi phải xử lý mẫu phức tạp hơn. Do vậy, chúng tôi chỉ dùng phương pháp Sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC) để tránh phải chiết mẫu trước khi phân tích. Hàm lượng hợp chất Capsaicinoid được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn với chất chuẩn Capsaicinoid tinh khiết (xem hình vẽ).



Chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng Capsaicinoid trong nhựa dầu ớt thô và nhựa dầu ớt đã tinh chế. Kết quả phân tích cho hàm lượng Capsaicinoid trong nhựa dầu thô của ớt chỉ thiên dao động từ 6,18 - 6,36% (so với của ớt vàng là 5,94 - 6,12%). Sau khi tinh chế, hàm lượng Capsaicinoid tăng lên khá nhiều: nhựa dầu ớt chỉ thiên là 10,76 - 11,09%; nhựa dầu ớt vàng là: 9,98-10,24%.

3.10.7. Xác định dư lượng dung môi trong các sản phẩm nhựa dầu

Dư lượng dung môi là một trong những thành phần bay hơi của nhựa dầu. Đầu tiên cần xác định hàm lượng của các thành phần bay hơi trong các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi (phương pháp nêu ở phần II), sau đó phân tích các thành phần bay hơi bằng sắc ký khối phổ GC-MS để biết được hàm lượng dung môi so với tổng lượng các thành phần bay hơi của nhựa dầu. Từ đó tính được dư lượng dung môi theo công thức:

$$X = C_{DM} \times C_{BH} (\%)$$

Trong đó:

- X: Dư lượng dung môi (%)
- C_{DM} : Hàm lượng dung môi so với tổng lượng các chất bay hơi trong nhựa dầu.
- C_{BH} : Hàm lượng các chất bay hơi có trong nhựa dầu

Các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt và tỏi khi đưa vào sản xuất thử nghiệm và áp dụng vào sản xuất đều được trích ly và tinh chế bằng dung môi không độc hại là cồn etylic 95% và etyl axetat. Tuy vậy, chúng tôi vẫn xác định dư lượng dung môi trong các sản phẩm đó. Kết quả cho thấy dư lượng dung môi etyl axetat có trong các sản phẩm nhựa dầu < 1%.

3.10.8. Xác định hàm lượng kim loại nặng có trong các sản phẩm nhựa dầu

Đối với các sản phẩm dùng trong thực phẩm và dược phẩm thì hàm lượng kim loại nặng là một trong những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng sản phẩm. Chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng kim loại nặng trong các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử. Quy trình phân tích mẫu như sau:

Vô cơ hoá mẫu:

- Cân 0,2g mẫu cho vào bình teflon
- Thêm 5ml HNO_3 69% và lắc cho đến khi phản ứng kết thúc
- Thêm 3ml nước cất
- Thêm 3ml H_2O_2 30%, lắc cho đến khi phản ứng kết thúc
- Thêm 1ml HF 40%, lắc 5 phút
- Sau đó cho vào lò vi sóng MW500 với chương trình nhiệt độ như sau: tăng nhiệt độ đến 180°C trong thời gian 5,5 phút, sau đó giữ ở nhiệt độ trên với thời gian 9,5 phút.

Xử lý mẫu sau khi vô cơ hoá:

- Lấy 4ml dung dịch mẫu đã được vô cơ hoá vào bình Teflon

- Thêm 2ml H₃BO₃ 6% lác nhẹ.

Sau khi xử lý, các mẫu được đem phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử đã trình bày trong phần phương pháp nghiên cứu. Kết quả thể hiện ở bảng 3.85.

Bảng 3.85. Hàm lượng các kim loại nặng trong nhựa dầu gừng, ớt, tỏi

Nhựa dầu	Hàm lượng (ppm)				
	Pb	As	Cd	Hg	Tổng KL nặng
Gừng	1,72 - 1,90	0,64 - 0,73	0,94 - 1,07	Vết	4,21 - 4,68
Tỏi PP1	1,53 - 1,61	0,57 - 0,63	0,87 - 0,95	Vết	3,96 - 4,17
Tỏi PP2	1,55 - 1,64	0,58 - 0,66	0,89 - 0,96	Vết	3,98 - 4,19
Ớt	1,85 - 1,96	0,71 - 0,78	1,02 - 1,09	Vết	4,82 - 4,95

Qua kết quả phân tích các mẫu sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và sản xuất thử nghiệm, hàm lượng các kim loại nặng đều ở mức giới hạn cho phép được sử dụng trong sản xuất thực phẩm và dược phẩm.

3.10.9. Xác định hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong các sản phẩm nhựa dầu

Việc xác định hàm lượng chất tro tổng số, tro axit và tro sunphat là một trong những yêu cầu bắt buộc khi đưa sản phẩm nhựa dầu vào sản xuất dược phẩm và một số loại thực phẩm. Tùy theo từng loại sản phẩm cụ thể sẽ quy định giới hạn cho phép về các hàm lượng chất tro. Thông thường, đối với một số sản phẩm dược phẩm thì hàm lượng tro tổng trong nhựa dầu gia vị < 1%, tro axit và tro sunphat < 0,2%.

Kết quả xác định các hàm lượng tro trong các sản phẩm nhựa dầu của đề tài được ghi trong bảng 3.86.

Bảng 3.86. Hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong nhựa dầu

Hàm lượng (%)	Nhựa dầu gừng	Nhựa dầu tỏi		Nhựa dầu ớt
		PP1	PP2	
Tro tổng số	0,082 - 0,088	0,074 - 0,078	0,073 - 0,078	0,090 - 0,094
Tro axit	0,014 - 0,016	0,011 - 0,013	0,011 - 0,014	0,015 - 0,019
Tro sunphat	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

3.11. XÂY DỰNG DÂY CHUYỀN SẢN XUẤT NHỰA DẦU GIA VỊ QUI MÔ 500 KG NGUYÊN LIỆU/NGÀY

Xây dựng dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị là một trong những nhiệm vụ trọng tâm của Đề tài. Qua tài liệu tham khảo và thực tế sản xuất nhựa dầu gừng tại xưởng pilot của Viện, chúng tôi nhận thấy rằng hệ thống thiết bị trích ly và hệ thiết bị cô đặc (đuổi dung môi) có vai trò hết sức quan trọng đến hiệu suất thu nhận và chất lượng sản phẩm nhựa dầu gia vị, đặc biệt là đối với nhựa dầu tỏi và nhựa dầu gừng rất nhạy cảm với nhiệt. Theo kế hoạch được phê duyệt ban đầu, Đề tài được phép thiết kế hệ thống thiết bị trích ly và gia công chế tạo tại Việt nam hoặc mua từ Trung quốc nếu thấy phù hợp. Trong khi hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng - loại thiết bị bốc hơi hiện đại chưa từng có ở nước ta được mua từ Nhật bản. Đây chính là hệ thiết bị chủ chốt tạo ra sự khác biệt và rất phù hợp cho sản xuất nhựa dầu gia vị. Chúng tôi đã tổ chức các đoàn đi khảo sát thiết bị tại Trung quốc và Nhật bản. Từ thực tế khảo sát cho thấy:

- Hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng của Nhật bản tuy rất hiện đại nhưng quá đắt tiền (hơn 1 tỷ VNĐ), công suất quá nhỏ không phù hợp cho dây chuyền sản xuất thực nghiệm (công suất 500kg nguyên liệu/ngày).
- Trình độ thiết kế và chế tạo thiết bị cho công nghiệp thực phẩm và dược phẩm của Trung quốc (nhất là tại khu công nghiệp Thượng hải) rất nhanh và đạt trình độ cao, trong khi giá thành có thể chấp nhận được. Chúng tôi đã tham quan nhiều hệ thống thiết bị trích ly và hệ thiết bị bốc hơi bản mỏng cho sản xuất dược liệu từ thực vật. Các đặc tính kỹ thuật của các hệ thiết bị này phù hợp cho sản xuất nhựa dầu gia vị, đồng thời trùng với ý định thiết kế và xây dựng dây chuyền thiết bị của chúng tôi.

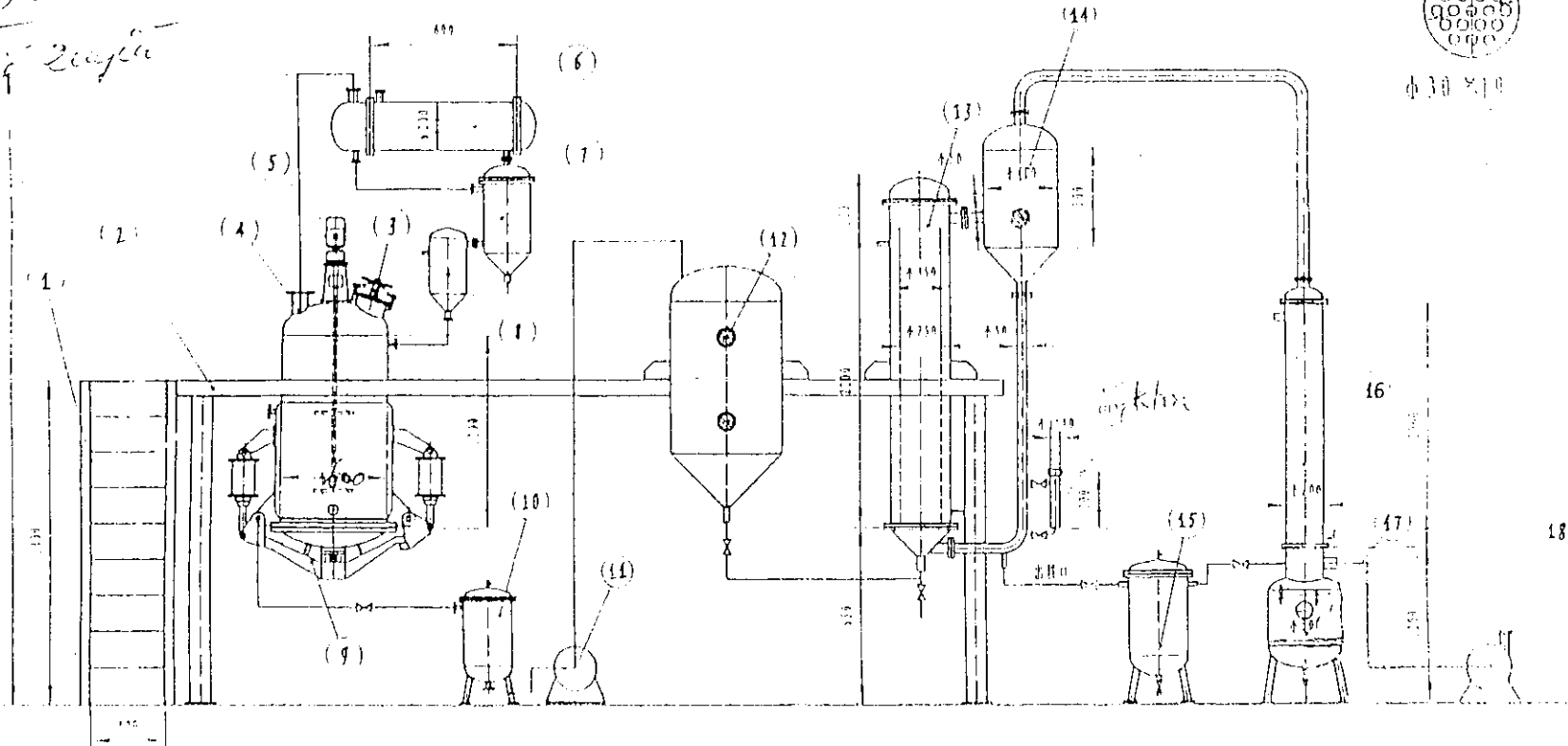
Vì vậy chúng tôi đã đề xuất và được Bộ KH & CN chấp thuận cho mua cả hai hệ thống thiết bị trích ly và hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng của Trung quốc. Chúng tôi đã kết hợp với phía đối tác Trung quốc thiết kế hai hệ thiết bị này trong cùng một hệ thống khép kín, hạn chế đến mức tối đa tổn thất dung môi và dịch trích ly. Về hệ thiết bị trích ly được cải tiến lắp thêm bộ khuấy trộn nguyên liệu và bộ phận lưu thông và đảo trộn dung môi cho thật phù hợp với việc trích ly nhựa dầu gừng, ớt và tỏi. Màng lưới lọc dịch ở đáy thiết bị cũng được thay đổi với mắt lưới nhỏ hơn... Hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng được thiết kế cho bốc hơi nước đã được thiết kế lại cho phù hợp với

bốc hơi các dung môi có nhiệt độ sôi thấp, đồng thời phù hợp với công suất hệ thiết bị trích ly cũng như phù hợp với sản phẩm nhựa dầu có độ nhớt rất cao. Sau hơn sáu tháng trao đổi, thiết kế và gia công chế tạo hệ thống thiết bị trích ly và bốc hơi màng mỏng khép kín, độc đáo, hiện đại và phù hợp cho chiết tách nhựa dầu gia vị đã được hoàn thành và được lắp đặt, chạy thử tại Xưởng sản xuất thực nghiệm Hương liệu và PGTP, Viện Công nghiệp thực phẩm (sơ đồ hệ thống thiết bị được thể hiện ở trang bên và ảnh chụp hệ thiết bị ở phần phụ lục). Điều cần nhấn mạnh là việc tham gia thiết kế và mua thiết bị của Trung quốc đã giúp chúng tôi có số tiền dư ra hơn 400 triệu đồng để mua thêm thiết bị cô quay chân không Buchi R220 của Thụy sỹ, phục vụ cho việc tinh chế nhựa dầu (số tiền dự kiến ban đầu cho hệ thống thiết bị là 1.200 triệu đồng, nhưng thực mua chỉ gần 800 triệu đồng).

Thiết bị sấy, lò hơi và các thiết bị phụ trợ khác cũng được thiết kế lại hoặc mua mới theo nguồn vốn tự có để hoàn chỉnh được dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị 500kg nguyên liệu/ngày.

Chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng trên dây chuyền thiết bị này. Kết quả thu được rất khả quan, đặc biệt hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng đã phát huy hiệu quả cao. Quá trình thao tác đỡ nặng nhọc và dễ dàng hơn. Hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu được tăng lên đáng kể. Đặc biệt hiệu suất thu hồi dung môi trích ly được tăng lên gấp rưỡi. Thời gian trích ly được rút ngắn hơn, chi phí cho sản xuất giảm xuống khá nhiều.

Thiết kế
 Bình cất 2 cấp



7
 30 x 10
 4750

SƠ ĐỒ DÂY CHUYỀN THIẾT BỊ SẢN XUẤT NHỰA DẦU GIA VỊ CÔNG SUẤT 500 KG NGUYÊN LIỆU/NGÀY

Hệ thống có kích thước: 7,5 x 2,2 m; Dung tích làm việc của TB trích ly: 300L; Năng suất của TB bốc hơi: 150 L/h

- 1. Cầu thang 2. Sàn thao tác 3. Cửa cho Nliệu 4. Cửa hơi ra 5. Bộ phận khuấy trộn 6. TB ngưng tụ 7. TB làm lạnh
- 8. TB phân ly 9. Bộ phận tháo Nliệu 10. TB lọc 11. Bơm dịch chiết 12. Thùng chứa trung gian 13. TB bốc hơi bản mỏng
- 14. TB phân ly lỏng-hơi 15. Thùng chứa dịch cô đặc 16. TB ngưng tụ 17. Nơi chứa DMTH 18 Bơm chân không vòng nước

3.12. TÍNH TOÁN GIÁ THÀNH SẢN PHẨM NHỰA DẦU

Từ thực tế sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị chúng tôi có thể tính toán sơ bộ giá thành các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi (đơn giá nguyên vật liệu, hoá chất... được tính vào thời điểm tháng 9/2004 khi chúng tôi xây dựng Dự án thực nghiệm).

3.12.1. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu gừng

Bảng 3.87. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu gừng

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu gừng tươi	Kg	7.550	8.000	60.400.000
2	Cồn etylic 95%	lít	3.330	10.000	33.300.000
3	Etyl axetat	lít	400	50.000	20.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.200.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	5.000.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.500.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	300.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	600.000
10	Chi khác	-	-	-	200.000
Tổng cộng					122.700.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					1.227.000

Giá bán 1kg nhựa dầu gừng (theo Hợp đồng đã ký với B.V. Pharma/Vimerdimex II Tp HCM) là 1.400.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 173.000đ.

3.12.2. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu tỏi

Bảng 3.88. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu tỏi (PP2)

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu tỏi tươi	Kg	11.000	9.000	99.000.000
2	Cồn etylic 95%	lít	9.050	10.000	90.500.000
3	Etyl axetat	lít	600	50.000	30.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.300.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	5.500.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.600.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	300.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	600.000
10	Chi khác	-	-	-	250.000
Tổng cộng					230.750.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					2.307.500

Giá bán 1kg nhựa dầu tỏi có thể bán trên thị trường là 2.550.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 242.500đ.

3.12.2. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu ớt

Bảng 3.89. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu ớt

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu ớt tươi	Kg	5.200	8.000	41.600.000
2	Cồn etylic 95%	lít	4.500	10.000	45.000.000
3	Etyl axetat	lít	600	50.000	30.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.400.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	6.500.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.500.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	350.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	700.000
10	Chi khác	-	-	-	300.000
Tổng cộng					127.550.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					1.275.500

Giá bán 1kg nhựa dầu tỏi có thể bán trên thị trường là 1.500.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 224.500đ.

PHẦN IV. KẾT LUẬN

Sau toàn bộ quá trình thực hiện các nội dung của Đề tài, chúng tôi có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Sau khi đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng, ớt, tỏi đã lựa chọn được loại nguyên liệu thích hợp cho sản xuất nhựa dầu:

- Nguyên liệu gừng: gừng gié Hưng Yên với hàm lượng nhựa dầu là 10,61%.
- Nguyên liệu ớt: ớt chỉ thiên với hàm lượng nhựa dầu là 6,80%
- Nguyên liệu tỏi: tỏi Hải Dương với hàm lượng nhựa dầu là 1,43%.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng xác định được phương pháp bảo quản phù hợp cho mỗi loại nguyên liệu.

2. Đã kiểm tra và đánh giá chất lượng các loại dung môi sử dụng trong quá trình trích ly, tinh chế sản phẩm để phù hợp với việc nghiên cứu và sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã xác định được các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi thích hợp.

3. Đã đưa ra được quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng với chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.1). Với quy trình này có thể được nhựa dầu có chất lượng gần tương đương với nhựa dầu gừng ngoại nhập, với hiệu suất thu nhận đạt 96% so với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu.

4. Đã nghiên cứu và đưa ra được quy trình công nghệ sản xuất nhựa dầu tỏi dùng cho dược phẩm và thực phẩm:

- Công nghệ sản xuất nhựa dầu tỏi dùng cho dược phẩm (với hàm lượng allixin cao hơn) từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng en zym thủy phân với chế độ thủy phân thích hợp (sơ đồ 3.2). Hiệu suất thu nhận nhựa dầu đạt 92,3%, với hàm lượng allixin 0,43%.
- Công nghệ sản xuất nhựa dầu tỏi dùng cho thực phẩm với các chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.3). Bằng quy trình này có thể được nhựa dầu có chất lượng tốt, với hiệu suất thu nhận đạt 93%.

5. Xây dựng được quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu ớt với chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.4). Từ quy trình này có thể được nhựa dầu có chất lượng gần tương đương với nhựa dầu gừng ngoại nhập, với hiệu suất thu nhận đạt 97% so với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu.

6. Về tinh chế sản phẩm, chúng tôi đã nghiên cứu và lựa chọn được các phương pháp tinh chế phù hợp cho từng sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi. Các phương pháp tinh chế nhựa dầu là một trong những tính mới của Đề tài này. Nhờ đó chất lượng của các sản

phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi đã được nâng cao rõ rệt, đáp ứng được yêu cầu sản xuất trong nước và tiến tới có thể xuất khẩu.

7. Đã tiến hành phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi và thử nghiệm các biện pháp xử lý bã sau trích ly, từ đó đưa ra hướng xử lý thích hợp đối với bã gừng, ớt, tỏi như sau:

- Bã gừng và bã ớt được sử dụng cho việc nuôi trồng nấm ăn.
- Bã tỏi sử dụng làm thức ăn chăn nuôi.
- Bã ớt có thể phân giải làm phân bón hữu cơ.

8. Trên cơ sở quy trình công nghệ sản xuất nhựa dầu gừng, ớt, tỏi đã được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm trên dây chuyền thiết bị nhỏ công suất khoảng 200kg nguyên liệu/ngày. Sản phẩm thử nghiệm trên dây chuyền này có chất lượng tương đối tốt. Tổng lượng nhựa dầu thu được sau quá trình sản xuất thử nghiệm là: 25kg nhựa dầu gừng; 12,5kg nhựa dầu tỏi; 12kg nhựa dầu ớt. Các sản phẩm nhựa dầu này được sử dụng để phối hương tạo các sản phẩm hương liệu.

9. Đã nghiên cứu phối hương, tạo ra được 80 kg các loại hương liệu thích hợp cho các sản phẩm bánh kẹo, gia vị (gia vị ăn liền, thịt cá) và dược phẩm. Các hương liệu này đã được thử nghiệm tại một số cơ sở sản xuất thực phẩm và dược phẩm trong nước. Nhìn chung, các loại hương liệu này được đánh giá cao về chất lượng sản phẩm. Đến nay, chúng tôi đã ký được Hợp đồng nguyên tắc (10 tấn nhựa dầu gia vị) và Hợp đồng cung cấp hương liệu gừng cho Pharma/Vimerdimex II (Tp HCM) với trị giá 308 triệu VNĐ.

10. Chúng tôi đã tiến hành phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và thực nghiệm. Kết quả phân tích cho thấy các sản phẩm nhựa dầu có chất lượng cao, đạt các yêu cầu về chất lượng đã đăng ký.

11. Đã xây dựng được dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị quy mô 500kg nguyên liệu/ngày bằng việc tham gia thiết kế và mua sắm mới các thiết bị chính, quan trọng và cải tiến các thiết bị phụ trợ khác. Nhờ vậy đã tạo ra một dây chuyền thiết bị khá đồng bộ, tương đối hiện đại, phù hợp với sản xuất nhựa dầu gia vị cho hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao. Chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng trên dây chuyền thiết bị này. Kết quả thu được rất tốt, đặc biệt hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng đã phát huy hiệu quả cao.

12. Đã sơ bộ tính toán được giá thành của các sản phẩm nhựa dầu và cả 3 sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi đều có thể sản xuất có lãi và được thị trường chấp nhận.

Tóm lại, chúng tôi đã hoàn thành tốt các nhiệm vụ của Đề tài đặt ra ban đầu. Nhờ những kết quả mà Đề tài đạt được chúng tôi đã được Bộ Khoa học và Công nghệ phê duyệt Dự án sản xuất thực nghiệm nhằm hoàn thiện và phát huy các kết quả của Đề tài để tạo ra các sản phẩm nhựa dầu gia vị đặc sản Việt nam, đáp ứng tốt các nhu cầu sản xuất trong nước và tiến tới xuất khẩu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. GS. Đường Hồng Dật; *Sổ tay người trồng rau*; NXB Hà Nội.
2. Đỗ Tất Lợi; *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*; NXB Y học, 1999.
3. Lưu Hoàng Ngọc; *Nghiên cứu chiết tách nhựa dầu gừng bằng phương pháp CO₂ siêu tới hạn*; Báo cáo kết quả đề tài R-D cấp Bộ Công nghiệp, Hà Nội, 2004 .
4. Mai Văn Quyền và các tác giả ; *Những cây rau gia vị ở Việt Nam*, NXB Nông nghiệp Hà Nội, 13 – 17, 2000.
5. Nguyễn Thanh Quỳnh; *Kỹ thuật trồng tỏi*, 1995.
6. Đào Duy Tấn; *Thuốc nam, thuốc bắc và các phương pháp chữa bệnh*; NXB Khoa học Kỹ thuật, Vol. 5, 2001.
7. Nguyễn Thị Thắm, Phan Thị Sửu, Đinh Hương Lan; *Nghiên cứu chiết tách tinh dầu và nhựa dầu gừng sử dụng cho Công nghiệp Thực phẩm*; Đề tài cấp Bộ 1986.
8. Hà Văn Thuyết; *Ảnh hưởng của một số biện pháp xử lý nguyên liệu đến hiệu suất chưng cất tinh dầu Tỏi*; Tạp chí Nông nghiệp và Công nghiệp Thực phẩm, Tập 2, 89 – 90, 1997.
9. Phạm Thanh Trang, Nguyễn Minh Đức, Vũ Khánh; *Tách chiết và xác định cấu trúc Alixin*; Tạp chí Dược liệu, Tập 4, số 3, 80- 83, 1999.
10. Nguyễn Thị Minh Tú ; *Góp phần nghiên cứu tách tinh dầu từ củ gừng*, Luận án Thạc sỹ KHKT - ĐH Bách khoa Hà nội, 1997.
11. Lê Ngọc Tú; *Hoá sinh công nghiệp*; NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội, 1998.
12. Nguyễn Năng Vinh , *Kỹ thuật khai thác tinh dầu*, NXB Nông nghiệp, 1976.
13. Lân Hoàng Văn Vinh; *Cây thuốc, vị thuốc Đông y*; NXB Hà Nội.
14. Phùng Bạch Yến, Bùi Quang Thuật; *Nghiên cứu sản xuất paste ớt, paste tỏi và dịch tỏi phục vụ cho xuất khẩu*.
15. Cục khuyến nông và khuyến lâm; *Trồng cây nông nghiệp, dược liệu và đặc sản dưới tán rừng*, NXB Nông nghiệp, Hà Nội, 2001.
16. Số liệu do Sở Nông nghiệp tỉnh Lạng Sơn cung cấp
17. Số liệu do Trung tâm dược liệu II – tp. Hồ Chí Minh cung cấp
18. A.L.Kurian and A.N.Starks, *HPLC Analysis of Capsaicinoids extracted from whole orange Haaner Chili peppers*, J. of Food Science, Vol.67, No.3, 956 – 972, 2002.
19. A.R.Monteiro, M. Angela, A. Meireles; *Ginger Essential oil and oleoresin extraction with pressurized CO₂: an evaluation of pretreatment and process variables in oil composition*; Nice, 2, 515 – 520, 1998.
20. Abdel-wahhab M. A.; Aly S. E.; *Antioxidants and radical scavenging properties of vegetable extracts in rats fed aflatoxin - contaminated diet*; Journal of Agricultural and Food chemistry, 51(8), 2409 – 2414, 2003.
21. Adisorn swetwathana; Leutz U.; Napha Lotong; Fischer A.; *Controlling the growth of Salmonella anatum in nham. Effect of meat starter cultures, nitrated, nitrite and garlic*; Fleischwirtschaft, 79(9), 124 – 128, 1999.
22. Ahmed, J.; Pawan preet; Shivhare, U.S. ; *Physico – chemical and storage characteristics of garlic paste*; Journal of Food processing and preservation, 25(1), 15 – 23, 2001.

23. Ahouannou, C.; Jannot, Y.; Lip, B.; Lallemand; *Characterisation and modelisation of drying of three tropical products: cassava, ginger and okros*; Sciences des Aliments 20 (4/5) 431-432, **2000**.
24. Alexander J. Macleod; Nirmala M. Rieris; *Volatile aroma constituents of srilankan ginger*, Phytochemistry, Vol. 23, No, 353-359, **1984**.
25. Amaya Guerra – C.A; Serna Saldivar, et al; *Evaluation of different solvent systems for the extraction and fractionation of oleoresin from Guajillo peppers*; Arch. Lationam. Nutr., **1987**, 35.
26. Ambrogi A., Cardarelli D.A., Eggers R.; *Fractional extraction of paprika using Supercritical CO₂ and online determination of carotenoids*; Journal of Food science, 67(9), 3236 – 3241, **2002**.
27. Andrew P. Jarvis; E. David Morgan; *Isolation of plant products by supercritical fluid extraction*; Phytochemical analysis, 8, 217 – 222, **1997**.
28. Badalyan, Alexander G. et al; *Extraction of Australian Ginger Root with Carbon Dioxide and Ethanol entrainer*; Food and Feed Chemistry, 17, Australia, 319-324, **1998**.
29. Balakrishnan K.V. et al.; *Studies on the recovery of pungency – fice colour matter from Indian capsicum extracts*; Acta alimentaria, **1997**, 26, 9-21.
30. Barrett, D.M; Garia, E; Alviar-Agnew, M.; *Residual pectinesterase activity in dehydrated onion and garlic products*; Journal of Food Processing and Preservation, 26, 11-26, **2002**.
31. Bartley, J. P. ; Jacobs, A.L.; *Effects of drying on flavour compounds in Australian grown ginger (Zingiber officinale)*; Journal of the science of Food and Agricultura, 80(2), 209-215, **2000**.
32. Belitz Grosh; *Food Chemistry*, Second edition, Springer – Verlag Berlin Heidenberg, 905-913, **1999**.
33. Bhupesh C.Roy, Motonobu Goto ; *Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiment and modeling*; Ind. Eng. Chem. Res., 35, 607-612, **1996**.
34. Bhurinder Singh; Falahee M. B.; Adams M. R.; *Synergistic inhibition of Listeria monocytogenes by nisin and garlic extract*; Food microbiology, 18(2), 133 – 139, **2001**.
35. Biacs P.A.; *Supercritical CO₂ and subcritical propane extraction of pungent paprika and quantification of carotenoids, tocopherols and capsaicinoids*; Journal of Agricultural and Food chemistry, 49(6), 2761 – 2766, **2001**.
36. CAMAG, Applicationsnote F-06, *HPLC Identification of Garlic*.
37. Canizares P.; Gracia I.; Gomer L. A; Martin de Agrila C.; Rafael L.; Garcia A.; *Optimization of Allium sativum solvent extraction for the inhibition of invitro growth of Helicobacter pylori*; Biotechnology progress, 18(6), 1227 – 1232, **2002**.
38. Careaga M. Fernandez E., Dorantes L. Mota L., Jaramillo M.E., Hernanadez Sanchez H.; *Antibacterial activity of Capsicum extract against Salmonella Typhimurium and Pseudomonas aeruginose inoculated in raw beef meat*; International Journal of Food microbiology, 83(3), 331 – 335, **2003**.
39. Cao Limin; Zhang Jin, Chen Mingxia; *Effects of preparing condition on autioxidant activity of ginger extractives*; Food industry No 4, 36- 38, **2001**.
40. Chae – Kyung Ahn; Yuong – Chul Lee; Cho – Ae Yeom; *Antioxidant and mixture effects of curry spices extracts obtained by solvent extraction*; Korean Journal of Food Scienccn and Technology, 32 (3), 491 – 499, **2000**.

41. Chen, C.C. et al; *Chromatographic analyses of Gingerol compound in ginger extracted by liquid carbon dioxide*; J. Chromatogr., 360-363, **1986**.
42. Chu Chin Chen; May Chien Kuo , Chung May Wu, Chi Tang Ho; *Pungent Compounds of ginger (Zingiber officinale Roscoe) extracted by liquid carbon dioxide*; Jurnal Agricul Food Chemistry 34, 477-480, **1986**.
43. D.A. Balladin, O. Headley; *Extraction and evaluation of the main pungent principles of solar dried West Indian ginger rhizome*; Renewable Energy, Vol. 12(No.2)1, 125-130, **1997**.
44. D.W. Connel; *The Chemistry of the essential oil and oleoresin ginger*; The Flavour Industry., 677-693, **1970**.
45. Das, P.; Sarma, S.K; *Drying of ginger using solar cabinet dryer* ; Journal of ginger using and technology, India 38 (6), 619-621, **2001**.
46. Derhoter B., Blonder R.; *Isolation of extracellular Mn-dependent enzyme mineralizing from the white – rot fungus Trametes versicolor*; FEMS microbiol Lett, 22, 109 – 117, **1993**.
47. Deog-Sun Kang, Seong-weon Jeong, Joong- Ho kwon; *Extraction characteristics and browning inhibitory effect of Fresh galic by microwave-assisted extraction*; Korean Journal of Food science and Technology, 32(2), 291-297, **2000**.
48. Dictionary of Natural Products on CD-ROM, Version 10:2, 1982-2002 Chapman &Hall/CRC.
49. Dong Jin Choi; Suk Hee Lee; Chang Bae Kim; Jae Tak yoon; Sung Kuk Choi; *Effects of CA and MA storage on the quality of galic (Allium staviium)*; Journal of the Korean society for Horticultural science, 43(6), 703-706, **2002**.
50. Eggert C., Temp U., Dean JFD., Eriksson K. EL; *A fungal metabolite mediates degradation of non – phenolic lignin structures, and synthetic lignin by laccase*; FEBS Lett, 391:144-8, **1995**.
51. Estrada B., Bernal M.A. Diaz J., Pomar F.; *Capsaicinoids in vegetative organs of capsicum annuum L. in relation to fruiting*; Journal of Agriculral and Food chemistry, 50(5), 1188 – 1191, **2002**.
52. Flavor and Fragrance; *Featuring and fragrance*; A-Alories, 1997.
53. Fleischauer, A. T.; Poole, C.; Arab, L.; *Garlic consumption and cancer prevention: meta-analyses of colorectal and stomach cancers*; American journal of clinical nutrition, 72(4), 1047 – 1052, **2000**.
54. Garcia – Gomer, L.J.; Sanchez. Muriz, F.J.; *Review: Cardiovascular effect of garlic (Allium sativum)*; Archivos Latino americanos de Nutricion, 50 (3), 219 – 229, **2000**.
55. *Gingeroil*; Perfumer & Flavorist , Vol.20, March/ april **1995**, 54-56.
56. Global Commercial Services for the Spice Industry (**2001**), *Dried Ginger Prices fall drastically in India*, www.Spices.Com/spiceonline/news/NewsReports/2001118297.aso?newsid=31.
57. Gouzalet Aguilar G. A., Crus R., Baez R., Wang C.Y.; *Storage quality of bell peppers pretreated with hot water and polyethylene packaging*; Journal of Food quality, 22(3), 287 – 299, **1999**.
58. Guenther , *The Essential oils*, volume V, New Jersey – New York, 106-120, **1965**.

59. Han Y., Floros J.D., Linton R.H., Nielsen S.S., Nelson P.E.; *Response surface modeling for the inactivation of Escherichia Coli O 157 : H 7 on green peppers (Capsicum annuum) by ozone gas treatment*; Journal of Food Science, 67(3), 1188 – 1193, **2002**.
60. Heinrich P. Kock, Larry Dlawson, Trần Tất Thắng (dịch); *Tỏi khoa học và tác dụng chữa bệnh*, NXB Y học, **2000**.
61. Hofrichter M., Scheibner K., Bublitz F., Schneega B. I.; *Depolymerization of Straw lignin by manganese peroxidase from Nematoloma frowardii is accompanied by release of carbon dioxide*; Holz-forschung; 52 : 161–6, **1999**.
62. Horticulture Australia/capsicum industry statistics.
63. [http:// www.nutritiondata.com/facts-001-02s005a.html](http://www.nutritiondata.com/facts-001-02s005a.html); Nutrition Facts and Food composition Analysis for spices, galic powder.
64. [http://www. poole-associates.com/chili.htm](http://www.poole-associates.com/chili.htm)
65. [http://www.chilipepper institute.org/pungency.htm](http://www.chilipepperinstitute.org/pungency.htm)
66. <http://www.chili-pepper-plants.com/index.php.3>
67. <http://www.fao.org/docrep/003/x6877e/x6877e12.htm>
68. <http://www.fiery - foods.com/dave/capsaicin.asp>
69. <http://www.htm.com/document/spices.html>; Antimicrobial effects of spices and herbs.
70. <http://www.zare.com/francais/cap-stum/tech-info/capsicum fr.htm>.
71. Huang Qiquiang, Huchengyi, Zhang Yanxiong; *Supercritical CO₂ extraction process of capsaicine compounds*; patent No. CN 1267666.
72. Hyang – Eun Sohn; Ji – Young Lee; Dong – Chun Kim; Woo – Ik Hwang.; *Enhancement of anticancer activity by combination of garlic (Allium Sativum) extract and Vitamin C*; Journal of the Korean Society of Food science and Nutrition 30 (2) 372 – 376 , **2001**.
73. Hyung-Kweon Yun, Kwang Yong Kim, Young-Cheol Kin, Tae Cheol Seo; *Changes of color and fruit component by temperature treatment after harvest of unripened fruit in hot pepper*; Journal of the Korean society for Horticultural science, 43(3), 289–292, **2002**.
74. I.Arnault, J.P. Christides, N.Mandon, T. Haffner, R. Kahane, J. Auger; *High-performance ion-pair chromatography method for simultaneous analysis of alliin, deoxyalliin, allicin and dipeptide precursors in garlic products using multiple mass spectrometry and UV detection*; Journal of Chromatography A, 991, 69-75, **2003**.
75. Ian Smallwood; *Solvent Recovery Handbook*, Mc Gaw – Hill, Inc, **1993**.
76. Ide, N; Lau, B. H. S; Ryu, K; Matsuura, H; ITakura, Y.; *Antioxidant effect of fructosyl arginine, a Mailard reaction product in aged garlic extract*; Journal of Nutritional Biochemistry, 10(6), 372 - 376.
77. Internet.*Specifications garlic oleoresin*.
78. J.Auger, W. Yang, I. Arnault, F. Pannier, M. Potin-Gautier; *High-performance liquid chromatographic-inductively coupled plasma mass spectrometric evidence for Se-“alliins” in garlic and onion grown in Se-rich soil*; Journal of Chromatography A, 1032 (**2004**) 103-107.
79. Jarret R.L., Perkin B., Fan J., Prince A.,Gunthrie K., Skoczinski B.; *Using EIA to screen capsicum spp. germplasm for capsaicinoid content*; Journal of Food composition and analysis, 16(2), 189 – 194, **2003**.

80. Jasim Ahmed, Shivhare U.S., Debnath S.; *Colour degradation and rheology of green chilli puree during thermal processing*; International Journal of Food science & technology, 37(1), 57 – 63, **2002**.
81. Jeong Hee Choi, Ro Na Bae, Il Gin Mok; *Effects of storage temperature and film packaging on the storability of fresh red pepper (capsicum annuum L.)*; Journal of the Korean society for Horticultural science, 43(3), 293 – 296, **2002**.
82. Jin-Sook Cho; Dong-Hee Kim; Woo-Jung kim; *Effects of salts, pH, acidulants and cacbohydrolase on extraction yield and color change of galic*; Korean Journal of Food science and Technology 31(5) 1211-1215, **1999**.
83. Joan Han, Larry Lawson, Grace Han, and Peter Han; *A Spectrophotometric method for Quantitative Determination of Allicin and Total Garlic Thiosulfinates.*; Received August 12 , **1994**.
84. Jocelyn G. Millar; *Rapid and Simple Isolation of Zingiberene from Ginger Essential oil*; Journal of the Natural products, 61, 1025 – 1026, **1998**.
85. John P Bartley, Philomena Foley; *Supercritical Fluid extraction of Australian – Grown Ginger*; J . Sci. Food Agric., 66, 365-371, **1996**.
86. John P Bartley; *A new method for the determination of pungent compound in ginger (Zingiber officinale)*; J. Sci. Food Agric 68,215-222,**1995**.
87. Kancorflavours, Products – Oleoresin and Extracts, Oleoresin@kancor-flavour.com
88. Karasaki Y.; Tsukamoto S.; Mizusaki K.; Sugiura T., Gotoh, S.; *A garlic lectin exerted an antitumor activity and induced apoptosis in human tumor cells*; Food Research international, 34(1), 7 – 13, **2001**.
89. Kawal Jit Singh, A.S Bawa, Jasim Ahmed; *Dehydration of Ginger Slices*, Journal of Scientific & Industrial Research, vol. 60, India, 510-512, **2001**.
90. King's American dispensatory, **1998**.
91. Kirk T.K; *Lignin biodegradation: importance and historical research perspective*; Recent Advances in lignin Biodegradation research; pp. I-II.Tokyo: Uni Publishers Co. Ltd, **1983**.
92. Kirk T.K, Cullen D.; *Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white rot fungi*; Enviromentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry, pp. 273 – 307. NewYork, **1998**.
93. Kirk T.K, Farrell R.L; *Enzymatic “combustion”: the microbial degradation of lignin*; Annu Rev microbiol, 41: 465 – 505, **1995**.
94. Kittisak Likhitwitaywid, Cyndi K. Angerhofl, GeoffreyA.Cordell, JohnM.Pezzutto B. and VlietinckA.J.; Journal of Natural Products, Vol. 56, No. 1, 30 – 38, **1993**.
95. Klieber A., Bagnato A.; *Colour stability of paprika and chilli powder*; Food Australia, 51(12), 592 – 596, **1999**.
96. Kurian A.L., Starks A.N.; *HPLC analysis of capsaicinoids extracted from whole organe habanero chili peppers*; Journal of Food science, 67(3), 956 – 962, **2002**.
97. Kuritas., Kitagawa, E., Chang-Hwa Kim, Monose J., Iwahashi H.; *Studies on the antimicrobialmechanisms of capsaicin using yeast DNA microarray*; Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 66 (3), 532-536, **2002**.
98. Kyung K. H.; Kim M. H; Park M. S; Kim Y. S; *Alliinase - independent inhibition of Staphylococcus aureus B 33 by heated garlic*; Journal of Food Science, 67(2), 780 - 785.

99. Leal, P. F.; Braga, M. E. M.; Sato, D. N.; Carvalho, J. E; Marques, M. O. M.; Meireles, M. A. A.; *Functional properties of spice extracts obtained via supercritical fluid extraction*; Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51 (9),2520- 2525, **2003**.
100. Liu L.; Wang, H. J.; Du, H. F.; *A study on shelf life extension for rabbit jerk, with garlic*; Meat Research, Nº1, 45 – 46, **2000**.
101. M. M. Sree Kumar ; C. Arumughan; *Technology of Fresh ginger processing for ginger oil & oleoresin*; Email : mmsree 2000 @ yahoo. com
102. M. Spiro; M. Kandiah, W, Price; *Extraction of ginger zhirome: kinetic studies with dichloromethane, ethanol, 2-propanol and an acetone-water mixture*; International Journal of Food Science and Technology, 25, 157 – 167, **1990**.
103. M. Spiro; M. Kandiah; *Extraction of ginger zhirome: kinetic studies with acetone*; International Journal of Food Science and Technology, 24, 589 – 600, **1989**.
104. M. Thomson, K. K. Al – Sawan, M. A. Alnaqeeb, I. Khan, Connell D W, Jordan R A; *Charateristics of the Enssential Oil of Australian – Grown Ginger*, J.Sci. Food Agric, 22, 93, **1971**.
105. Mamata Mulchopadhyay; *Natural extracts using Supercritical Carbon Dioxide*; CRC Press, 1 – 9, 177 – 200, **2002**.
106. Manirakiza P., Covaci A., Schenpen P.; *Solid-phase extraction and gas chromatography with mass spectrometric determination of capsaicin and some of its analogues from chili peppers (capsicum spp.)*; Journal of AOAC International, 82(6), 1399 – 1405, **1999**.
107. Mart B Springgett, Valerie, Jokie Bakker; *Use of fiber interface direct mass spectrometry for the determination of volatile flavor release from model food systems*, J.agric.food chem., Vol 47,No.3, 1125 – 1131, **1999**.
108. Mendiratta, S. K.; Anjaneyulu, A. S. R.; Lakshmanan, V.; Naveena, B. M.; Bisht, G. S.; *Tenderizing and antioxidant effect of ginger extract on sheep meat*; Journal of Food Science and Technology, India 37 (6) 651 – 655, **2000**.
109. Merck Index, 12.Edition.
110. Merita T.; *Standard method*, sixteenth edition, USA, **1978**.
111. Mestrallet, M.; Perez, G.; Viera, B.; Defilpo, S.; *Lectin from Allium sativum L. purification and pontial characterisation*; Informacion tecnologica, 12(1), 19 – 22, **2001**.
112. Morais H., Rodrigues P., Romos C., Almeida V.; *Effects of blanching and frozen storage on the stability of β -carotene and capsanthin in red pepper (capsicum annum) fruit*; Food science and technology international, 8(1), 55 – 59, **2002**.
113. Myun – Ho Bang, Jung – Choon Song, Sun Lim Kim, Han Sun Hur, Nam in Baek; *Isolation of natural antioxidants from the root of Zingerber officinale R.*; Journal of the Korean society of Agricultural Chemistry and Biotechnology, 44 (3), 202-205, **2001**.
114. Nakazono, Shuzo; *Treatement of guinea pepper with supercritical CO₂*; patent abstracts of Japan No. 61.242559.
115. Nobrega, Lia P. et al.; *Comparision of ginger oleoresin obtained with ethanol and isopropanol with that obtained with pressurized CO₂*; Food and Feed Chemistry, 17(4), Brazil, 408 – 412, **2002**.

116. O'Gara, E. A; Hill, DJ; Maslin, D. J.; *Activities of garlic oil, garlic powder, and their diallyl constituents against Helicobacter pylori*; Applied and Environmental Microbiology, 66 (5), 2269 – 2273, **2000**.
117. Ogawa T.; Nakatani A.; Matsuzaki H.; Isobe S.; Isshiki K.; *Combined effects of hydrostatic pressure, temperature and the addition of allyl isothiocyanate on inactivation of Escherichia Coli*; Journal of Food protection, 63(7), 884 – 888, **2000**.
118. Onyenekwe , P.C.; Hashimoto,S.; *The composition of the essential oil of dried Nigerian ginger (Zingiber officinale Roscoe)*; European Food Research and Technology, 209 (6), 407-410, **1999**.
119. Pelzer,Rudolf; *Thin film evaporator*; United State Patent; <http://patft.uspto.gov/netagi>, **1993**.
120. Pieschnick, Wolf; *Process to prepare polyorganosiloxanes in thin-film evaporator*; United State Patent; <http://patft.uspto.gov/netagi>, **1996**.
121. Plant Genetic Ressource Newslester, **1997**, No.111: 75 – 76.
122. Pyung- Hwa Byun; Woo-Jung Kim; Suk-KwonYoon; *Changes of functional properties of garlic extracts during storage*; Korean Journal of Food Science. and Tech. , 33(3), 301 – 306, **2001**.
123. Raghavan G.S.V.; *Drying characteristics of red chilli*; Drying Technology, 20(10), 1975 - 1987, **2002**.
124. RESTEK, Applicationsnote #59364, *Analysing Nutraceutical Productsby Liquid and Gas Chromatography*.
125. Ro Na Bae, Jeong Hee Choi, Il Gin Mok, Dea Sung Jung; *Effects of perforated PE film packaging and storage temperature on quality of red pepper (capsicum annum)*; Journal of the Korean society for Itorticultural science, 44(1), 49 – 51, **2003**.
126. Roemp Lexicon, *Naturstoff chemie*, Georg Thieme Verlag **1997**
127. Roger M. Smith; Janet M. Robinson; *The essential oil of ginger from Fuji*; Phytochemistry Vol 20, 203-206 , **1981**.
128. Ross Z. M; O' Gara E. A.; Hill D. J; Sleightholme H. V.; Maslin D. J.; *Antimicrobial properties of garlic oil against human anteric bacteria: evaluation of methodologies and comparisions with garlic oil sulfides and garlic powder*; Applied and environmental Microbiology, 67(1), 475 – 480, **2001**.
129. S. Ferary, J. Auger; *What is the true odour of cut Allium? Complementarity of various hyphenated methods: gas Chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography-mass spectrometry with particle beam and atmospheric pressure ionization interfaces in sulphenic acids rearrangement components discrimination*; Journal of Chromatography A, 750 (1996) 63-74.
130. S. S. Handa, M. K. Kaul , *Supplement to cultivation and utilisation of aromatic plants*; Regional Research Laboratory, Jammu –Tawi, India, 383 – 404, **1997**.
131. Sato K. Sakamoto Sasaki S., Goda Y., Yamada T.; *Direct connection of supercritical fluid chromatography as a rapid quantitative method for capsaicinoids in placentas of capsicum*; Journal of Agricultural and Food chemistry, 47(11), 4665 – 4668, **1999**.
132. Shama, G.P; Suresh prasad; Datta, A.K.; *Drying linetics of garlic cloves under convective drying conditions*; Journal of Food science and technology 40(1), 45-51, **2003**.

133. Sharma, G.P; Prasad S.; ***Drying of galic (Allium sativum) cloves by microwave hot air combination***; Journal of Food Engineering, 50 (2), 99-105, 2001.
134. SHIMADZU, LC-MS Application Data Sheet No.028, ***Analysis of Capsaicin in Capsicum annum using LC-MS***, <http://www.nature.com>
135. Shimon, L. J. W.; Rabinkov, A.; Miron, T.; Mirelman, D.; Wilchek, M.; Frolow, F.; ***Alliin lyase (alliinase) from garlic (Allium Sativum): crystallisation and preliminary X-ray characterisation***; Acta crystallographica section D Biological crystallography, D58 (8), 1335 – 1337, **2002**.
136. Smith R.C., Reeves J.C., Dage R.C. and Schnettler R.A.; Biochem. Pharmacol., 36, 1457, **1987**.
137. Spigelski, D.; Jones, P. J.H.; ***Effect of diallyl sulfide and diallyl disulfide, the active principle of garlic, on the aflatoxin B₁ – induced DNA damage in primary rat hepatocytes***; Toxicology letters, 122 (1), 45 – 52, **2001**.
138. ***Structure – Reactivity Relationship in the oxydation of carotenoid pigments on the pepper***; J. Agric. Foodchem; Vol. 49, No. 10, **2001**.
139. Stuart Thomson.; ***Garlic and candidiasis – cause or cure***; <http://www.gaia-research.co.za/garlic.html>
140. Sun, Y. M.; Ockerman, H. W.; Marri Sr.; ***Garlic in chinese sausage***; Journal of Muscle Foods, 11(1), 35 – 43, **2000**.
141. Takacsova, M.; Kristionova, K.; Nguyen Dac Vinh; Dang Minh Nhat; ***Influence of extracts from some herbs and spices on stability of rapeseed oil***; Bulletin Potravinarskeho Vyskumu, 38 (1), 17 – 24, **1999**.
142. Talia Miron, Aharon Rabinkov, David Mirelman, Meir wilchek, Lev weiner; ***The mode of action of alliin: its ready permeability through phospholipid membranes may contribute to its biological activity***; Biochimica et Biophysica Acta 1463 (2000), 20 - 30.
143. Talia Miron, Irina Shin, Guy Freigenblat, Lev Weiner, David Mirelman, Meir Wilchek, and Aharon Rabinkov; ***A spectrotometric assay for alliin, alliinase (alliin lyase) with a chromogenic thiol : reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfates***; Analytical Biochemistry, 307, 76-83, **2002**.
144. Tilia Miron et al.; ***A spectrotometric assay for alliin and alliinase (alliin lyase) activity : reaction of 2-Nitro-5-thiobenzoate with thiosulfates***; Analytical biochemistry 265, 317 – 325, **1998**.
145. Vanden B. and Vlietinck A.J.; ***Method in Plant Biochemistry***, 4, 47 – 68, 1991.
146. Variyar, P. S; Gholap, A. S.; Thomas, P.; ***Estimation of pungency in Fresh ginger: a new fluorimetric assay***; Journal of Food Composition and analysis, 13(3), 219-225, **2000**.
147. William Horwitz, Editor; ***Official methods of analysis of AOAC international***; 17th Edition...
148. Yoshida H; Katsuzaki H; Ohta R; Ishikawa K; Fukuda H; Fujino T; Suzuki A; ***An organosulfur compound isolates from oil-macerated garlic extract and its antimicrobial effect***; Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 63(3), 583 – 590, **1999**.
149. Yoshida H; Katsuzaki H; Ohta R; Ishikawa K; Fukuda H; Fujino T; Suzuki A; ***Antimicrobial activity of the thiosulfates isolated from oil - macerated garlic extract***; Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 63(3), 591 – 594, **1999**.

150. Youn-Moon Park, Jae-Moon Hwang, Hyun-Tae Ha; *Storability of galic bulls as influenced by postharvest clipping treatments and storage temperature*; Journal of the Korean society for Horticultural science, 41(4),315-318, **2002**.
151. Za Leiska- Fiolka, J.; *The influence of galic extract on the oxidation process of edible oils. part II*; Rivista Italian delle sostanze grasse, 79(10), 365-368, **2002**.
152. Zhang, D. Q.; Lu, F. J.; Tai, J.X; *Study on the extraction of ginger oleoresin by supercritical CO₂ technique*; Science and technology of food industry, 22(1), 21-23, **2001**.
153. Zia- Ur – Rehman; Salariya, A. M.; Habib, F.; *Antioxidant activity of ginger extract in sunflower oil*; Journal of the Science of Food and Agriculture, 83 (7), 624- 629, **2003**.
154. H.Richard et JL. Multon. *Les arômes alimentaires*. Collection sciences et techniques Argo - alimentaires. Tech et DOC lavoisies. Paris.**1992**.
155. H.Richard. *Épices et aromates*. Lavoisier. Paris. **1992**.
156. Evgeni Georgiev, Dimitur Dimitrov, Maria Angelakova; *Sổ tay chuyên gia về công nghiệp chất thơm và mỹ phẩm*; NXB Kỹ thuật Sophia,173 – 175, **1989**.

**BÁO CÁO TÓM TẮT
ĐỀ TÀI ĐỘC LẬP CẤP NHÀ NƯỚC**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT NHỰA DẦU GỪNG
VÀ MỘT SỐ GIA VỊ CHỌN LỌC VIỆT NAM (ỚT, TỎI)**

MỞ ĐẦU

Nước ta có khí hậu nhiệt đới gió mùa, điều kiện tự nhiên rất thuận lợi cho việc phát triển các loại thực vật nói chung và cây gia vị nói riêng. Gia vị đóng một vai trò rất quan trọng trong cuộc sống của con người. Gia vị không chỉ có tác dụng cải thiện mùi vị cho các món ăn, làm cho chúng trở nên hấp dẫn hơn, kích thích sự ngon miệng mà còn có nhiều giá trị sử dụng khác trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm.

Gia vị đã được loài người sử dụng từ lâu, nhưng phải đến những năm bảy mươi của thế kỷ 20, các sản phẩm gia vị ở dạng tinh chế mới được sản xuất ở quy mô công nghiệp, việc trao đổi buôn bán các mặt hàng này mới xuất hiện và ngày càng phát triển. Gia vị ở dạng tinh chế vẫn giữ được những tính chất tạo hương vị giống như gia vị ở dạng tươi, nguyên bản nhưng chúng có những ưu điểm vượt trội hơn nguyên liệu gốc như: dễ bảo quản, không bị hao hụt do thối, mốc, vận chuyển gọn nhẹ, sử dụng thuận tiện cho nhiều mục đích. Gia vị ở dạng tinh chế gồm có tinh dầu và nhựa dầu. Tinh dầu bao gồm các chất thơm dễ bay hơi còn nhựa dầu chứa cả chất thơm, chất tạo vị và các chất màu.

Trong thập kỷ chín mươi, nhờ những tiến bộ vượt bậc của công nghệ và thiết bị trích ly, việc sản xuất và tiêu thụ nhựa dầu gia vị trên thế giới không ngừng tăng lên (ước khoảng 11%/năm) [128]. Các sản phẩm nhựa dầu gia vị chủ yếu trên thị trường thế giới là gừng, ớt, tiêu, nghệ, tỏi, rau mùi, thì là...[107]. Nước sản xuất và xuất khẩu nhựa dầu gia vị lớn nhất thế giới là Ấn Độ, tiếp đến là Trung Quốc, Jamaica. Ở Việt Nam, hiện nay gia vị chủ yếu được sử dụng ở dạng thô, chúng ta chưa có các sản phẩm nhựa dầu sản xuất ở quy mô công nghiệp, mặc dù nước ta có nhiều tiềm năng để phát triển công nghiệp sản xuất nhựa dầu gia vị đặc sản. Nhu cầu sử dụng trong nước về nhựa dầu đặc biệt là nhựa dầu gừng ngày một tăng (ước tính hàng chục tấn/năm) nên hàng năm chúng ta phải bỏ nhiều triệu USD để nhập khẩu các sản phẩm này với giá rất cao. Công nghệ và thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị tương đối phức tạp và hiện đại, nhưng không quá khó để chúng ta không thể không vươn tới được. Vấn đề là chúng ta có thực sự quan tâm và đầu tư đúng mức cho việc nghiên cứu và sản xuất nhựa dầu gia vị hay không. Đây quả là một thách thức cho các nhà nghiên cứu và sản xuất nhựa dầu Việt nam.

Xuất phát từ những lý do trên chúng tôi đặt vấn đề “ Nghiên cứu sản xuất nhựa dầu gừng và một số gia vị chọn lọc ở Việt Nam (ớt, tỏi)” với các nội dung nghiên cứu sau:

- Nghiên cứu công nghệ sản xuất nhựa dầu gừng, ớt và tỏi cho hiệu suất thu nhận và chất lượng cao bao gồm đánh giá và lựa chọn nguyên liệu, chế độ xử lý nguyên liệu trước trích ly, lựa chọn dung môi, đánh giá chất lượng và các biện pháp thu hồi dung môi ...
- Nghiên cứu công nghệ tinh chế sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.
- Nghiên cứu công nghệ xử lý bã gừng, ớt, tỏi bằng các biện pháp sinh học.
- Đánh giá chất lượng các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.
- Nghiên cứu phối hương đa dạng hoá các sản phẩm hương liệu gừng, ớt, tỏi, đánh giá chất lượng và thử nghiệm vào sản xuất
- Sản xuất thực nghiệm các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi để hoàn chỉnh các thông số công nghệ và kỹ thuật cho sản xuất nhựa dầu gia vị.
- Xây dựng dây chuyền sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị với qui mô 500 kg nguyên liệu/ngày.

KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NGUYÊN LIỆU

3.1.1. Đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng

3.1.1.1. Xác định một số thành phần chính của nguyên liệu gừng

Để lựa chọn được loại gừng phù hợp cho mục đích thu nhận nhựa dầu chúng tôi tiến hành xác định các thành phần chính của 4 loại gừng phổ biến ở nước ta. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.1.

Bảng 3.1. Hàm lượng các thành phần chính của một số loại gừng

Loại gừng	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng một số thành phần (%CK)				
		Tinh dầu	Nhựa dầu	Tinh bột	Protein	Xenluloza
Gừng gié Lạng Sơn	10,5	2,83	7,65	38,76	3,21	16,10
Gừng gié Hưng Yên	14,0	3,28	10,61	36,15	7,13	13,12
Gừng trâu Cát bà	10,0	1,95	5,87	42,97	7,84	10,86
Gừng sẻ Nam bộ	13,7	3,35	11,03	35,58	7,41	14,67
Gừng Trung Quốc	18,5	2,50	6,03	42,15	8,41	-

3.1.1.2. Xác định thành phần cơ lý và sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần của củ gừng

Chúng tôi tiến hành xác định được hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu trong các phần của củ gừng. Kết quả thí nghiệm được ghi trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Thành phần cơ lý và hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu trong các phần của gừng củ

Nguyên liệu	Thông số	Vỏ	Củ	Lõi	Cả củ
Gừng gié Lạng Sơn	Tỷ lệ theo khối lượng, %	8,6	38,9	52,5	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,07	4,18	2,28	2,83
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,11	11,62	5,94	7,65
Gừng gié Hưng Yên	Tỷ lệ theo khối lượng, %	9,9	39,2	50,9	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,08	4,97	2,57	3,28
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,15	15,89	8,57	10,61
Gừng trâu	Tỷ lệ theo khối lượng, %	7,7	44,2	48,1	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,05	2,38	1,34	1,70
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,08	8,16	4,69	5,87
Gừng sẻ	Tỷ lệ theo khối lượng, %	8,4	41,3	50,3	100,00
	Hàm lượng tinh dầu (%CK)	0,09	5,12	2,44	3,35
	Hàm lượng nhựa dầu (%CK)	0,17	16,34	8,48	11,03

3.1.1.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu theo phương pháp bảo quản

Nguyên liệu sau khi mua về được bảo quản theo 4 phương pháp khác nhau:

- Phương pháp 1 (PP1): gừng tươi rải thành lớp mỏng, để nơi thoáng mát
- Phương pháp 2 (PP2): gừng tươi bảo quản trong cát
- Phương pháp 3 (PP3): gừng phơi khô (đến độ ẩm khoảng 12-15%) bảo quản trong tải đay hoặc bao dứa
- Phương pháp 4 (PP4): gừng phơi và sấy khô (đến độ ẩm khoảng 4 - 5%) bảo quản trong túi nilông hai lớp kín.

Bảng 3.3. Sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu trong nguyên liệu theo các phương pháp bảo quản

Thời gian bảo quản, ngày	Lượng tinh dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %				Lượng nhựa dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %			
	PP 1	PP2	PP3	PP4	PP 1	PP2	PP3	PP4
0	100	100	100	100	100	100	100	100
10	98,6	98,9	99,1	99,3	98,8	99,1	99,3	99,5
20	96,2	97,6	98,0	98,5	96,1	97,9	98,4	98,8
30	91,4	95,5	96,7	97,6	89,3	96,0	97,2	98,0
40	85,8	93,0	95,1	96,5	77,4	93,8	95,9	97,1
50	< 78,0	90,3	93,4	95,2	< 60,0	91,2	94,1	95,8

Qua các kết quả khảo sát chung về nguyên liệu trên, chúng tôi thấy rằng gừng gié Hưng Yên là nguyên liệu phù hợp nhất cho mục đích khai thác nhựa dầu. Vì vậy, trong các thí nghiệm nghiên cứu tiếp theo về chế độ xử lý nguyên liệu, về các yếu tố công nghệ trong trích ly nhựa dầu chúng tôi chỉ tiến hành với nguyên liệu gừng gié Hưng Yên. Nguyên liệu sau khi mua về được bảo quản theo phương pháp 4 (phơi khô và bảo quản trong túi nilông 2 lớp kín).

3.1.2. Đánh giá chất lượng nguyên liệu ớt

3.1.2.1. Xác định thành phần chính của một số loại ớt

Các thành phần chính của 3 loại ớt này được khảo sát và kết quả được thể hiện trong bảng 3.4.

Bảng 3.4. Thành phần chính của một số loại ớt

Nguyên liệu	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng các chất (% theo tổng lượng chất khô)				
		Nhựa dầu	Tổng lượng Capsaicinoid	Tinh bột	Protein	Xenluloza
ớt chỉ thiên	30,0	6,80	0,73	19,57	15,34	44,28
ớt vàng	17,0	6,41	0,67	20,62	17,78	40,16
ớt sừng trâu	12,0	1,98	0,18	20,18	15,82	42,73

3.1.2.2. Sự phân bố nhựa dầu trong quả ốt

Quả ốt bao gồm ba phần chính: cùi, hạt và cuống quả. Hàm lượng nhựa dầu trong các phần của quả ốt thể hiện trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Phân bố nhựa dầu trong các phần của quả ốt

Loại ốt	Thành phần	Tỉ lệ trọng lượng so với quả, %	Độ ẩm, %	Hàm lượng nhựa dầu (% so với chất khô)
Ốt chỉ thiên	Cùi	62,9	80,7	8,84
	Hạt	26,3	39,5	1,91
	Cuống	10,8	72,5	vết
	Cả quả	100	70,3	6,08
Ốt vàng	Cùi	79,9	88,8	7,63
	Hạt	12,6	52,4	2,47
	Cuống	7,5	85,7	vết
	Cả quả	100	83,4	5,93

3.1.2.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng nhựa dầu ốt trong thời gian bảo quản nguyên liệu

Qua khảo sát chúng tôi nhận thấy ốt tươi nếu để trong điều kiện bình thường sẽ bị thối hỏng rất nhanh (khoảng 10 ngày). Vì vậy, để bảo quản được lâu ốt cần được phơi hoặc sấy khô đến độ ẩm 5-10%, sau đó bảo quản trong túi nilông để nơi khô thoáng. Kết quả thí nghiệm cho thấy bảo quản theo phương pháp này chất lượng ốt không giảm nhiều trong thời gian 60 ngày do trong nguyên liệu ốt chứa rất ít tinh dầu, vì vậy hàm lượng nhựa dầu giảm không đáng kể.

Tóm lại, qua phân phân tích đánh giá chất lượng nguyên liệu ốt, chúng tôi lựa chọn loại ốt chỉ thiên là nguyên liệu thích hợp nhất cho việc sản xuất nhựa dầu ốt. Nguyên liệu ốt sau khi thu hoạch được loại bỏ cuống và bảo quản ở dạng sấy khô đến độ ẩm 5-10%.

3.1.3. Đánh giá chất lượng nguyên liệu tỏi

3.1.3.1. Xác định thành phần chính của nguyên liệu tỏi

Hiện nay, vùng trồng tỏi lớn nhất ở Việt Nam là Hải Dương và Bắc Ninh. Chất lượng tỏi ở 2 địa phương này cũng có sự khác biệt. Để lựa chọn loại tỏi phù hợp với mục đích thu nhận nhựa dầu, cần tiến hành xác định thành phần chính của 2 loại tỏi trên. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Thành phần hoá học chính của một số loại tỏi

Nguồn gốc tỏi	Hàm lượng chất khô (%)	Hàm lượng các chất (% theo tổng lượng chất khô)				
		Tinh dầu	Nhựa dầu	Tinh bột	Protein	Xenuloza
Hải Dương	34,0	0,64	1,43	45,33	13,64	9,50
Bắc Ninh	35,0	0,52	1,29	44,87	13,76	9,65

3.1.3.2. Sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong củ tỏi

Tiếp theo, chúng tôi nghiên cứu sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần của củ tỏi nhằm định hướng cho việc xử lý nguyên liệu trước khi trích ly cũng như cho quá trình trích ly. Kết quả thể hiện ở bảng 3.7.

Bảng 3.7. Sự phân bố tinh dầu, nhựa dầu trong các thành phần củ tỏi

Nguyên liệu	Thành phần	Tỉ lệ trọng lượng so với củ, %	Hàm lượng tinh dầu(%CK)	Hàm lượng nhựa dầu(%CK)
Tỏi Hải Dương	Tép tỏi	89,45	0,65	1,46
	Vỏ lụa	2,49	0,14	0,26
	Vỏ ngoài	5,75	Vết	Vết
	Lõi	2,31	Vết	Vết
	Củ củ	100	0,59	1,31
Tỏi Bắc Ninh	Tép tỏi	88,56	0,53	1,31
	Vỏ lụa	2,53	0,12	0,23
	Vỏ ngoài	5,87	Vết	Vết
	Lõi	3,04	Vết	Vết
	Củ củ	100	0,47	1,18

3.1.3.3. Nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu tỏi theo phương pháp bảo quản

Chúng tôi nghiên cứu về sự thay đổi hàm lượng tinh dầu và nhựa dầu trong nguyên liệu tỏi khi bảo quản bằng 3 phương pháp:

- Phương pháp 1 (PPBQ1): Tỏi tươi được phơi đến độ ẩm khoảng 65% và rải nơi thoáng mát.
- Phương pháp 2 (PPBQ2): Tỏi được phơi hoặc sấy đến độ ẩm khoảng 15% rồi bảo quản trong túi nilông ở nhiệt độ phòng
- Phương pháp 3 (PPBQ3): Tỏi được phơi và sấy đến độ ẩm 6 - 7% rồi bảo quản trong túi nilông kín ở nhiệt độ phòng. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.8.

Bảng 3.8. Sự thay đổi hàm lượng tinh dầu, nhựa dầu trong nguyên liệu theo các phương pháp bảo quản

Thời gian bảo quản, ngày	Lượng tinh dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %			Lượng nhựa dầu còn lại theo thời gian và phương pháp bảo quản, %		
	PPBQ1	PPBQ2	PPBQ3	PPBQ1	PPBQ2	PPBQ3
0	100	100	100	100	100	100
10	98,2	98,9	99,2	98,4	99,1	99,3
20	95,1	97,8	98,1	95,0	98,0	98,4
30	89,5	95,6	96,8	87,3	96,3	96,9
40	78,6	93,2	95,4	76,5	93,6	95,6
50	< 61,0	90,4	93,8	< 58,0	89,7	93,3

Từ các kết quả thu được ở trên, chúng tôi kết luận rằng tỏi Hải Dương có chất lượng phù hợp nhất đối với mục đích chiết tách nhựa dầu. Trước khi trích ly tỏi được loại bỏ cuống và vỏ ngoài. Ngoài ra, chúng tôi cũng xác định được phương pháp bảo quản nguyên liệu: sấy khô đến độ ẩm khoảng 7% rồi bảo quản kín trong túi nilông.

3.2. NGHIÊN CỨU CHẤT LƯỢNG DUNG MÔI VÀ CÁC BIỆN PHÁP THU HỒI, BẢO QUẢN DUNG MÔI TRÍCH LY

3.2.1. Xác định chất lượng các loại dung môi trích ly

Chúng tôi đã tiến hành khảo sát và đánh giá chất lượng các loại dung môi này đang phổ biến trên thị trường nước ta mà chủ yếu được sản xuất trong nước và nhập khẩu từ Trung Quốc. Các phương pháp xác định được thực hiện theo các phương pháp chuẩn TCVN hiện hành. Các kết quả thu được thể hiện ở các bảng 3.9, 3.10, 3.11, 3.12, 3.13.

Bảng 3.9. Kết quả xác định chất lượng cồn etylic

Hàm lượng, %	Cồn 95% Sơn Tây	Cồn 96% NM Rượu HN	Cồn tuyệt đối Đức Giang	Cồn tuyệt đối Trung Quốc
Etanol	94,8	96,0	99,2	99,7
Metanol	0,15	0,1	0,05	0,05
Aldehyd	0,10	0,05	0,03	0,02
Nước	5,1	3,9	0,7	0,3
Kim loại nặng (ppm)	1,1	0,8	0,5	0,4
Cặn không bay hơi	0,003	0,002	0,001	0,001

Bảng 3.10. Kết quả xác định chất lượng metanol, 2-propanol và axeton

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Tỷ trọng d_{20}^{20} , g/ml	Hàm lượng, %			
			Aldehyd	Nước	KL nặng	Cặn không bay hơi
Metanol PA	99,6	0,792	0,001	0,1	0,4 ppm	0,001
Metanol CN	98,4	0,798	0,011	0,4	0,9 ppm	0,003
2-propanol PA	99,7	0,785	0,001	0,2	0,3 ppm	0,001
2-propanol CN	98,9	0,789	0,010	0,3	0,8 ppm	0,003
Axeton PA	99,5	0,794	0,002	0,3	0,4 ppm	0,001
Axeton CN	98,1	0,803	0,018	0,9	1,1 ppm	0,004

Bảng 3.11. Kết quả xác định chất lượng etyl axetat

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Chỉ số axit	Hàm lượng, %			
			Alcohol	Nước	KL nặng	Cặn không bay hơi
Etyl axetat PA	99,6	9,5	0,3	0,1	0,4 ppm	0,0005
Etyl axetat CN	98,8	11,8	0,5	0,2	0,9 ppm	0,0009

Bảng 3.12. Kết quả xác định chất lượng diclometan

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Chỉ số axit	Hàm lượng, %			
			Cl vô cơ	Nước	KL nặng	Cặn không bay hơi
Diclometan PA	99,6	9,4	0,0001	0,05	0,5 ppm	0,002
Diclometan CN	98,5	11,5	0,018	0,07	0,9 ppm	0,005

Bảng 3.13. Kết quả xác định chất lượng n-hexan

Loại dung môi	Độ tinh khiết, %	Tỷ trọng d_{20}^{20} , g/ml	Hàm lượng, %			
			HC oxy	Nước	KL nặng	Cặn không bay hơi
n-Hexan PA	95,2	0,789	0,5	0,05	0,4 ppm	0,001
n-Hexan CN	93,6	0,796	0,9	0,08	1,0 ppm	0,004

Nhìn chung, chất lượng của các loại dung môi đã được khảo sát ở trên tương đối tốt, phù hợp cho việc nghiên cứu và sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị. Tuy nhiên cần kiểm tra hàm lượng kim loại nặng và cặn không bay hơi có trong sản phẩm nhựa dầu sau trích ly và tinh chế. Khi sử dụng các dung môi n-hexan, diclometan, axeton... làm dung môi trích ly, cần kiểm tra thêm dư lượng dung môi còn trong sản phẩm để đảm bảo vệ sinh an toàn thực phẩm.

3.2.2. Nghiên cứu các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi trích ly

Dung môi trích ly thường bị tổn thất trong quá trình trích ly nhựa dầu, khi cô đặc sản phẩm và mất mát trong bã nguyên liệu sau khi trích ly. Vì vậy, cần đề ra được các biện pháp nhằm hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly

3.2.2.1. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình trích ly

Bảng 3.14. Tổn thất dung môi trong quá trình trích ly

Loại dung môi	Lượng tổn thất dung môi khi trích ly, %					
	PPTL I	PPTL II	PPTL III	PPTL IV	PPTL V	PPTL VI
Cồn etylic	14,7	18,6	15,4	19,8	6,2	6,7
Metanol	15,8	20,1	16,7	21,6	6,5	6,9
Axeton	15,9	20,4	17,3	22,5	6,6	7,1
Etyl axetat	15,0	18,9	15,8	20,1	6,4	6,8
n-Hexan	16,5	22,3	18,2	24,4	6,9	7,6
Diclometan	21,5	-	25,7	-	10,3	-
2-Propanol	12,6	14,5	13,1	14,9	5,2	5,6

Ghi chú: PPTL I: Trích ly nhựa dầu theo phương pháp tĩnh, ở nhiệt độ phòng

PPTL II: Trích ly nhựa dầu theo phương pháp tĩnh, ở nhiệt độ 40 - 50°C

PPTL III: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ phòng

PPTL IV: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ 40 - 50°C

PPTL V: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ phòng, trong hệ thống kín

PPTL VI: Trích ly nhựa dầu có khuấy trộn nguyên liệu, ở nhiệt độ 40-50°C, trong hệ thống kín

Kết quả cho thấy, quá trình trích ly nhựa dầu thường được tiến hành ở nhiệt độ cao nên cần được trích ly trong hệ thống thiết bị kín để hạn chế lượng dung môi hao hụt, giảm giá thành sản phẩm. Nhưng điều này dẫn đến áp suất dư trong quá trình trích ly, vì vậy khi thiết kế thiết bị trích cần lưu ý tính toán độ dày của thiết bị và các biện pháp phòng ngừa sao cho an toàn sản xuất.

3.2.2.2. Nghiên cứu hạn chế tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm

Lượng tổn thất dung môi khi cô đặc sản phẩm bằng 2 phương pháp: cô đặc ở áp suất thường và cô đặc ở áp suất chân không đã được khảo sát và được ghi ở bảng 3.15.

Bảng 3.15. Tổn thất dung môi trong quá trình cô đặc sản phẩm

Loại dung môi	Lượng tổn thất dung môi khi cô đặc sản phẩm, %	
	Ở áp suất thường	Ở áp suất chân không ($t_s = 40^{\circ}C$)
Cồn etylic	7,8	8,0
Metanol	8,1	8,5
Axeton	8,3	8,8
Etyl axetat	8,0	8,3
n-Hexan	8,9	9,8
Diclometan	12,3	-
2-Propanol	6,7	6,9

Từ kết quả ở bảng 3.15, ta thấy khi cô đặc ở áp suất chân không lượng dung môi hao hụt lớn hơn khi cô đặc ở áp suất thường song không nhiều. Để đảm bảo chất lượng nhựa dầu gia vị quá trình cô đặc sản phẩm nên thực hiện ở áp suất chân không trừ diclometan.

3.2.2.3. Nghiên cứu thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly

Chúng tôi đã thí nghiệm thu hồi dung môi trong bã trích ly bằng 2 cách: vắt ép cơ học và chưng cất, từ đó đưa ra phương pháp thu hồi hiệu quả nhất. Kết quả được ghi ở bảng 3.16.

Bảng 3.16. Kết quả thu hồi dung môi trong bã nguyên liệu sau trích ly

Loại dung môi	Lượng dung môi tổn thất trong bã nguyên liệu, %	Lượng dung môi thu hồi được bằng vắt ép cơ học, %	Lượng dung môi thu hồi được bằng chưng cất, %
Cồn etylic	9,8	6,5	8,3
Metanol	9,7	6,6	8,4
Axeton	9,6	6,4	8,3
Etyl axetat	7,4	5,2	6,7
n-Hexan	7,1	5,0	6,5
Diclometan	7,3	5,6	6,9
2-Propanol	9,4	6,2	7,9

So sánh 2 phương pháp thu hồi dung môi, thu hồi bằng phương pháp chưng cất đem lại hiệu quả cao hơn đối với tất cả các loại dung môi. Mặt khác, thu hồi dung môi bằng phương pháp ép phức tạp hơn về thiết bị và lâu hơn vì phải chờ bã trích ly nguội mới thực hiện được.

3.2.2.4. Nghiên cứu biện pháp bảo quản dung môi trích ly

Thực tế cho thấy, một phần dung môi bị tổn thất trong quá trình bảo quản. Vì vậy, cần tìm ra biện pháp bảo quản phù hợp đối với từng loại dung môi nhằm hạn chế tối đa sự hao hụt này. Chúng tôi đã thử bảo quản tất cả các dung môi trên theo 2 cách: bảo quản ở nhiệt độ thường và bảo quản lạnh (ở nhiệt độ $10-15^{\circ}C$). Kết quả cho thấy, nhìn chung, lượng dung môi tổn thất khi bảo quản lạnh thấp hơn khi bảo quản ở nhiệt độ thường nhưng mức độ chênh lệch giữa 2 phương pháp này đối với các dung môi cũng khác nhau. Các dung môi như: metanol, axeton, n-hexan, diclometan sự chênh lệch rất lớn, vì vậy việc bảo quản lạnh là bắt buộc. Các dung môi khác như cồn etylic, etyl axetat, 2-propanol có thể bảo quản ở nhiệt độ thường.

3.3. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU GỪNG

3.3.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.3.1.1. Xác định phương pháp sấy nguyên liệu

Gừng nguyên liệu được thái lát mỏng rồi sấy ở các chế độ khác nhau đến độ ẩm thích hợp (khoảng 64- 5%). Sau đó, nguyên liệu được xay nhỏ ở cùng độ mịn, rồi trích ly ở các điều kiện công nghệ như nhau với khối lượng mẫu là 100g. Dịch trích ly được đui dung môi và được tinh chế để thu lấy nhựa dầu tinh khiết. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.17.

Bảng 3.17. Kết quả xác định phương pháp sấy nguyên liệu

Phương pháp sấy	Thời gian sấy (h)	Độ ẩm NL sau khi sấy (%)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Lượng ND so với chất khô (%)	Nhận xét cảm quan về nhựa dầu gừng
50-55 ⁰ C	22,0	5,0	4,65	4,90	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi đặc trưng của gừng
60-65 ⁰ C	16,0	4,0	4,79	4,99	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi đặc trưng của gừng
75-80 ⁰ C	6,0	4,0	4,34	4,52	Màu nâu sẫm, ít mùi thơm tươi của gừng
Phơi nắng Sấy 80⁰C	8,0-10,0 0,5	4,0	4,88	5,08	Màu nâu đỏ, mùi thơm tươi ngát đặc trưng của gừng
105 ⁰ C	3,0	4,0	4,19	4,36	Màu nâu đen, không có mùi thơm tươi, ngát

Từ các kết quả trên chỉ ra rằng phương pháp sấy nguyên liệu bằng phơi nắng (đến độ ẩm khoảng 12%) rồi đem sấy ở nhiệt độ 80⁰C khoảng 30 phút (đến độ ẩm 4%) là phương pháp thích hợp nhất. Phương pháp sấy ở khoảng nhiệt độ (60-65⁰C) là phương pháp tốt để thay thế khi trời không có nắng.

3.3.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu chiết tách nhựa dầu gừng với nguyên liệu được xay nhỏ ở các độ mịn khác nhau. Kết quả về ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu tới hiệu suất thu nhận nhựa dầu được trình bày ở bảng 3.18.

Bảng 3.18. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Cỡ hạt (d) (mm)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng ND trong nguyên liệu
d ≤ 0,5	4,93	5,14	48,40
0,5 < d ≤ 1,0	4,99	5,20	49,01
1,0 < d ≤ 1,5	5,04	5,25	49,48
1,5 < d ≤ 2,0	4,78	4,98	46,93
2,0 < d ≤ 2,5	4,19	4,36	41,09
2,5 < d ≤ 3,0	3,70	3,85	36,29

Chúng tôi lựa chọn độ mịn của nguyên liệu là 1,0mm < d ≤ 1,5mm là độ mịn thích hợp để sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.1.3. Xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân

Chúng tôi lựa chọn Termamyl 120 và Viscozim L là hai chế phẩm enzym thường được dùng để xử lý nguyên liệu thực vật trước khi trích ly để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của việc xử lý nguyên liệu gừng bằng các enzym trên tới quá trình trích ly nhựa dầu. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.19.

Bảng 3.19. Ảnh hưởng của việc xử lý NL bằng enzym đến hiệu suất thu nhận ND gừng

Tỷ lệ enzym/NL (%)	Hiệu suất trích ly khi xử lý NL bằng E. Termamyl 120 (%)		Hiệu suất trích ly khi xử lý NL bằng E. Viscozyme L (%)	
	So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL	So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL
0	5,25	49,48	5,25	49,48
0,03	5,30	49,95	5,32	50,14
0,04	5,34	50,33	5,36	50,52
0,05	5,36	50,52	5,40	50,89
0,06	5,38	50,71	5,41	50,99
0,07	5,38	50,71	5,41	50,99

Xét về mặt kinh tế, xử lý nguyên liệu bằng enzym là không có lợi bởi vì hiệu suất trích ly tăng lên không nhiều (0,08%-1,61%) so với mẫu không sử dụng enzym. Vì vậy, chúng tôi thấy không cần thiết phải xử lý nguyên liệu gừng bằng enzym thủy phân.

3.3.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng

3.3.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Chúng tôi tiến hành khảo sát trích ly nhựa dầu gừng với các dung môi và hệ dung môi khác nhau để lựa chọn được dung môi trích ly. Các thí nghiệm được thực hiện với khối lượng mỗi mẫu là 100g, được trích ly ở cùng các điều kiện công nghệ. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.20.

Bảng 3.20. Ảnh hưởng của dung môi trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong nguyên liệu
Axeton	3,51	3,66	34,49
n-Hexan	2,89	3,01	28,37
Metanol	5,27	5,49	51,74
Etyl axetat	3,44	3,58	33,74
Dicloetan	3,47	3,61	34,02
Cồn etylic 95%	5,04	5,25	49,48
Axeton + nước (tỷ lệ 2:1)	2,29	2,39	31,41
Cồn etylic + nước (2 : 1)	3,01	3,14	41,26
Metanol + etyl axetat (1 : 1)	3,45	3,59	47,17
Cồn etylic + etylaxetat (1:1)	3,34	3,48	45,73

Từ kết quả thu được cho thấy dung môi cho hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng cao nhất là metanol, kế tiếp là cồn etylic 95% cho hiệu suất thấp hơn không nhiều và cho hiệu suất thấp nhất là dung môi n-Hexan. Việc thử nghiệm sử dụng các hệ dung môi cho trích ly nhựa dầu gừng đã không đem lại kết quả như mong muốn.

Khi lựa chọn dung môi cho việc trích ly các sản phẩm dùng trực tiếp cho thực phẩm và dược phẩm (như nhựa dầu gừng) còn phải lưu ý đến tính độc hại và giá thành của dung môi. Vì vậy, chúng tôi chọn cồn etylic 95% là dung môi thích hợp nhất cho trích ly nhựa dầu gừng.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Chúng tôi tiến hành khảo sát ở các tốc độ 200; 300; 400; 450; 500 và 600 vòng/phút tại các điều kiện công nghệ như nhau. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.21.

Bảng 3.21. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn tới hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Tốc độ khuấy trộn (vòng/phút)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu
200	5,04	5,25	49,48
300	5,75	5,99	56,46
400	6,43	6,70	63,15
450	6,90	7,19	67,77
500	6,84	7,12	67,11
600	5,57	6,84	64,47

Như vậy, tốc độ khuấy trộn nguyên liệu 450 vòng/phút là tốc độ phù hợp nhất và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.3. Ảnh hưởng của số lần trích ly tới hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của số lần trích được thể hiện ở bảng 3.22.

Bảng 3.22. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Số lần TL	Lượng DM sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1	1200	5,61	5,84	55,04
2	Lần 1: 600 Lần 2: 600	5,73	5,97	56,27
2	Lần 1: 700 Lần 2: 500	6,03	6,28	59,19
3	Lần 1: 500 Lần 2: 400 Lần 3: 300	6,40	6,97	65,69
3	Lần 1: 550 Lần 2: 400 Lần 3: 250	6,82	7,10	66,96

4	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 250 Lần 4: 250	6,84	7,13	67,20
5	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 250 Lần 4: 250 Lần 5: 200	6,92	7,21	67,95

Xét về mặt kinh tế và mục tiêu kỹ thuật, chúng tôi lựa chọn số lần trích ly là 3 lần với tỷ lệ dung môi giữa các lần trích ly là: lần 1: 1/5,5; lần 2: 1/4; lần 3: 1/2,5.

3.3.2.4. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất trích ly

Chúng tôi tiến hành nghiên cứu để tìm ra lượng dung môi thích hợp trong trích ly nhựa dầu gừng. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.23.

Bảng 3.23. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Tỷ lệ dung môi: nguyên liệu	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL
10:1	5,29	5,51	51,53
11:1	6,13	6,39	60,18
12:1	6,82	7,10	66,96
14:1	6,88	7,17	67,55
16:1	6,91	7,20	67,86

Từ kết quả thu được, chúng tôi lựa chọn tỷ lệ dung môi:nguyên liệu = 12:1 là tỷ lệ thích hợp cho trích ly nhựa dầu gừng.

3.3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly

Nhiệt độ trích ly là một trong những yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình trích ly. Thông thường nhiệt độ trích ly càng cao sẽ làm cho độ xốp của nguyên liệu tăng lên và nhựa dầu sẽ linh động hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly. Trái lại, nhiệt độ tăng cao sẽ thúc đẩy các biến đổi hoá học của các thành phần có trong nguyên liệu dẫn đến chất lượng của nhựa dầu sẽ bị thay đổi, thường theo chiều hướng xấu đi. Chúng tôi tiến hành trích ly nhựa dầu ở các nhiệt độ: 30°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, 70°C và 80°C. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.24.

Kết quả thu được cho thấy khi nhiệt độ tăng thì hiệu suất trích ly nhựa dầu tăng, tuy nhiên, sự tăng nhiệt độ cũng đồng thời ảnh hưởng xấu tới chất lượng nhựa dầu. Nhựa dầu khi ở nhiệt độ trích ly < 50°C chất lượng nhựa dầu tốt. Khi trích ly nhựa dầu ở 55°C bắt đầu có hiện tượng mất mùi thơm tự nhiên. Vì vậy, 50°C là nhiệt độ trích ly đảm bảo được cả yêu cầu về chất lượng sản phẩm lẫn yêu cầu về hiệu suất trích ly.

Bảng 3.24. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Nhiệt độ trích ly (°C)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)		Nhận xét cảm quan về sản phẩm nhựa dầu
		So với tổng chất khô	So với lượng nhựa dầu trong NL	
30	6,82	7,10	66,96	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
40	8,25	8,59	80,96	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
45	9,20	9,58	90,35	Màu nâu đậm, mùi thơm ngát tự nhiên
50	9,84	10,25	96,61	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên
55	9,89	10,30	97,12	Màu nâu đậm, bắt đầu có hiện tượng mất mùi thơm tự nhiên
60	9,93	10,34	97,46	Màu nâu sẫm, mất nhiều mùi thơm ngát tự nhiên
70	9,91	10,32	97,27	Màu nâu đen, có dấu hiệu biến đổi mùi thơm
80	9,82	10,23	96,42	Màu nâu đen, biến đổi mùi thơm rõ rệt

3.3.2.6. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly

Chúng tôi tiến hành khảo sát để xác định được thời gian thích hợp cho việc chiết tách nhựa dầu đạt hiệu quả cao nhất. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.25.

Bảng 3.25. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng

Thời gian trích ly (giờ)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)	
		So với tổng chất khô	So với lượng ND trong nguyên liệu
8	8,56	9,03	85,11
9	8,95	9,32	87,84
10	9,45	9,84	92,76
11	9,78	10,19	96,04
12	9,83	10,23	96,38
13	9,86	10,25	96,61
14	9,89	10,30	97,08

Chúng tôi chọn thời gian thích hợp cho trích ly nhựa dầu gừng là 11 giờ và sử dụng thời gian này cho các thí nghiệm sau.

3.3.2.7. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu gừng

Trong những phương pháp phổ biến cho trích ly nhựa dầu, chúng tôi lựa chọn 5 phương pháp để nghiên cứu lựa chọn ra phương pháp thích hợp nhất đối với việc sản xuất nhựa dầu gừng, bao gồm: trích ly tĩnh, trích ly động (có khuấy trộn nguyên liệu và dung môi), trích

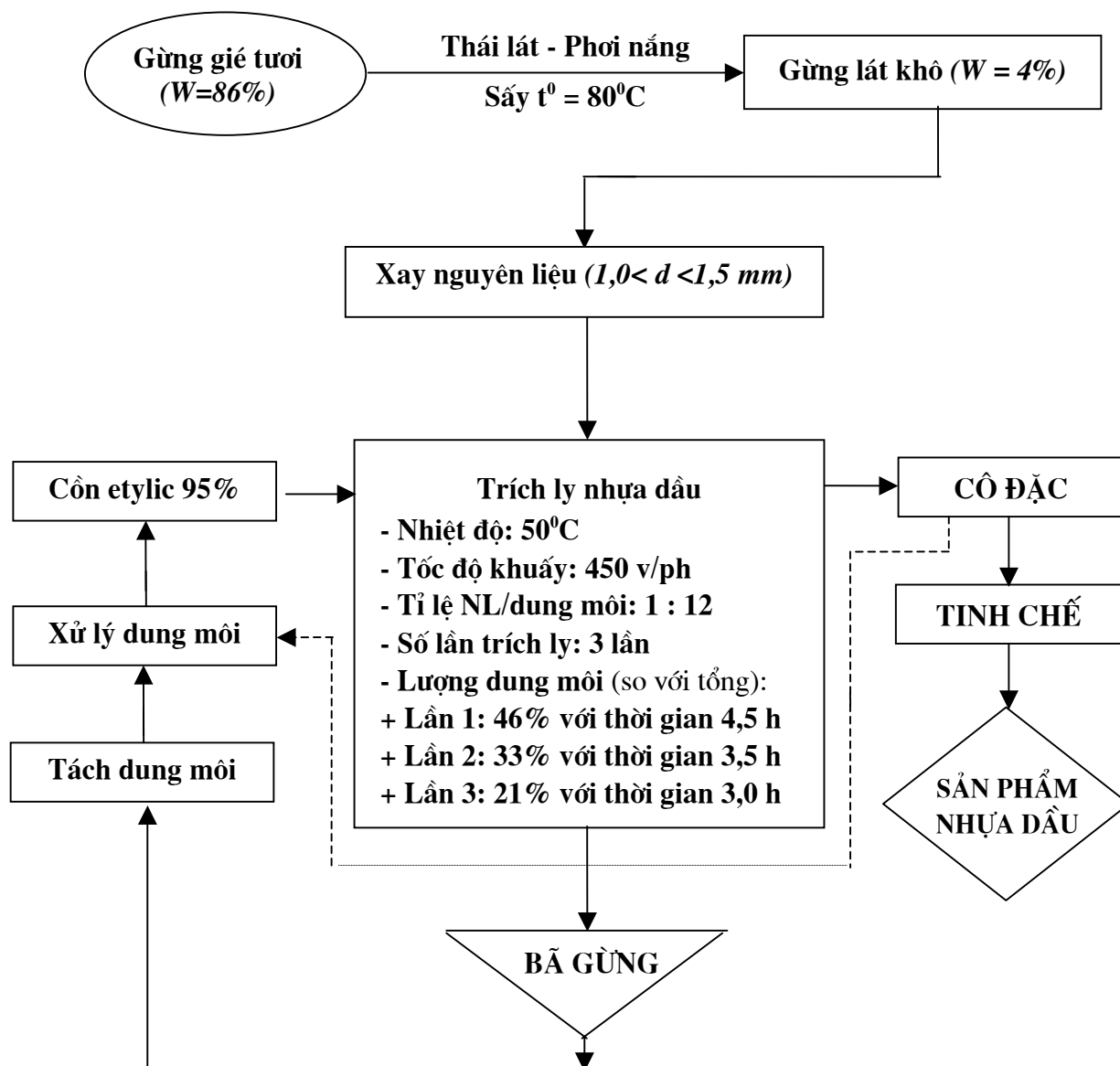
ly bằng Soxlet, trích ly bằng thiết bị siêu âm và phương pháp chưng cất kết hợp trích ly. Kết quả thí nghiệm được ghi ở bảng 3.26.

Bảng 3.26. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly tới quá trình trích ly nhựa dầu gừng

Phương pháp trích ly	Thời gian trích ly (h)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất trích ly (%)		Nhận xét cảm quan về sản phẩm nhựa dầu
			So với tổng CK	So với lượng nhựa dầu có trong NL	
Tĩnh	11	2,93	3,05	28,75	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	36	6,18	6,44	60,69	
Động	9	8,95	9,32	87,84	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	11	9,78	10,19	96,04	
Bằng TB siêu âm	9	9,43	9,82	92,55	Màu nâu đậm, còn mùi thơm ngát tự nhiên, vị cay đặc trưng
	11	9,89	10,30	97,12	
Bằng Soxlet	9	8,24	8,58	80,87	Màu nâu đen, có sự biến đổi rõ rệt về mùi vị.
	11	8,37	8,72	82,19	
Chung cất - trích ly	–	7,65	7,97	75,07	Màu nâu, mùi vị hài hòa, có nhiều mùi thơm của terpen

Kết quả bảng 3.26 cho thấy phương pháp trích ly tĩnh cho hiệu suất trích ly thấp nhất, để đạt được hiệu suất trích ly tương đối thì thời gian trích ly phải kéo dài gấp 3 lần. Phương pháp trích ly động và trích ly bằng Soxlet đều cho hiệu suất cao. Tuy nhiên, phương pháp trích ly bằng Soxlet cho chất lượng nhựa dầu kém do nhiệt độ trong quá trình trích ly chính là nhiệt độ sôi của dung môi (80⁰C). Hiệu suất trích ly ở phương pháp này thấp hơn phương pháp trích ly động do có hiện tượng “đóng bánh” nguyên liệu trong quá trình trích ly, làm cản trở sự thoát nhựa dầu vào dung môi. Phương pháp kết hợp chưng cất với trích ly cho chất lượng nhựa dầu tốt hơn cả, tuy nhiên hiệu suất trích ly thấp, hơn nữa việc tiến hành phức tạp. Trích ly bằng thiết bị siêu âm cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, chất lượng sản phẩm tốt, tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là thiết bị và thao tác khá phức tạp nên không được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Có thể thấy rằng phương pháp trích ly động có nhiều ưu điểm nhất trong các phương pháp trên, đó là cho hiệu suất trích ly cao (96,04%), chất lượng nhựa dầu đảm bảo, thời gian trích ly không quá dài. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp trích ly động để trích ly nhựa dầu gừng.

Sau toàn bộ quá trình nghiên cứu về công nghệ trích ly nhựa dầu gừng, chúng tôi đã đưa ra được quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng được thể hiện ở sơ đồ 3.1.



Sơ đồ 3.1: Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng

Diễn giải sơ đồ quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu gừng:

Gừng gié Hưng Yên sau khi mua về được rửa sạch, để ráo nước rồi thái lát mỏng. Gừng thái lát được phơi nắng đến độ ẩm khoảng 12% (thời gian khoảng 2 ngày nắng), sau đó được sấy trong tủ sấy đối lưu có thông gió ở nhiệt độ 80°C đến độ ẩm 4% trong khoảng 30 phút. Tiếp theo, gừng khô được xay đến độ mịn $1,0\text{mm} < d < 1,5\text{ mm}$, rồi đem trích ly trong hệ thống thiết bị trích ly kín, có cánh khuấy. Quá trình trích ly được thực hiện 3 lần với dung môi là cồn etylic 95%, tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/12 (lần 1: 1/5,5; lần 2: 1/4; lần 3: 1/2,5), nhiệt độ trích ly là 50°C và tổng thời gian cho 3 lần trích ly là 11 giờ (4,5 + 3,5 + 3,0). Trong quá trình trích ly, nguyên liệu và dung môi được đảo trộn bằng cánh khuấy với tốc độ 450 v/ph. Sau mỗi lần trích ly, dịch trích ly được lọc rồi cô đặc ở áp suất chân không. Nhựa dầu thô sau khi cô đặc tiếp tục được tinh chế để thu được sản phẩm nhựa dầu sạch. Bã gừng sau trích ly được thu hồi dung môi và chuyển sang bộ phận xử lý và tái sử dụng. Dung môi thu hồi được kiểm tra, xử lý và sử dụng lại cho các lần trích ly sau.

3.4. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU TỎI

Thành phần chính của nhựa dầu tỏi là alixin (*Diallylthiosulphinat*). Hợp chất này có tính kháng vi sinh vật rất mạnh và có ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp dược phẩm. Tuy nhiên, Alixin là chất rất kém bền và thường bị biến đổi trong quá trình khai thác và bảo quản nhựa dầu, tạo thành các hợp chất trisulphit khác có độ bền cao hơn. Sự thay đổi này làm giảm đi nhiều tính kháng vi sinh vật của nhựa dầu tỏi, trong khi khả năng tạo hương vị của nó thay đổi không đáng kể. Vì vậy, tùy thuộc vào mục đích sử dụng nhựa dầu tỏi mà người ta lựa chọn phương pháp khai thác thích hợp. Dựa theo tài liệu tham khảo và kết quả các nghiên cứu sơ bộ chúng tôi lựa chọn hai phương pháp thu nhận nhựa dầu tỏi. Phương pháp 1 trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi cho sản phẩm sử dụng trong dược phẩm. Phương pháp 2 trích ly nhựa dầu từ nguyên liệu khô để ra sản phẩm cho công nghiệp thực phẩm.

3.4.1. Nghiên cứu chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân

3.4.1.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của loại enzym thủy phân đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Dựa vào hàm lượng các thành phần chính của nguyên liệu tỏi và căn cứ theo các tài liệu tham khảo, chúng tôi tiến hành khảo sát trên một số loại enzym: Neutrased (N), Pectinex Ultra SPL (P), Cellulast (C), Viscozym (V). Kết quả được thể hiện ở bảng 3.27.

Bảng 3.27. Ảnh hưởng của một số loại enzym thủy phân đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Enzym	Lượng ND thu được(g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)	Nhận xét
Đối chứng	0,75	0,74	51,45	Rất khó lọc
Neutrased (N)	0,89	0,87	60,84	Khó lọc
Pectinex (P)	0,98	0,96	67,13	lọc bình thường
Cellulast (C)	0,94	0,92	64,34	Khó lọc
Viscozym (V)	0,98	0,96	67,13	lọc bình thường

Kết quả cho thấy 2 loại enzym P và V cho hiệu suất trích ly cao hơn, quá trình trích ly diễn ra dễ dàng hơn, tuy vậy hiệu suất trích ly nhựa dầu chưa được cải thiện nhiều. Vì vậy, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của hệ các enzym (bảng 3.28).

Bảng 3.28. Ảnh hưởng của hệ enzym thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Enzym	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu		Nhận xét
		(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)	
P + V	1,19	1,17	81,58	Dễ lọc
P + V + N	1,21	1,19	82,96	Dễ lọc
P + V + C	1,20	1,18	82,27	Dễ lọc
P+V+C+N	1,22	1,20	83,64	Dễ lọc

Qua bảng 3.28 cho thấy kết hợp 4 loại enzym trong quá trình thủy phân, cho hiệu suất trích ly nhựa dầu cao nhất, song cao hơn mẫu xử lý bằng 2 loại enzym (P+V) không đáng kể. Xét về mặt kinh tế, chúng tôi lựa chọn hệ enzym (P+V) để tiến hành các thí nghiệm sau.

3.4.1.2. Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ enzym tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Nồng độ enzym Viscozym và Pectinex Ultra SPL được khảo sát từ 0,04 – 0,14% (so với trọng lượng tỏi tươi). Quá trình thủy phân và trích ly được thực hiện trong các điều kiện như đã trình bày ở phần 3.4.1.1. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.29.

Bảng 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ các enzym trong quá trình thủy phân đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi.

Nồng độ enzym V (%)	Nồng độ enzym P (%)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu	
			(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)
0,04	0,10	0,98	0,96	67,13
0,06	0,10	1,06	1,04	72,73
0,08	0,10	1,13	1,11	77,62
0,10	0,10	1,19	1,17	81,58
0,12	0,10	1,23	1,21	84,33
0,14	0,10	1,23	1,21	84,33
0,12	0,04	1,08	1,06	74,04
0,12	0,06	1,15	1,13	78,84
0,12	0,08	1,22	1,20	83,92
0,12	0,10	1,23	1,21	84,33
0,12	0,12	1,23	1,21	84,33
0,12	0,14	1,23	1,21	84,33

Chúng tôi lựa chọn nồng độ enzym P là 0,08% và nồng độ enzym V là 0,12% để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu đến quá trình thủy phân tỏi bằng enzym

Bảng 3.30. Ảnh hưởng của tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu trong quá trình thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Tỷ lệ nước/NL	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu		Nhận xét
		(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)	
2 : 3	1,22	1,20	83,92	Khó đảo trộn
1 : 1	1,25	1,23	86,01	Đễ đảo trộn
3 : 2	1,20	1,18	83,22	Tốn dung môi và tổn thất nhựa dầu
2 : 1	1,14	1,12	78,32	Tốn dung môi và tổn thất nhựa dầu

Tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu thích hợp nhất là 1 : 1.

3.4.1.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi bằng enzym.

Để xác định nhiệt độ thủy phân thích hợp nhất, chúng tôi tiến hành thí nghiệm với các nhiệt độ từ 15 – 60°C. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.31.

Bảng 3.31. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi.

Nhiệt độ (°C)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu	
		(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)
15	1,11	1,09	76,22
t^o phòng (20-25°C)	1,27	1,25	87,41
30	1,27	1,25	87,41
40	1,25	1,23	86,01
50	1,10	1,08	75,52
60	0,72	0,71	49,65

Chúng tôi lựa chọn nhiệt độ thích hợp nhất cho quá trình thủy phân nguyên liệu tỏi là 20-30°C.

3.4.1.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi bằng enzym.

Các bước tiến hành thí nghiệm tương tự mục 3.4.1.1 và pH được khảo sát từ 4 – 8. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.32.

Bảng 3.32. Ảnh hưởng của pH trong quá trình thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

pH	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu		Cảm quan nhựa dầu tỏi Đặc sánh, vàng nâu, có mùi thơm đặc trưng của tỏi
		(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)	
4	1,11	1,09	76,22	
5	1,30	1,28	89,51	
5,5	1,30	1,28	89,51	
6	1,27	1,25	87,41	
7	1,08	1,06	74,13	
8	0,98	0,96	67,13	

Qua kết quả thu được, chúng tôi lựa chọn pH dịch thủy phân là 5 - 5,5 cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4.1.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy phân tỏi bằng enzym đến hiệu suất trích ly nhựa dầu.

Thời gian thủy phân được khảo sát là: 3 - 8h. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.33.

Kết quả thu được cho thấy thời gian thủy phân nguyên liệu tỏi thích hợp nhất là 7 giờ vì nếu có tăng thêm nữa thì hiệu suất trích ly nhựa dầu tăng lên không đáng kể.

Bảng 3.33. Ảnh hưởng của thời gian thủy phân tới hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Thời gian (h)	Lượng ND thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu		Cảm quan nhựa dầu tỏi
		(% theo chất khô)	(% theo lượng ND trong NL)	
3	1,04	1,02	71,33	Đặc sánh, vàng nâu, có mùi thơm đặc trưng của tỏi
4	1,19	1,17	81,82	
5	1,30	1,28	89,51	
6	1,33	1,30	90,91	
7	1,35	1,32	92,31	
8	1,36	1,33	93,01	

Từ những kết quả nghiên cứu ở trên, chúng tôi đã lựa chọn được chế độ công nghệ thích hợp cho trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu được xử lý bằng enzym thủy phân như sau:

- Loại enzym thủy phân thích hợp: *Pectinex Ultra SPL (P)* và *Viscozym (V)*
- Nồng độ mỗi loại enzym: *P*: 0,08%; *V*: 0,12% (so với trọng lượng tỏi tươi).
- Tỷ lệ nước bổ sung/nguyên liệu là 1:1
- Nhiệt độ thủy phân thích hợp: 20 – 30°C
- pH thích hợp: 5 - 5,5
- Thời gian thủy phân: 7h

3.4.2. Nghiên cứu các chế độ công nghệ trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô

3.4.2.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.4.2.1.1. Xác định chế độ sấy nguyên liệu tỏi

Nguyên liệu tỏi Hải Dương được thái lát rồi sấy ở các chế độ khác nhau rồi được trích ly theo cùng một phương pháp và điều kiện công nghệ. Sau khi trích ly, nhựa dầu tỏi thô được tinh chế. Các thí nghiệm đều được thực hiện 3 mẫu song song, lấy kết quả trung bình với khối lượng mỗi mẫu là 200g. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.34.

Bảng 3.34. Ảnh hưởng của chế độ sấy đến hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu Tỏi

Chế độ sấy	Thời gian sấy, giờ	Độ ẩm NL sau khi sấy, %	Lượng nhựa dầu thu được, g	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Nhận xét cảm quan
50-55°C	24	7	0,58	0,32	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, có mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
60-65°C	22	7	0,57	0,31	Chất lỏng đặc, màu vàng nâu, giảm mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
75-80°C	18	7	0,56	0,30	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, ít mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
Phơi nắng	24	12	0,61	0,33	Chất lỏng đặc, có màu vàng nâu, có mùi thơm tươi ngát đặc trưng của tỏi
Sấy ở 80°C	6	7			
100-105°C	8	7	0,53	0,28	Chất lỏng đặc, có màu nâu sẫm, có hiện tượng biến đổi mùi vị

Xét cả về hiệu suất thu nhận nhựa dầu và chất lượng cảm quan của nhựa dầu tỏi, phương pháp phơi nắng (đến độ ẩm 12%) rồi sấy ở 80°C trong thời gian ngắn (đến độ ẩm 7%) là thích hợp nhất đối với việc sấy nguyên liệu tỏi.

3.4.2.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp

Nguyên liệu tỏi sau khi phơi, sấy đến độ ẩm 7% được xay đến các độ mịn khác nhau. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.35.

Bảng 3.35. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly

Kích thước hạt NL, d (mm)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% tổng lượng nhựa dầu có trong NL)
d ≤ 1	0,65	0,35	24,48
1 < d ≤ 2	0,57	0,31	21,68
2 < d ≤ 3	0,46	0,25	17,48
d > 3	0,39	0,21	14,69

Từ kết quả ở bảng 3.35, chúng tôi lựa chọn độ mịn thích hợp cho quá trình trích ly nhựa dầu tỏi là $d \leq 1\text{mm}$.

3.4.2.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

3.4.2.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Hiệu suất thu nhận nhựa dầu khi trích ly với các dung môi khác nhau được ghi ở bảng 3.36.

Bảng 3.36. Ảnh hưởng của loại dung môi đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu tỏi

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)
Axeton	0,52	0,28	19,58
n-Hexan	0,43	0,23	16,08
Metanol	0,69	0,37	25,87
Cồn etylic 95%	0,65	0,35	24,48
Etyl axetat	0,49	0,26	18,18
Dicloetan	0,45	0,24	16,78
Axeton + nước (tỷ lệ 2:1)	0,50	0,27	18,88
Cồn etylic + nước (2:1)	0,62	0,33	23,08
Cồn etylic + etyl axetat (1:1)	0,59	0,32	22,38

Xét về mặt hiệu suất, metanol cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, sau đó đến cồn etylic 95%. Sự kết hợp giữa các dung môi đã không mang lại hiệu quả. Vì vậy, xét cả về tính kinh tế và độ an toàn sản xuất và người sử dụng, chúng tôi lựa chọn cồn etylic 95% làm dung môi trích ly nhựa dầu tỏi.

3.4.2.2.2. Ảnh hưởng của số lần trích ly số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Bảng 3.37. Ảnh hưởng của số lần trích ly số lần trích ly và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi

Số lần trích ly	Lượng dung môi sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng nhựa dầu có trong NL)
1	1400	0,58	0,31	21,68
1	1600	0,63	0,34	23,78
2	Lần 1: 800 Lần 2: 800	0,73	0,39	27,27
2	Lần 1: 900 Lần 2: 700	0,76	0,41	28,67
3	Lần 1: 700 Lần 2: 500 Lần 3: 400	0,83	0,45	31,47

2	Lần 1: 1000 Lần 2: 800	0,85	0,46	32,17
3	Lần 1: 800 Lần 2: 600 Lần 3: 400	0,87	0,47	32,87
4	Lần 1: 700 Lần 2: 500 Lần 3: 400 Lần 4: 400	0,89	0,48	33,57

Với kết quả thu được có thể nhận thấy rõ ảnh hưởng tương hỗ của số lần trích ly và lượng dung môi trích ly đến quá trình trích ly nhựa dầu tỏi, từ đó xác định được số lần trích ly thích hợp là 2 lần và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/9.

3.4.2.2.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn

Chúng tôi tiến hành khảo sát với các tốc độ khuấy trộn: 200v/ph, 300v/ph, 400v/ph, 500v/ph và 600v/ph. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.38.

Bảng 3.38. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Tốc độ khuấy trộn (vòng/phút)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng nhựa dầu có trong NL)
200	0,85	0,46	32,17
300	1,18	0,63	44,06
400	1,47	0,79	55,24
500	1,62	0,87	60,84
600	1,58	0,85	59,44

Như vậy, tốc độ khuấy trộn thích hợp nhất là 500 v/ph.

3.4.2.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Kết quả về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly được thể hiện ở bảng 3.39.

Bảng 3.39. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Nhiệt độ trích ly, °C	Thời gian trích ly, h	Hiệu suất thu nhận ND (% theo chất khô)	Hiệu suất thu nhận ND (% theo lượng ND có trong NL)
30	3 + 2	0,82	57,34
35	3 + 2	0,87	60,84
40	3 + 2	1,01	70,63
45	3 + 2	1,12	78,32
50	3 + 2	1,21	84,62
50	4 + 3	1,33	93,01

50	5 + 4	1,35	94,41
55	3 + 2	1,36	95,10
55	4 + 3	1,37	95,80
60	4 + 3	1,38	96,52
70	4 + 3	1,37	95,80

Xét cả về hiệu suất trích ly, chất lượng cảm quan của nhựa dầu và hiệu quả kinh tế, chúng tôi lựa chọn nhiệt độ trích ly thích hợp nhất là 50°C và tổng thời gian trích ly là 7 giờ.

3.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp trích ly nhựa dầu tỏi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu tỏi

Để trích ly nhựa dầu tỏi, chúng tôi tiến hành khảo sát 6 phương pháp sau:

- Phương pháp 1 (PP1): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym
- Phương pháp 2 (PP2): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm khoảng 6-7%) bằng phương pháp trích ly động với dung môi cồn etylic 95%.
- Phương pháp 3 (PP3): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi (độ ẩm khoảng 65%) với dung môi là etyl axetat
- Phương pháp 4 (PP4): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm khoảng 6-7%) bằng phương pháp siêu âm
- Phương pháp 5 (PP5): trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô (độ ẩm 6-7%) trộn với 10% nguyên liệu tươi (độ ẩm 65%) bằng phương pháp trích ly động với dung môi cồn etylic 95%.
- Phương pháp 6 (PP6): chưng cất kết hợp với trích ly (đầu tiên chưng cất để thu nhận tinh dầu, sau đó phân bã sau chưng cất được làm khô và trích ly lấy nhựa, phối hợp phân tinh dầu và phần nhựa thu được sẽ cho ta sản phẩm nhựa dầu).

Kết quả khảo sát được thể hiện ở bảng 3.40.

Bảng 3.40. Kết quả trích ly nhựa dầu tỏi bằng các phương pháp khác nhau

Phương pháp	Lượng nhựa dầu so với tổng lượng chất khô, %	Hiệu suất trích ly, % so với tổng lượng ND có trong NL	Hàm lượng Allixin, %
PP1	1,32	92,31	0,43
PP2	1,33	93,01	0,19
PP3	0,94	65,73	0,38
PP4	1,34	94,12	0,21
PP5	1,31	91,61	0,23
PP6	0,81	56,64	0,07

Từ kết quả thu được cho thấy xét về hiệu suất thu nhận nhựa dầu phương pháp trích ly bằng thiết bị siêu âm (PP4) và phương pháp trích ly động (PP2) vượt trội hơn các phương pháp còn lại nhưng xét về tính kháng khuẩn thông qua hàm lượng Allixin có trong nhựa dầu thì phương pháp trích ly từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân (PP1) là phương pháp ưu việt nhất. Phương pháp chưng cất kết hợp với trích ly cho hiệu suất và chất lượng sản phẩm kém nhất vì có sự tổn hao lớn nhựa dầu trong nước chưng và sự biến đổi hợp chất Allixin bởi nhiệt độ quá cao. Khi so sánh PP1 và PP3 ta thấy rõ hiệu quả của việc xử lý

nguyên liệu bằng enzym thủy phân khi trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi. Chúng tôi thử nghiệm phương pháp trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô trộn với nguyên liệu tươi (PP5) nhằm cải thiện nhược điểm của PP2 về hàm lượng allixin nhưng đã không thu được kết quả như mong muốn bởi vì tuy hàm lượng allixin có tăng so với PP2 nhưng không đáng kể, trong khi hiệu suất thu nhận nhựa dầu lại kém hơn.

Tóm lại, chúng tôi lựa chọn PP1 là phương pháp tối ưu nhất cho sản xuất nhựa dầu tỏi dùng cho dược phẩm quan tâm nhiều đến hàm lượng allixin và PP2 là phương pháp thích hợp nhất để sản xuất nhựa dầu tỏi cho thực phẩm mặc dù phương pháp trích ly bằng thiết bị siêu âm cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao hơn song phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp, đắt tiền không thật phù hợp cho sản xuất lớn và điều kiện Việt nam.

3.5. NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ TRÍCH LY NHỰA DẦU ỚT

3.5.1. Nghiên cứu chế độ xử lý nguyên liệu

3.5.1.1. Xác định chế độ sấy nguyên liệu

Ớt nguyên liệu được thái lát mỏng rồi sấy ở các chế độ khác nhau đến độ ẩm thích hợp (khoảng 6 - 7%). Sau đó, nguyên liệu được xay nhỏ ở cùng độ mịn, rồi trích ly ở các điều kiện công nghệ như nhau với khối lượng mẫu là 100g. Dịch trích ly được đuổi dung môi và được tinh chế để thu lấy nhựa dầu tinh khiết. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.41.

Bảng 3.41. Ảnh hưởng của chế độ sấy đến kết quả trích ly nhựa dầu ớt

Chế độ sấy	Thời gian sấy (h)	Độ ẩm (%)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận ND (%)		Nhận xét cảm quan
				Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL	
55-60°C	24	7	3,04	3,27	48,09	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
75-80°C	8	6	3,12	3,32	48,82	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
90-95°C	7	6	3,14	3,34	49,05	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
105°C	4	5	3,08	3,25	47,80	Đỏ sẫm, có hiện tượng biến đổi màu và mùi, vị
Phơi nắng	12	12	3,16	3,36	49,41	Màu đỏ tươi đậm, có hương vị đặc trưng của ớt
Sấy ở 90°C	1	6				

Kết quả đánh giá cảm quan ghi ở bảng trên cho thấy chất lượng nhựa dầu ớt không bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ sấy. Chỉ khi ở nhiệt độ quá cao ($\geq 105^{\circ}\text{C}$) mới có hiện tượng biến đổi màu sắc, mùi, vị ...Xử lý nguyên liệu bằng phương pháp phơi nắng đến độ ẩm 12%, sau đó sấy tiếp ở 90°C đến độ ẩm 6% cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất, sấy ở nhiệt độ $90-95^{\circ}\text{C}$ cho hiệu suất thấp hơn không nhiều và được dùng thay thế khi thời tiết xấu.

3.5.1.2. Lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp

Nguyên liệu sau khi phơi, sấy được xay với các độ mịn khác nhau và đem trích ly để thu nhận nhựa dầu. Kết quả thí nghiệm thể hiện ở bảng 3.42.

Bảng 3.42. Ảnh hưởng của độ mịn nguyên liệu đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ớt

Kích thước hạt NL (mm)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
$d \leq 0,5$	3,30	3,51	51,62
$0,5 < d \leq 1,0$	3,33	3,54	52,06
$1,0 < d \leq 1,5$	3,22	3,42	50,29
$1,5 < d \leq 2,0$	3,06	3,25	47,79
$2,0 < d \leq 3,0$	2,39	2,54	37,35

Chúng tôi lựa chọn độ mịn nguyên liệu thích hợp cho trích ly nhựa dầu ớt là: $0,5 < d \leq 1\text{mm}$.

3.5.1.3. Xử lý nguyên liệu bằng enzym

Nguyên liệu ốt có hàm lượng tinh bột không cao (19,57%) nhưng hàm lượng xenluloza lại khá cao (44,28%). Để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trích ly nhựa dầu ốt, chúng tôi đã tiến hành xử lý nguyên liệu bằng cách thủy phân với các enzym sau: Neutrase, Pectinex Ultra SPL, Cellulast, Viscozym. Quá trình thủy phân nguyên liệu được thực hiện với từng enzym riêng lẻ và với hệ enzym được kết hợp từ các enzym trên. Tuy nhiên, kết quả thu được cho thấy việc xử lý nguyên liệu bằng enzym thủy phân không mang lại hiệu quả mà việc tiến hành lại khá phức tạp, chi phí cao.

Vì vậy, chúng tôi nhận thấy không cần thiết phải xử lý nguyên liệu ốt bằng enzym thủy phân trước khi trích ly.

3.5.2. Nghiên cứu lựa chọn dung môi trích ly và ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ đến quá trình trích ly nhựa dầu ốt

3.5.2.1. Lựa chọn dung môi trích ly

Các dung môi và hệ dung môi được khảo sát bao gồm: Ete petrol, axeton, n-hexan, metanol, etyl axetat, cồn etylic 95%, cồn etylic 95% + nước (tỷ lệ 2:1), axeton + nước (tỷ lệ 2:1), metanol + nước (tỷ lệ 2:1), metanol + etyl axetat (tỷ lệ 1:1). Kết quả thí nghiệm được ghi trong bảng 3.43.

Bảng 3.43. Ảnh hưởng của dung môi trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Dung môi trích ly	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
Ete petrol	2,43	2,59	38,08
Axeton	2,62	2,79	41,03
n-Hexan	2,31	2,46	36,17
Metanol	3,39	3,60	52,94
Etyl axetat	2,57	2,73	40,15
Cồn etylic 95%	3,33	3,54	52,06
Cồn etylic + nước (2 : 1)	3,02	3,21	47,21
Axeton + nước (2 : 1)	2,54	2,70	39,71
Metanol + nước (2 : 1)	3,11	3,31	48,68
Metanol+etyl axetat (1 : 1)	3,06	3,26	47,94

Với kết quả thu được tại bảng 3.44, có thể nhận thấy metanol và cồn etylic 95% cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt cao nhất. Nhưng xét về khía cạnh kinh tế và độ an toàn thực phẩm thì cồn etylic 95% là dung môi thích hợp hơn cho trích ly nhựa dầu ốt.

3.5.2.2. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Qua kết quả khảo sát trong bảng 3.44, chúng tôi nhận thấy hiệu suất trích ly tăng khi số lần trích ly tăng. Tuy nhiên, nếu tăng số lần trích ly lên 4 lần, lượng nhựa dầu tăng thêm không đáng kể so với trích ly 3 lần mà chi phí sản xuất lại tăng. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn số lần trích ly thích hợp nhất là 3 lần.

Bảng 3.44. Ảnh hưởng của số lần trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Số lần TL	Lượng DM sử dụng (ml)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1	1000	2,58	2,74	40,36
2	Lần 1: 500 Lần 2: 500	3,33	3,54	52,06
2	Lần 1: 600 Lần 2: 400	3,42	3,64	55,50
3	Lần 1: 400 Lần 2: 300 Lần 3: 300	3,83	4,07	59,86
4	Lần 1: 350 Lần 2: 250 Lần 3: 200 Lần 4: 200	3,64	3,87	60,45

3.5.2.3. Ảnh hưởng tỉ lệ nguyên liệu/dung môi đến quá trình trích ly nhựa dầu ốt

Kết quả về ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi (NL/DM) đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt được thể hiện trong bảng 3.45.

Bảng 3.45. Ảnh hưởng của tỉ lệ nguyên liệu/dung môi đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Tỉ lệ NL/DM	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
1/8	3,24	3,45	50,69
1/9	3,61	3,84	56,48
1/10	3,83	4,07	59,86
1/11	3,98	4,23	62,27
1/12	4,01	4,27	62,73
1/14	4,03	4,29	63,05

Cân đối giữa lượng nhựa dầu thu được và chi phí sản xuất, chúng tôi lựa chọn tỉ lệ nguyên liệu/dung môi thích hợp nhất đối với trích ly nhựa dầu ốt là 1/11.

3.5.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Nguyên liệu ốt sau khi đã xử lý ở các chế độ đã lựa chọn được trích ly trong cùng các điều kiện công nghệ khác với khối lượng mỗi mẫu là 100g. Trong quá trình trích ly, nguyên liệu và dung môi được khuấy trộn với tốc độ cánh khuấy là: 200, 250, 300, 350, 400, 450 vòng/ phút. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.46.

Căn cứ vào bảng kết quả, chúng tôi chọn tốc độ khuấy trộn thích hợp nhất đối với trích ly nhựa dầu ốt là 350 v/phút.

Bảng 3.46. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Tốc độ khuấy trộn (v/ph)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
200	3,98	4,23	62,27
250	4,07	4,33	63,67
300	4,13	4,39	64,61
350	4,19	4,46	65,55
400	4,19	4,46	65,55
450	4,18	4,45	65,39

3.5.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Chúng tôi tiến hành trích ly ở các nhiệt độ: 30, 40, 50, 60, 70, 80°C nhằm xác định nhiệt độ trích ly cho hiệu suất trích ly cao nhất. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.47.

Bảng 3.47. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Nhiệt độ trích ly (°C)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		So với chất khô	So với lượng ND trong NL
30	4,19	4,46	65,55
40	4,67	4,96	71,01
50	5,08	5,40	79,41
60	5,52	5,88	86,48
70	6,14	6,54	96,12
80	6,23	6,63	97,47

Dựa vào bảng kết quả, ta thấy hiệu suất thu nhận nhựa dầu thay đổi rất nhiều tỉ lệ thuận với chiều tăng nhiệt độ trích ly. Hiệu suất trích ly cao nhất ở 80°C mà ở nhiệt độ này chất lượng của sản phẩm nhựa dầu còn tốt, đảm bảo các chỉ tiêu về thành phần và cảm quan.

Vì vậy, chúng tôi chọn nhiệt độ thích hợp cho quá trình trích ly nhựa dầu ốt là 80°C.

3.5.2.6. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Bảng 3.48. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt

Thời gian trích ly (giờ)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
		So với chất khô	So với lượng ND trong NL
8	5,37	5,71	83,97
9	5,75	6,12	89,96
10	5,98	6,36	93,55
11	6,08	6,47	95,17
12	6,21	6,61	97,15
13	6,23	6,63	97,47
14	6,24	6,64	97,62

Qua kết quả ở bảng 3.48, chúng tôi nhận thấy thời gian trích ly thích hợp nhất là 12 giờ vì nếu tăng thêm thời gian trích ly, lượng nhựa dầu thu được tăng lên không đáng kể so với các chi phí sản xuất.

3.5.2.7. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

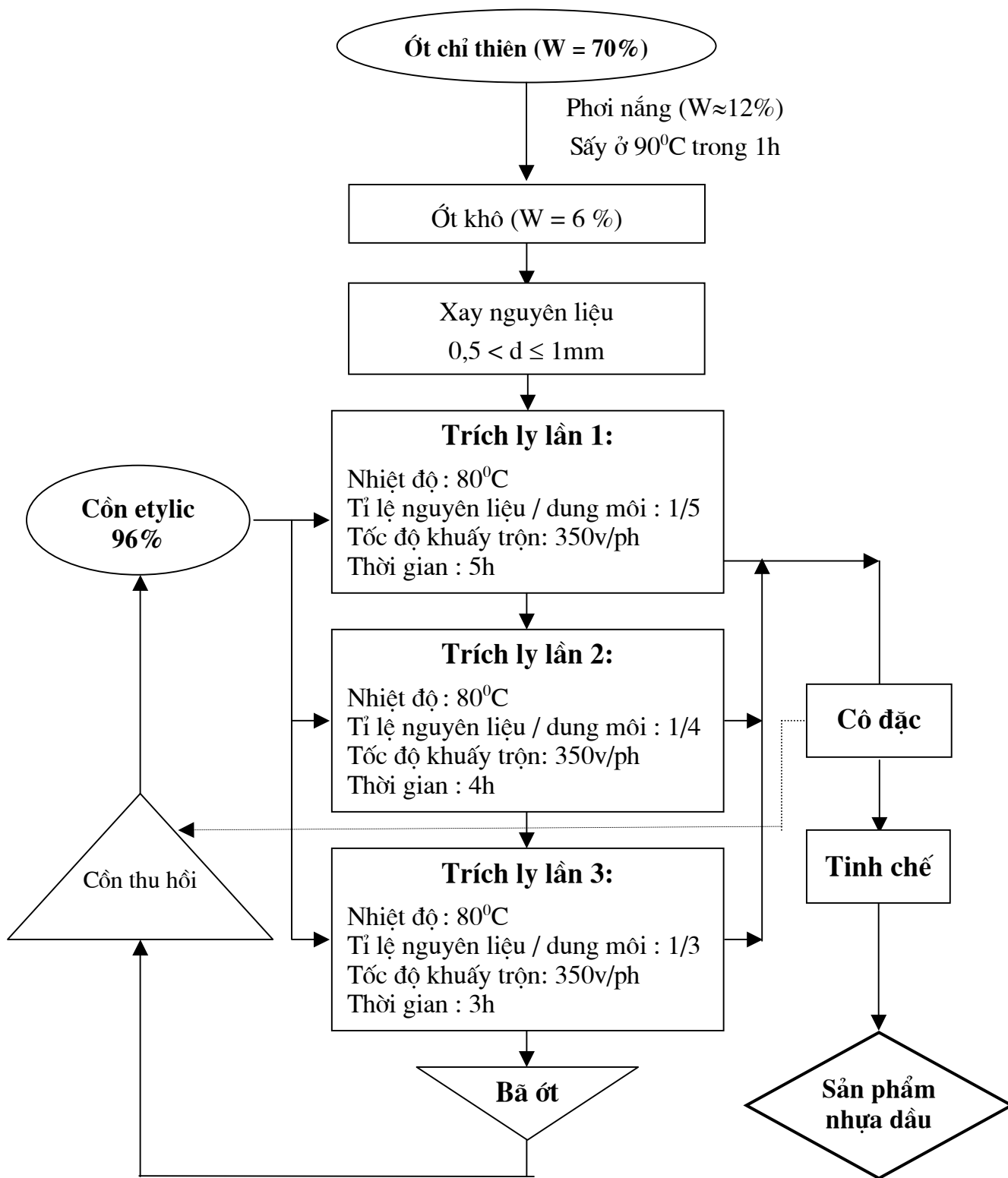
Chúng tôi tiến hành trích ly nhựa dầu ốt bằng các phương pháp sau: trích ly tĩnh, trích ly động (có khuấy trộn), trích ly bằng thiết bị siêu âm và trích ly bằng Soxlet. Hiệu suất thu nhận nhựa dầu ốt theo các phương pháp được thể hiện ở bảng 3.49.

Bảng 3.49. Ảnh hưởng của phương pháp trích ly đến hiệu suất trích ly nhựa dầu ốt

Phương pháp trích ly	Thời gian trích ly (h)	Lượng nhựa dầu thu được (g)	Hiệu suất thu nhận nhựa dầu (%)	
			Theo chất khô	Theo lượng ND trong NL
Tĩnh	12	2,05	2,18	32,06
	36	4,16	4,43	65,15
Động	9	5,75	6,12	89,96
	12	6,21	6,61	97,15
Bảng TB siêu âm	9	5,96	6,34	93,24
	12	6,22	6,62	97,38
Bảng Soxlet	9	5,67	6,03	88,68
	12	5,92	6,30	92,62
	15	6,07	6,45	94,85

Từ bảng kết quả ta thấy phương pháp trích ly động (có khuấy trộn nguyên liệu, dung môi) cho hiệu suất trích ly cao (chỉ thấp hơn trích ly bằng thiết bị siêu âm một chút), thời gian trích ly ngắn, thiết bị trích ly không quá phức tạp rất phù hợp với việc sản xuất ở quy mô lớn. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp trích ly động để trích ly nhựa dầu ốt.

Từ những kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đã đưa ra quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu ốt được thể hiện ở sơ đồ 3.3.



Sơ đồ 3.3. Quy trình công nghệ trích ly nhựa dầu ót

3.6. NGHIÊN CỨU TINH CHẾ SẢN PHẨM NHỰA DẦU GỪNG, ỚT, TỎI

3.6.1. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu gừng

Nhựa dầu gừng thô thu nhận được sau quá trình trích ly còn chứa các thành phần hòa tan không phải nhựa dầu (các hợp chất hương vị chỉ chiếm 20 - 30% nhựa dầu thô), dư lượng dung môi và nước còn khoảng 5-7%. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tinh chế nhựa dầu gừng theo những phương pháp sau:

3.6.1.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành như sau: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau trích ly và 80ml nước cất vào phễu chiết. Thêm 100ml dung môi (được chọn để khảo sát) và lắc kỹ rồi để yên cho phân lớp. Tách lớp dung dịch tan trong dung môi hữu cơ ra. Trích ly lại lớp dung dịch trong nước cất 2 lần bằng 80ml dung môi đã chọn. Gộp các lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ và làm khô bằng Na_2SO_4 . Lọc bỏ phần rắn rồi cô đuổi dung môi phần dung dịch dưới phễu lọc bằng máy cô quay chân không. Cuối cùng xác định hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu sạch.

Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.50.

Bảng 3.50. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất tạo mùi, %	Hàm lượng các hợp chất Gingerol, %	Nhận xét
Dietyl ete	2,23	44,6	22,78	26,15	Khó phân ly
Ete petrol	2,18	43,6	20,54	25,93	Khó phân ly
Etyl axetat	2,35	47,0	19,86	26,22	Thời gian phân ly dài
n-Hexan	2,14	42,8	19,42	23,48	Khó phân ly
Dicloetan	2,32	46,4	19,37	25,64	Thời gian phân ly dài
Diclotetan	2,27	45,4	19,31	25,39	Thời gian phân ly dài
Cloroform	2,36	47,2	19,83	26,07	Thời gian phân ly dài

Qua bảng kết quả ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với cloroform cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao nhất (47,2%), tiếp theo là etyl axetat (47,0%) và dicloetan (46,4%). Về hàm lượng các hợp chất tạo hương vị thì dietyl ete cho kết quả cao nhất nhưng hiệu suất thu nhận nhựa dầu khi tinh chế bằng dung môi này lại không cao, khó phân ly trong quá trình tinh chế, hơn nữa đây là một dung môi có nhiệt độ sôi rất thấp, không thích hợp với điều kiện sản xuất tại Việt Nam. Vì vậy, dung môi thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng là etyl axetat, dicloetan và cloroform.

3.6.1.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Cloroform + nước muối (PPI)

Cách tiến hành: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 50ml nước muối (NaCl) có nồng độ khác nhau từ 0,5 - 3M vào phễu chiết. Dùng 40ml dung môi cloroform (CHCl_3) để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Tách lớp dưới (dung dịch trong cloroform) ra. Lớp trên (phần dung dịch trong nước muối) được trích ly 2 lần nữa với 40ml cloroform. Các lớp dung dịch nhựa dầu trong cloroform được gộp lại và làm khô bằng Na_2SO_4 . Lọc bỏ phần chất rắn rồi dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.51.

Bảng 3.51. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PP1

Nồng độ dung dịch NaCl, M	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất Gingerol	Dư lượng dung môi
0	2,36	47,2	19,83	26,07	1,76
0,5	2,38	47,6	19,91	26,18	1,82
1,0	2,56	51,2	20,07	26,24	1,89
2,0	2,53	50,6	20,09	26,28	1,93
3,0	2,41	48,2	19,88	26,12	2,04

Ghi chú: Với nồng độ nước muối 1 - 2M, sự phân ly 2 lớp chất lỏng trong quá trình trích ly diễn ra khá dễ dàng.

Kết quả thu được cho thấy phương pháp tinh chế này cho hiệu suất tinh chế khá cao so với tinh chế bằng cách trích ly lại với từng dung môi riêng lẻ. Nồng độ nước muối là 1M và 2 M cho kết quả tinh chế tốt nhất: hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch và hàm lượng các hợp chất hương vị cao. Tuy nhiên, tinh chế theo phương pháp này có nhược điểm là cloroform là một dung môi rất độc hại nên chỉ phù hợp cho các thí nghiệm nhỏ.

3.6.1.3. Tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi Etyl axetat + Diclôetan (PP2)

Cách tiến hành: Cho 5g nhựa dầu thô thu được sau khi trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Dùng 50ml Diclôetan (hoặc Etyl axetat) để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Tách lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ ra. Lớp dung dịch trong nước được trích ly 2 lần nữa với 40ml Etyl axetat hoặc Diclôetan. Gộp các lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ và làm khô bằng Na₂SO₄. Lọc bỏ phần chất rắn. Dung dịch trong suốt thu được đem đổ vào dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.52.

Bảng 3.52. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PP2

Thứ tự trích ly	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất Gingerol	Dư lượng dung môi
1D+2E	2,44	48,8	20,07	26,10	1,72
2D+1E	2,38	47,6	20,54	25,96	1,87
1E+2D	2,59	51,8	21,24	26,04	1,69
2E+1D	2,64	52,8	21,58	26,19	1,63

Ghi chú: D = Diclôetan; E = Etyl axetat

So sánh kết quả tinh chế ở bảng 3.52 và bảng 3.50 ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với hệ dung môi etyl axetat và diclôetan cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch cao hơn hẳn trích ly với từng dung môi riêng lẻ. Trích ly theo thứ tự Etyl axetat - Diclôetan cho kết quả tốt hơn. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là kiểm soát dư lượng diclôetan trong sản phẩm nhựa dầu để không gây độc hại cho người tiêu dùng.

3.6.1.4. Tinh chế bằng phương pháp kết hợp ly tâm lắng với trích ly (PP3)

Qua thời gian dài theo dõi, chúng tôi nhận thấy nhựa dầu gừng thô dần dần phân thành 2 lớp rõ rệt, điều này chứng tỏ các hợp chất tạo hương vị và các thành phần khác có trong nhựa dầu gừng có trọng lượng riêng khác nhau, có thể tách rời nhau. Vì vậy, chúng tôi khảo sát phương pháp kết hợp ly tâm lắng với trích ly.

Cách tiến hành như sau: Cho 25g nhựa dầu thô vào ống ly tâm và đặt vào thiết bị ly tâm lắng để giúp cho quá trình phân lớp nhựa dầu nhanh hơn. Sau thời gian 15 phút, nhựa dầu phân lớp rõ ràng. Phần trên (nhựa dầu sạch) được lấy ra, cho vào bình sạch rồi đem cân để biết khối lượng. Lớp dưới được hoà vào trong 150ml nước cất, rồi đem trích ly với dung môi etyl axetat (1-3lần, mỗi lần 100ml). Phần nhựa dầu dính trong ống ly tâm được tráng sạch bằng etyl axetat. Gộp các dung dịch trong etyl axetat lại và làm khô bằng Na_2SO_4 trong thời gian 4 giờ. Tiếp đó, lọc bỏ phần chất rắn, dung dịch trong suốt thu được đem đuổi dung môi trên thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu sạch. Lượng nhựa dầu tinh khiết bằng tổng hai lượng nhựa dầu sạch được đem cân. Xác định hiệu suất thu nhận và các thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch để từ đó lựa chọn được phương pháp thích hợp cho việc tinh chế nhựa dầu gừng. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.53.

Bảng 3.53. Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng theo PP3

Số lần trích ly với E.A	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Thành phần cơ bản của nhựa dầu sạch, %		
			Hợp chất tạo mùi	Hợp chất tạo vị	Dư lượng dung môi
0	13,1	52,4	13,25	27,15	0,74
1	15,2	60,8	13,39	27,24	0,81
2	16,4	65,6	13,36	27,28	0,85
3	16,5	66,0	13,35	27,20	0,93

Ghi chú: E.A = Etyl axetat

Kết quả thu được cho thấy: nhìn chung tinh chế theo phương pháp này hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu sạch cao, đặc biệt hàm lượng các hợp chất tạo mùi cao hơn hẳn so với các phương pháp tinh chế khác do phần lớn lượng nhựa dầu sạch thu được không phải qua các quá trình xử lý (trích ly lại, cô đuổi dung môi) nên tổn thất tinh dầu, nhựa dầu ít. Một ưu điểm nữa của phương pháp tinh chế này là dư lượng dung môi thấp. So sánh lượng nhựa dầu sạch thu được khi số lần trích ly lại với etyl axetat khác nhau ta thấy trích ly lại càng nhiều lần thì hiệu suất thu nhận càng tăng. Nhưng khi trích ly lại 3 lần thì hiệu suất tăng không nhiều so với 2 lần, trong khi đó dư lượng dung môi trong sản phẩm nhựa dầu lại tăng đáng kể. Vì vậy, trích ly lại với etyl axetat 2 lần là thích hợp hơn cả.

Các kết quả thu được từ những nghiên cứu về tinh chế nhựa dầu gừng cho thấy phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly lại bằng etyl axetat 2 lần là phương pháp tinh chế nhựa dầu gừng hiệu quả nhất. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn phương pháp này để tinh chế nhựa dầu gừng trong sản xuất thực nghiệm.

3.6.2. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu tỏi

Nhựa dầu tỏi thô thu nhận được sau khi trích ly có hàm lượng khoảng 30% trong dung môi cồn etylic, vì nếu đun sôi dung môi, nhựa dầu tỏi sẽ ở dạng sệt rất khó lấy ra khỏi bình cất, hơn nữa nếu gia nhiệt lâu sẽ ảnh hưởng đến chất lượng nhựa dầu. Giống như nhựa dầu gừng thô, nhựa dầu tỏi thô có chứa các thành phần hoà tan không phải nhựa dầu. Để nâng cao chất lượng nhựa dầu, tiện lợi cho việc bảo quản và sử dụng nhựa dầu tỏi, chúng tôi tiến hành khảo sát các phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi thô như sau:

3.6.2.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành: Cho 6g nhựa dầu tỏi thô thu được sau trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Thêm 60ml dung môi (được chọn để khảo sát) và lắc kỹ rồi để yên cho phân lớp. Tách lớp dung dịch tan trong dung môi hữu cơ ra. Trích ly lại lớp dung dịch trong nước cất 2 lần bằng 40ml dung môi đã chọn. Gộp các lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ và làm khô bằng Na_2SO_4 . Lọc bỏ phần rắn rồi cô đuổi dung môi phần dung dịch dưới phễu lọc bằng máy cô quay chân không. Cuối cùng, xác định hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu sạch.

Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.54.

Bảng 3.54. Kết quả tinh chế nhựa dầu tỏi với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị, %	Nhận xét cảm quan
Dietyl ete	1,09	60,55	30,76	Hương thơm ngát đặc trưng cho tỏi
Ete petrol	1,01	56,11	29,34	Hương vị tương đối tốt, hài hoà
Etyl axetat	1,06	58,89	31,12	Hương thơm ngát đặc trưng cho tỏi
n-Hexan	0,98	54,44	26,08	Kém mùi thơm tự nhiên
Dicloetan	0,97	53,89	25,57	Kém mùi thơm tự nhiên
Diclotetan	0,91	50,56	25,23	Kém mùi thơm tự nhiên
Cloroform	0,93	51,67	25,84	Kém mùi thơm tự nhiên

Từ kết quả ở bảng 3.54 ta thấy tinh chế bằng cách trích ly lại với dietyl ete cho hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch cao nhất, tiếp theo là etyl axetat, ete petrol, n-hexan. Nhưng xét về hàm lượng các hợp chất hương vị thì nhựa dầu tinh chế với etyl axetat có hàm lượng các hợp chất hương vị cao nhất. Các dung môi n-hexan, dicloetan, diclotetan, cloroform cho hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu thấp.

3.6.2.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi

Theo kết quả thu được ở phần 3.6.2.1, các dung môi thích hợp cho tinh chế nhựa dầu tỏi là: dietyl ete, etyl axetat, n-hexan và ete petrol nhưng dietyl ete có nhiệt độ sôi quá thấp nên không an toàn, không phù hợp với tình hình thực tế sản xuất ở nước ta. Vì vậy, chúng tôi khảo sát các hệ dung môi hợp thành từ etyl axetat, ete petrol và n-hexan. Đó là:

- Hệ dung môi I: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi II: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi III: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi IV: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi V: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi VI: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 2 : 1.

- Hệ dung môi VII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 1 : 1 : 1.
- Hệ dung môi VIII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1.

Cách tiến hành như sau: Cho 6g nhựa dầu thô thu được sau trích ly và 50ml nước cất vào phễu chiết. Thêm 70ml hệ dung môi (được chọn để khảo sát) để trích ly nhựa dầu trong phễu chiết. Tách lớp dung dịch tan trong dung môi hữu cơ ra. Trích ly lại lớp dung dịch trong nước cất 2 lần bằng 50ml hệ dung môi đã chọn. Gộp các lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ và làm khô bằng Na₂SO₄. Lọc bỏ phần rắn rồi cô đuổi dung môi phần dung dịch dưới phễu lọc bằng máy cô quay chân không sẽ thu được nhựa dầu sạch

Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.55.

Bảng 3.55. Kết quả tinh chế nhựa dầu tỏi với các hệ dung môi khác nhau

Hệ dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị %	Nhận xét cảm quan
HDM I	1,07	59,44	30,02	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM II	1,02	56,67	28,94	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM III	1,10	61,11	31,23	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM IV	1,08	60,00	30,98	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM V	1,04	57,78	30,47	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM VI	1,13	62,78	31,35	Hương vị đặc trưng, hài hoà
HDM VII	1,12	62,22	31,39	Hương vị rất tốt, hài hoà
HDM VIII	1,15	63,89	31,46	Hương vị rất tốt, hài hoà

Kết quả thu được cho thấy hầu hết các hệ dung môi (trừ HDM II và VI) cho kết quả tinh chế tốt hơn từng dung môi riêng lẻ (etyl axetat, ete petrol và n-hexan) trong đó hệ dung môi VIII cho hiệu suất tinh chế cao nhất, chất lượng sản phẩm nhựa dầu tốt.

Ngoài các phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi như trên, chúng tôi cũng thí nghiệm với phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly nhưng không thu được kết quả như mong muốn do trọng lượng riêng của các thành phần trong nhựa dầu tỏi không chênh lệch nhau nhiều.

Sau toàn bộ những nghiên cứu về tinh chế nhựa dầu tỏi, chúng tôi lựa chọn phương pháp tinh chế nhựa dầu tỏi thích hợp nhất là trích ly lại với hệ dung môi VIII (etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1).

3.6.3. Nghiên cứu tinh chế nhựa dầu ớt

3.6.3.1. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các loại dung môi có tính hoà tan chọn lọc cao

Cách tiến hành: Cho 10g nhựa dầu thô thu được sau trích ly và 100ml nước cất vào phễu chiết. Thêm 100ml dung môi (được chọn để khảo sát) và lắc kỹ rồi để yên cho phân lớp. Tách lớp dung dịch tan trong dung môi hữu cơ ra. Trích ly lại lớp dung dịch trong nước cất 2 lần bằng 70ml dung môi đã chọn. Gộp các lớp dung dịch trong dung môi hữu cơ và làm khô bằng Na₂SO₄. Lọc bỏ phần rắn. Cô đuổi dung môi phần dung dịch dưới phễu lọc bằng máy cô quay chân không sẽ thu được nhựa dầu sạch. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.56.

Bảng 3.56. Kết quả tinh chế nhựa dầu ốt với các loại dung môi khác nhau

Loại dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị %	Nhận xét cảm quan
Dietyl ete	5,86	58,6	10,25	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
Ete petrol	5,74	57,4	10,18	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
Etyl axetat	5,82	58,2	10,09	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
n-Hexan	5,69	56,9	10,14	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
Diclotetan	4,97	49,7	9,96	Màu và vị tương đối tốt
Dicloetan	4,91	49,1	9,85	Màu và vị tương đối tốt
Cloroform	4,85	48,5	9,82	Màu và vị tương đối tốt

Từ kết quả thu được cho thấy dietyl ete cho hiệu suất và chất lượng nhựa dầu cao nhất, etyl axetat cho hiệu suất thu nhận và hàm lượng các hợp chất hương vị thấp hơn một chút, tiếp đó là ete petrol và n-hexan. Xét về toàn diện, chúng tôi chọn etyl axetat là dung môi thích hợp nhất đối với việc tinh chế nhựa dầu ốt.

3.6.3.2. Tinh chế bằng cách trích ly lại với các hệ dung môi

Chúng tôi tiến hành trích ly lại nhựa dầu ốt thô với các hệ dung môi hợp thành từ etyl axetat, ete petrol và n-hexan. Đó là:

- Hệ dung môi I: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi II: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi III: etyl axetat : n-hexan tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi IV: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 1.
- Hệ dung môi V: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 1 : 2.
- Hệ dung môi VI: etyl axetat : ete petrol tỷ lệ 2 : 1.
- Hệ dung môi VII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 1 : 1 : 1.
- Hệ dung môi VIII: etyl axetat : n-hexan : ete petrol tỷ lệ 2 : 1 : 1.

Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.57.

Bảng 3.57. Kết quả tinh chế nhựa dầu ốt với các hệ dung môi khác nhau

Hệ dung môi	Lượng ND sạch thu được, g	Hiệu suất thu nhận, % theo ND thô	Hàm lượng các hợp chất hương vị %	Nhận xét cảm quan
HDM I	5,89	58,9	10,29	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM II	5,82	58,2	10,12	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM III	5,87	58,7	10,45	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM IV	5,96	59,5	10,78	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM V	5,90	59,0	10,34	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM VI	5,92	59,2	10,56	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM VII	58,6	58,6	10,96	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt
HDM VIII	5,93	59,3	10,87	Màu và vị tốt đặc trưng cho ốt

Nhìn chung, các hệ dung môi trên cho kết quả tinh chế chênh lệch nhau không nhiều. So với kết quả tinh chế bằng cách trích ly lại với từng dung môi: etyl axetat, ete petrol, n-hexan, tinh chế với các hệ dung môi cho kết quả tốt hơn nhưng không đáng kể.

Vì vậy, xét cả về hiệu quả tinh chế và chi phí sản xuất, chúng tôi lựa chọn phương pháp tinh chế thích hợp nhất đối với nhựa dầu ốt là trích ly lại với dung môi etyl axetat.

3.7. NGHIÊN CỨU XỬ LÝ BÃ

3.7.1. Phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi

Chúng tôi đã tiến hành phân tích một số thành phần cơ bản của bã gừng, ớt, tỏi về một số chỉ tiêu cơ bản như: thành phần một số nguyên tố vi lượng cơ bản, thành phần xơ, hàm ẩm, chất vô cơ và hữu cơ. Kết quả ghi lại trong bảng 3.58.

Bảng 3.58. Kết quả phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi

Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Bã gừng	Bã ớt	Bã tỏi
Hàm lượng Cu	ppm	16,02	9,38	5,99
Hàm lượng Pb	ppm	5,325	8,40	1,018
Hàm lượng Zn	ppm	68,65	23,80	29,087
Hàm lượng Fe	ppm	83,85	84,30	85,34
Hàm lượng As	ppm	1,785	0,206	0,218
Hàm ẩm	%	13,5	8,8	11,5
Hàm lượng xenlulo	%	31,5	25,4	22,7
Hàm lượng chất vô cơ	%	2,24	1,90	0,64
Hàm lượng chất hữu cơ	%	97,76	98,10	99,36

Kết quả phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi cho thấy hàm lượng các chất kim loại trong bã gừng, ớt, tỏi là không cao, không gây độc cho sức khỏe của người và động vật. Trong khi đó hàm lượng xenluloza và các chất hữu cơ trong bã gừng và bã ớt là khá cao, rất thích hợp nếu đem sử dụng làm cơ chất nuôi cấy nấm ăn và nấm dược liệu. Riêng với bã tỏi, hàm lượng xenluloza hơi thấp. Tuy nhiên, với hàm lượng chất hữu cơ và xenluloza như trên, bã tỏi cũng có thể sử dụng để thử nghiệm trồng nấm. Để khẳng định điều này, chúng tôi đã tiến hành phân tích so sánh các thành phần về hàm ẩm, hàm lượng các chất vô cơ, hữu cơ... của bã gừng, ớt, tỏi và các cơ chất khác hiện đang được sử dụng để nuôi trồng nấm như rơm, rạ, bã mía.... Kết quả so sánh các thành phần này được ghi lại trong bảng 3.59.

Bảng 3.59. So sánh thành phần bã gừng, ớt, tỏi với một số cơ chất khác

Mẫu	Hàm ẩm (%)	Hàm lượng xenlulo (%)	Thành phần hữu cơ (%)	Thành phần vô cơ (%)
Gừng	13,5	31,5	97,76	2,24
Ớt	8,8	25,4	98,10	1,90
Tỏi	11,5	22,7	99,36	0,64
Mía	11,3	52,1	99,22	0,78
Rạ	16,0	45,6	99,70	0,30
Rơm	15,4	37,6	98,20	1,80

Kết quả phân tích so sánh cho thấy các thành phần từ bã gừng, ớt, tỏi không có sai khác nhiều so với các chất liệu nuôi trồng nấm khác. Chính vì lý do này mà chúng tôi tập trung vào hướng nghiên cứu trồng nấm.

3.7.2. Lựa chọn các chủng nấm có hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo cao

Để lựa chọn các chủng nấm trước khi đem nuôi trồng trên cơ chất gừng, ớt, tỏi, chúng tôi đã tiến hành phân tích, đánh giá hoạt tính enzym phân giải ligno-xenlulo của các chủng nấm hương, nấm đầu khỉ Nhật và nấm mỡ Braxin là 3 chủng nấm được liệu hiện đang được chú ý nghiên cứu trong chương trình của Viện Hoá học các HCTN.

Các chủng nấm được nuôi cấy trên môi trường rắn có bổ sung chất chỉ thị 2,2-azinobis(3-ethylthiazoline-6-sulfonate) (ABTS). Môi trường được sử dụng là môi trường Malt-ABTS và Soybean - ABTS.

Tất cả ba chủng nấm đều có hoạt tính sinh enzym phân giải lignin nên đều tạo vòng khuếch tán enzym có màu tím đậm trên môi trường Soybean - ABTS và màu xanh lá cây trên môi trường Malt - ABTS.

3.7.3. Nuôi cấy nấm trên cơ chất bã gừng, ớt, tỏi trong phòng thí nghiệm

3.7.3.1. Lựa chọn môi trường nuôi cấy nấm thích hợp

Bã gừng, ớt, tỏi sau khi được xử lý cùng với các nguyên liệu và đem khử trùng trong bình tam giác 500ml. Sau đó cấy giống trên bốn môi trường khác nhau phối trộn như trong phần nguyên liệu và phương pháp đã nêu, cấy nấm và quan sát. Kết quả được tổng kết ở bảng 3.60 và 3.61.

Bảng 3.60. Khả năng phát triển của nấm trên các môi trường khác nhau phối trộn từ bã gừng và bã ớt

Tên chủng	Môi trường			
	MT1	MT2	MT3	MT4
Nấm mỡ	Trung bình	Khá	Khá	Rất tốt
Nấm đầu khỉ	Trung bình	Khá	Rất tốt	Rất tốt
Nấm hương	Trung bình	Trung bình	Khá	Khá

Bảng 3.61. Khả năng phát triển của nấm trên các môi trường khác nhau phối trộn từ bã tỏi

Tên chủng	Môi trường			
	MT1	MT2	MT3	MT4
Nấm mỡ	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình
Nấm đầu khỉ	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình
Nấm hương	Yếu	Yếu	Yếu	Trung bình

Đối với bã gừng và bã ớt: Sau khoảng thời gian 12 ngày nuôi cấy cả 3 chủng nấm mỡ, nấm đầu khỉ và nấm hương đều phát triển tốt trên cả 4 loại môi trường nuôi cấy, kết quả được trình bày trong bảng 3.39. Trên môi trường MT4 sau khoảng thời gian nuôi cấy 20 ngày thì hệ sợi đã mọc gần kín bình. Điều này cho phép chúng tôi dùng môi trường 4 để tiến hành các thí nghiệm ở quy mô lớn hơn. Ngoài ra, sau khi nuôi trồng nấm còn thu được quả thể nấm. Vì vậy, bã thải sau trồng nấm có thể còn được sử dụng làm phân bón vi sinh.

Đối với bã tỏi: kết quả trồng nấm ở qui mô phòng thí nghiệm cho thấy nấm gần như không mọc được trên cơ chất có phối trộn bã tỏi.

3.7.3.2. Kết quả phân tích thành phần cơ chất sau khi nuôi cấy nấm

Sau khi nuôi cấy nấm 6 tuần trên môi trường số 4, chúng tôi đã tiến hành phân tích thành phần cơ chất và so sánh với các cơ chất khác là mía, rơm, rạ. Kết quả cho thấy sự giảm hàm lượng các thành phần chất xơ nói chung, giảm hàm lượng xenluloza và lignin trong các cơ chất đều rất đáng kể. Kết quả này rất có ý nghĩa trong nghiên cứu xử lý chất thải rắn chứa ligno-xenlulo trước khi đưa ra môi trường làm giảm thiểu đáng kể ô nhiễm môi trường đồng thời sử dụng bã thải sau trồng nấm làm phân bón là rất có ý nghĩa về mặt kinh tế và xã hội. Xem bảng 3.62 và 3.63.

Bảng 3.62. Sự giảm hàm lượng chất hữu cơ và xenlulo khi nuôi cấy nấm mốc 6 tuần

(Mỗi bình chứa 5g cơ chất + 20ml nước + 25ml dịch khoáng + 5ml dịch nấm A.Blazei)

Mẫu	Hàm lượng chất xơ (giá trị TB)			Hàm lượng xenlulo (giá trị TB)		
	m _{mẫu} (g)	m _{sau} (g)	giảm (%)	HL đầu (%)	HL sau (%)	Giảm (%)
Gừng	5	3,8427	23,1	31,5	25,6	18,7
Ớt	5	4,3810	12,4	25,4	21,2	16,5
Tỏi	5	3,8191	23,6	22,7	16,5	27,3
Mía	5	4,1241	17,5	52,1	48,4	7,1
Rạ	5	4,1724	16,6	45,6	39,9	12,5
Rơm	5	4,1830	16,3	37,6	33,4	11,2

Nhận xét: Hàm lượng chất xơ và xenlulo giảm đáng kể sau khi cấy nấm 3 tuần và sự giảm hàm lượng trên bã gừng, ớt, tỏi là hơn trên một số cơ chất khác là bã mía và rơm rạ.

Bảng 3.63. Xác định sự giảm hàm lượng Lignin thông qua đo mật độ quang

Mẫu	ABS cơ chất đầu	ABS sau nuôi cấy	Giảm ABS (%)
Gừng	0,148	0,115	22,3
Ớt	0,300	0,136	54,7
Tỏi	0,215	0,081	62,3
Mía	0,698	0,565	19,1
Rạ	0,752	0,715	5,0
Rơm	0,728	0,697	4,3

Nhận xét: Hàm lượng lignin giảm rất lớn đối với bã gừng, ớt, tỏi so với các mẫu đối chứng là bã mía và rạ, do các bã này đã được xử lý trước.

Như vậy, kết quả nuôi trồng nấm ở quy mô phòng thí nghiệm cho thấy bã gừng và bã ớt có thể sử dụng phối trộn để nuôi trồng nấm ăn và nấm dược liệu để thu sản phẩm nấm và tái sử dụng bã sau trồng nấm làm phân bón vi sinh. Đối với bã tỏi, mặc dù các kết quả phân tích bã sau 6 tuần nuôi cấy nấm cho thấy sự giảm hàm lượng các chất hữu cơ như xenluloza và lignin là rất đáng kể song nấm lại không có khả năng mọc tốt và hình thành quả thể trên cơ chất này. Vì vậy, bã tỏi chỉ có thể sử dụng nuôi trồng nấm để làm giảm hàm lượng các thành phần xơ trước khi sử dụng làm phân bón. Chúng tôi sẽ nghiên cứu xử lý bã tỏi theo một hướng khác.

3.7.4. Thử nghiệm trồng nấm ở qui mô thực nghiệm

Chúng tôi dùng môi trường 4 để tiến hành thí nghiệm tiếp theo đối với bã gừng và bã ốt. Đóng bịch, 1700g/bịch. Đem khử trùng paster bằng nồi hấp đơn giản dùng cho hộ nông dân. Đợi đến khi nguyên liệu nguội, cấy giống (3% giống). Quan sát tốc độ mọc. Sau khoảng thời gian 15 ngày thấy nấm sò đã đạt khoảng 1/2 bịch, các nấm khác thì phát triển chậm hơn.

3.7.5. Thử nghiệm chế biến và sử dụng bã tỏi:

Do việc thử nghiệm dùng bã tỏi phối trộn để nuôi trồng nấm không đạt kết quả tốt, chúng tôi đã có sáng kiến sử dụng thử nghiệm bã tỏi cho gà ăn. Xuất phát từ kinh nghiệm sử dụng tỏi để chữa cúm gà và cũng nhân có đợt cúm gà nên việc vận động bà con ở các hộ chăn nuôi gia đình sử dụng bã tỏi để phối trộn thức ăn cho gà đã cho các kết quả rất khả quan. Tỷ lệ phối trộn với thức ăn cho gà là thức ăn : bã tỏi là 7 : 3. Kết quả được tổng kết trong bảng 3.64.

Bảng 3.64. Kết quả thử nghiệm sử dụng bã tỏi trong chăn nuôi gà hộ gia đình

Hộ gia đình- Địa điểm	Đối tượng chăn nuôi	Tổng số con	Số con phát triển tốt	Số con chết
Bà Mậu- Hưng yên	Gà	10	10	0
Bà Cao - Hưng yên	Gà	14	14	0
Bà Hạnh- Hưng yên	Gà	20	20	0
Bà Yên- Hưng yên	Gà	18	18	0
Ông Trái- Hưng yên	Gà	15	15	0
Ông Tuất- Hưng yên	Gà	15	15	0
Bà Nhung- Hưng yên	Gà	12	12	0

Như vậy, 100% số gà nuôi thử nghiệm bằng bã tỏi phối trộn phát triển rất tốt. Tuy nhiên, cần mở rộng qui mô thử nghiệm để có thể kết luận chắc chắn hơn.

3.7.6. Thử nghiệm các hoạt tính trên bã ốt

Chúng tôi đã tiến hành chiết rút bã ốt bằng dung môi là MeOH, cô quay loại dung môi và dùng cặn làm chất liệu thô để thử nghiệm các hoạt tính: hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định, hoạt tính kháng 3 dòng tế bào ung thư người và hoạt tính chống oxy hoá. Kết quả cho thấy bã ốt sau khi tách chiết không có biểu hiện các hoạt tính trên (*xem kết quả ở phần phụ lục*). Có thể do bã ốt đã được chiết qua cồn nên các hoạt tính đã nằm hết ở phần dịch chiết (nhựa dầu). Vì theo các kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi, dịch chiết MeOH hạt ốt tươi có biểu hiện hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định và hoạt tính chống oxy hoá khá tốt.

Sau quá trình nghiên cứu cơ bản và bước đầu thử nghiệm sản xuất về xử lý bã gừng, tỏi, ốt sau trích ly chúng tôi đã thu được một số kết quả sau đây:

- Đã phân tích các thành phần của bã gừng và bã tỏi sau khi trích ly như: hàm ẩm, thành phần % chất xơ, hàm lượng xenlulo, hàm lượng chất hữu cơ và một số yếu tố vi lượng. Các kết quả này cho thấy hàm lượng hữu cơ và chất xơ là khá cao, cần phải tiến hành xử lý trước khi tái sử dụng.

- Thử khả năng phân giải các bã thải từ khâu nghiền cứu cơ bản khả năng hình thành enzym phân giải ligno-cellulose thông qua hệ nuôi cấy với chất chỉ thị enzym là ABTS trên môi trường rắn cho đến khả năng phân giải các thành phần hữu cơ của bã thải của nấm ăn và nấm dược liệu khi nuôi cấy trong phòng thí nghiệm và sau khi trồng nấm.
- Đã đưa ra được qui trình xử lý hợp lý để có thể sử dụng bã gừng và lựa chọn được môi trường nuôi cấy và các chế độ tối ưu để nuôi trồng nấm ở qui mô thí nghiệm.
- Đã thử nghiệm sử dụng bã tỏi làm thức ăn cho gà cho kết quả tốt.
- Chiết rút và thử hoạt tính kháng u thực nghiệm, hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định và hoạt tính chống ôxy hoá của bã ớt

Từ các kết quả thu được chúng tôi đề ra phương hướng sử dụng bã gừng, ớt, tỏi như sau: bã gừng sử dụng được tốt trong nuôi trồng nấm ăn; Bã tỏi sử dụng hiệu quả trong chăn nuôi; Bã ớt nên phân giải làm phân bón hữu cơ.

3.8. SẢN XUẤT THỬ NGHIỆM NHỰA DẦU GỪNG, ÓT, TỎI

3.8.1. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng

- Nguyên liệu: Gừng gié Hưng Yên tươi (có hàm lượng nhựa dầu 8,75% theo lượng chất khô)
- Xử lý nguyên liệu: rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 12%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 80°C đến độ ẩm khoảng 4-5%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn $d < 2\text{mm}$.

- Trích ly: được thực hiện trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (15kg nguyên liệu khô/mẻ) được gia nhiệt bằng hơi nước gián tiếp ở áp suất khí quyển với các điều kiện công nghệ như sau:

- ✓ Dung môi trích ly: cồn etylic 95%
- ✓ Số lần trích ly: 3 lần
- ✓ Tỷ lệ nguyên liệu/dung môi: 1/12
- ✓ Thời gian trích ly:
- ✓ Nhiệt độ trích ly:

- Lọc dịch trích ly:

- Cô đuổi dung môi: đầu tiên bằng thiết bị cô đặc 2 vỏ, gia nhiệt bằng hơi nước (áp suất dư khoảng 0,5 MPa) đến khi thu được dịch chiết có nồng độ chất tan cao thì chuyển sang cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi.

- Tinh chế: bằng phương pháp ly tâm lắng kết hợp với trích ly bằng etyl axetat (*xem phần 3.6.1.4*)

Mỗi mẻ nguyên liệu có khối lượng 15 kg bột gừng khô ($W = 4-5\%$), việc sử dụng và thao tác thiết bị luôn được chỉnh sửa cho thật phù hợp với quá trình thu nhận nhựa dầu gừng. Chất lượng nhựa dầu được đánh giá sơ bộ bằng phương pháp cảm quan.

Kết quả được thể hiện ở bảng 3.65.

Qua kết quả thu được từ sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng cho thấy phương pháp trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu ở nhiệt độ cao cho tốc độ trích ly và hiệu suất thu nhận nhựa dầu cao hơn phương pháp trích ly tĩnh. Ngược lại trích ly tĩnh có ưu điểm trích ly ở nhiệt độ phòng nên tốn năng lượng gia nhiệt và khuấy trộn nguyên liệu, thiết bị trích ly đơn giản. Vì vậy tùy theo điều kiện sản xuất mà ta lựa chọn phương pháp trích ly thích hợp. Đối với nhựa dầu gừng rất có giá trị cho nên phương pháp thích hợp là trích ly động.

Hiệu suất trích ly nhựa dầu gừng trong cùng điều kiện công nghệ trích ly như nhau nhưng có sự chênh lệch. Nguyên nhân dẫn đến kết quả này là do có sự chênh lệch về độ ẩm của nguyên liệu ban đầu và do sự sai lệch của thiết bị hoặc thao tác làm việc. Tuy vậy sự khác biệt này không nhiều và là điều khó tránh khỏi trong thực tế sản xuất.

Điều cần nhấn mạnh là chế độ xử lý nguyên liệu và chế độ công nghệ trích ly giữa thí nghiệm nhỏ và sản xuất thử nghiệm cũng có sự khác nhau tuy không nhiều. Độ mịn nguyên liệu thích hợp nhất khi trích ly nhựa dầu gừng ở quy mô nhỏ phòng thí nghiệm là: $1 \geq d \geq 2\text{mm}$, trong khi đối với sản xuất thực nghiệm là $d < 2\text{mm}$. Tốc độ khuấy trộn nguyên liệu ở phòng thí nghiệm là 350 vòng/phút nhưng trong sản xuất thực nghiệm là 50 vòng/phút. Nhiệt độ trích ly ở sản xuất thử nghiệm không thể khống chế chính xác như trong phòng thí nghiệm. Hiệu suất thu nhận nhựa dầu sạch với các thí nghiệm nhỏ đạt cao nhất là 96,5%, còn trong sản

xuất thử nghiệm là 95,1% (so với lượng nhựa dầu có trong nguyên liệu). Mặt khác, chất lượng nhựa dầu từ thí nghiệm nhỏ có phần nhỉnh hơn nhựa dầu từ sản xuất thử nghiệm song không nhiều. Như vậy, từ sản xuất thử nghiệm trích ly 300kg nguyên liệu gừng khô (tương đương khoảng 2500kg gừng tươi) đã thu được hơn 21kg nhựa dầu gừng có chất lượng tốt.

Bảng 3.65. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	1,004	6,97	Có hiện tượng mất mùi thơm ngát do cô đặc ở nhiệt độ cao, thời gian dài
2	động	1,157	8,03	
3	tĩnh	1,029	7,14	Vẫn còn hiện tượng mất mùi song đã giảm bớt đi
4	động	1,165	8,09	
5	tĩnh	1,023	7,10	Chất lượng nhựa dầu tương đối tốt
6	động	1,178	8,18	
7	tĩnh	1,032	7,16	Chất lượng nhựa dầu tương đối tốt
8	động	1,186	8,24	
9	tĩnh	1,046	7,26	Chất lượng nhựa dầu tốt
10	động	1,190	8,26	
11	động	1,192	8,28	Chất lượng nhựa dầu tốt
12	động	1,191	8,27	Chất lượng nhựa dầu tốt
13	động	1,188	8,25	Chất lượng nhựa dầu tốt
14	động	1,195	8,30	Chất lượng nhựa dầu tốt
15	động	1,192	8,28	Chất lượng nhựa dầu tốt
16	động	1,190	8,26	Chất lượng nhựa dầu tốt
17	động	1,196	8,31	Chất lượng nhựa dầu tốt
18	động	1,197	8,31	Chất lượng nhựa dầu tốt
19	động	1,194	8,29	Chất lượng nhựa dầu tốt
20	động	1,198	8,32	Chất lượng nhựa dầu tốt
Tổng cộng		22,943	TB: 7,97	

3.8.2. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu Tỏi

Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi được thực hiện trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (20kg nguyên liệu khô/mẻ). Giống tỏi ta Hải Dương (có hàm lượng nhựa dầu 1,27% theo trọng lượng chất khô) được rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 14%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 60°C để độ ẩm khoảng 7%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn $d < 2\text{mm}$. Quá trình trích ly nhựa dầu tỏi được tiến hành với dung môi trích ly là cồn etylic 95%. Trích ly được tiến hành 2 lần với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1: 8. Thời gian cho mỗi lần trích ly là 3 h đối với trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu liên tục và 24 h đối với trích ly tĩnh (sau 2h khuấy trộn bằng tay 1 lần). Nhiệt độ trích ly khoảng 50°C với trích ly động và nhiệt độ phòng (khoảng 25°C) đối với trích ly tĩnh. Dịch trích ly sau khi lọc sạch được đuổi dung môi bằng thiết bị cô quay chân không (dung tích

20L) đến trọng lượng không đổi. Sau đó, nhựa dầu thô được tinh chế bằng trích ly lại với dung môi etyl axetat để thu nhựa dầu sạch. Các kết quả thu được ghi ở bảng 3.66.

Bảng 3.66. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu tỏi

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	0,195	1,05	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
2	động	0,213	1,14	Mất một phần mùi thơm ngát
3	tĩnh	0,201	1,08	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
4	động	0,217	1,17	Mất một phần mùi thơm ngát
5	tĩnh	0,204	1,10	Chất lượng nhựa dầu tốt
6	động	0,215	1,15	Hơi mất mùi thơm ngát
7	tĩnh	0,206	1,11	Chất lượng nhựa dầu tốt
8	động	0,219	1,18	Hơi mất mùi thơm ngát
9	tĩnh	0,208	1,12	Chất lượng nhựa dầu khá tốt
10	động	0,221	1,19	Hơi mất mùi thơm ngát
Tổng cộng		2,099	TB: 1,13	

Nhựa dầu tỏi nhận được sau quá trình chiết tách cần được bảo quản trong côn 60% vì thành phần chính của nhựa dầu - Allixin rất kém bền. Mặt khác nhựa dầu ở dạng sệt đặc rất khó sử dụng. Vì vậy, ngay sau khi chiết tách nhựa dầu tỏi được bảo quản trong côn etylic 60% với tỉ lệ 1: 5, đây cũng là dạng sản phẩm nhựa dầu phổ biến trong thị trường thế giới.

Như vậy, từ 200 kg nguyên liệu tỏi khô (tương đương với 320 kg tỏi tươi) đã thu được 12 kg sản phẩm nhựa dầu (16,7% trong côn etylic 60%) có chất lượng tương đối tốt.

3.8.3. Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ớt

Sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ớt cũng được tiến hành trên hệ thiết bị trích ly có dung tích 150L (20kg nguyên liệu khô/m³). Giống ớt Chỉ thiên (có hàm lượng nhựa dầu 6,80% theo trọng lượng chất khô) được rửa sạch, thái lát và phơi khô đến độ ẩm khoảng 12%. Sau đó, đem sấy bằng tủ sấy có hệ thống thông gió ở nhiệt độ 100⁰C để độ ẩm khoảng 5%. Tiếp đó, nguyên liệu khô được xay nhỏ đến độ mịn d < 2mm. Quá trình trích ly nhựa dầu ớt được tiến hành với dung môi trích ly là côn etylic 95%. Trích ly được tiến hành 3 lần với tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1: 12. Thời gian cho mỗi lần trích ly là 3 h đối với trích ly động có khuấy trộn nguyên liệu liên tục và 24 h đối với trích ly tĩnh (sau 2h khuấy trộn bằng tay 1 lần). Nhiệt độ trích ly khoảng 80⁰C với trích ly động và nhiệt độ phòng (khoảng 25⁰C) đối với trích ly tĩnh. Dịch trích ly sau khi lọc sạch được đuổi dung môi tại thiết bị cô đặc hai vỏ, gia nhiệt bằng hơi nước (áp suất dư khoảng 0,5 MPa) đến khi thu được dịch chiết có nồng độ chất tan cao thì chuyển sang cô đặc bằng thiết bị cô quay chân không đến trọng lượng không đổi. Sau đó, nhựa dầu thô được tinh chế bằng trích ly lại với dung môi etyl axetat để thu nhựa dầu sạch. Các kết quả thu được ghi ở bảng 3.67.

Qua sản xuất thử nghiệm trích ly 200 kg nguyên liệu ớt khô (khoảng 2.000kg ớt tươi) chúng tôi thu được 12 kg nhựa dầu ớt có chất lượng rất tốt.

Bảng 3.67. Kết quả sản xuất thử nghiệm nhựa dầu ốt

Mê SX	Phương pháp trích ly	Lượng nhựa dầu thu được, kg	Hiệu suất thu nhận, %	Nhận xét
1	tĩnh	1,095	5,76	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
2	động	1,229	6,47	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
3	tĩnh	1,108	5,83	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
4	động	1,232	6,48	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
5	động	1,243	6,54	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
6	động	1,235	6,50	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
7	động	1,240	6,53	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
8	động	1,238	6,52	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
9	động	1,244	6,55	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
10	động	1,241	6,53	Màu đỏ đẹp, hương vị đặc trưng
Tổng cộng		12,105	TB: 6,37	Chất lượng nhựa dầu rất tốt

3.9. NGHIÊN CỨU PHỐI HƯƠNG

3.9.1. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho bánh, kẹo

Nhựa dầu gừng để có thể sử dụng tốt, tiện lợi trong các sản phẩm bánh kẹo cần được phối chế thêm chất định hương, chất ổn định mùi, các đơn hương phù hợp hay nói cách khác cần phải tạo nên một tổ hợp hương liệu từ nhựa dầu gừng. Hương liệu cho bánh kẹo cần có được các yêu cầu sau:

- Có hương vị đặc trưng, hài hoà phù hợp cho sản phẩm bánh kẹo
- Chịu được nhiệt độ cao (khoảng 80 - 90°C)
- Có độ đậm đặc cao sao cho liều lượng sử dụng khoảng 0,5 - 1g trong 1 kg sản phẩm

Các công thức phối chế của chúng được thể hiện trong bảng 3.68 và bảng 3.69.

Bảng 3.68. Các sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất kẹo

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml									
	ND gừng	TD chanh	TD cam	Hương bưởi	Diacetin	Propylen glycol	Côn 95%	Citral	vallinin g	Chất định hương
M1	100	1,0	-	-	30	40	799	0,3	3	30
M2	100	1,0	1,0	-	30	40	798	0,3	3	30
M3	100	1,0	1,5	0,5	30	40	797	0,3	3	30
M4	100	1,5	1,0	0,5	30	50	787	0,3	3	30
M5	100	1,5	1,5	1,0	30	55	776	0,5	3	35
M6	110	1,5	1,5	1,0	30	55	766	0,5	3	35
M7	120	1,5	1,5	1,0	30	55	756	0,5	3	35
M8	130	1,5	1,5	1,0	30	55	746	0,5	3	35
M9	140	1,5	1,5	1,0	30	55	736	0,5	3	35
M10	150	1,5	1,5	1,0	40	60	706	0,4	4	40
M11	150	1,5	2,0	1,0	45	70	680	0,5	4	50
M12	150	2,0	2,5	1,5	45	75	664	0,6	5	60
M13	160	2,0	2,5	1,5	45	75	654	0,6	5	60
M14	170	2,0	2,5	1,5	45	75	644	0,6	5	60
M15	180	2,0	2,5	1,5	45	75	634	0,6	5	60
M16	190	2,0	2,5	1,5	45	75	624	0,6	5	60
M17	200	2,0	2,0	1,5	50	90	584	0,6	5	70
M18	200	2,5	2,5	2,0	60	100	557	0,7	6	75
M19	250	2,5	2,5	2,0	70	120	478	0,7	7	80
M20	250	3,0	3,0	2,5	80	125	451	0,8	8	85

Bảng 3.69. Các sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml									
	ND gừng	TD chanh	TD cam	Hương bưởi	Diacetin	Propylen glycol	Cồn 95%	Citral	Valinin (g)	Chất định hương
B1	50	1,0	5	20	20	25	859	0,3	3	20
B2	50	1,5	5	20	20	25	859	0,3	3	20
B3	55	1,5	5	23	22	25	850	0,3	3	20
B4	55	1,5	6	25	23	28	839	0,5	3	22
B5	60	1,5	6	25	24	30	829	0,5	3	24
B6	63	1,5	6	25	24	30	826	0,5	3	24
B7	65	1,5	6	30	26	30	817	0,4	4	24
B8	67	1,5	6	30	26	30	815	0,4	4	24
B9	70	1,5	7	30	26	35	802	0,5	4	28
B10	72	1,5	7	30	26	35	800	0,5	4	28
B11	75	2,0	7	35	27	35	791	0,6	5	28
B12	78	2,0	7	35	27	35	788	0,6	5	28
B13	80	2,0	8	40	27	40	771	0,6	5	32
B14	83	2,0	8	40	27	40	768	0,6	5	32
B15	85	2,0	8	45	28	40	760	0,7	6	32
B16	87	2,0	8	45	28	40	758	0,7	6	32
B17	90	2,5	9	45	28	45	745	0,7	7	36
B18	95	2,5	9	45	28	45	740	0,7	7	36
B19	97	2,5	9	50	30	50	721	0,8	8	40
B20	100	2,5	9	50	30	50	718	0,8	8	40

3.9.2. Nghiên cứu phối hương tạo các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của nhựa dầu gia vị là tạo hương vị cho các sản phẩm gia vị được sử dụng trong các sản phẩm ăn liền, chế biến các đồ ăn thịt, cá, canh, phở..... Nhựa dầu gia vị có ưu điểm hơn các loại gia vị tươi là dễ bảo quản, vận chuyển, dễ dàng phối hương, điều vị và tiện lợi cho các công đoạn chế biến. Đối với mỗi loại sản phẩm sẽ đòi hỏi mỗi loại gia vị riêng đặc trưng. Theo yêu cầu của khách hàng và qua các tài liệu tham khảo chúng tôi đã tạo được các sản phẩm hương liệu gia vị dành cho sản xuất các loại gia vị. Từ rất nhiều các mẫu thử nghiệm chúng tôi lựa chọn được 30 hình hương tiêu biểu, tốt nhất để có thể ứng dụng sản xuất. Các công thức phối chế của chúng được thể hiện trong bảng 3.70 và bảng 3.71.

Bảng 3.70. Các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị ăn liền

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)									
	ND gừng	ND tỏi	ND ớt	Dầu thảo quả	TD hạt mùi	Chất định hương	Chất điều vị	Chất tạo nhũ	Propylen glycol	Cồn 95%
G1	5	50	5	1	0,5	10	20	40	20	869
G2	5	55	5	1	0,5	10	20	45	20	859
G3	5	60	10	2	0,5	10	20	45	20	848
G4	5	65	10	2	0,5	10	20	50	20	838
G5	6	65	10	2	0,5	10	20	50	20	837
G6	7	68	10	2	0,5	10	25	50	20	833
G7	8	70	10	2	0,5	10	25	50	20	830
G8	10	70	10	2	1,0	15	27	50	20	822
G9	10	75	15	3	1,0	15	30	50	20	811
G10	10	80	20	3	1,0	15	35	50	20	801
G11	10	80	25	4	1,0	20	40	50	20	791
G12	12	84	25	4	1,0	20	40	50	20	785
G13	13	87	30	4	1,1	20	40	55	20	171
G14	15	90	35	4	1,2	20	45	60	20	756
G15	15	100	40	5	1,5	20	50	60	20	740

Bảng 3.71. Các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị thịt, cá

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)									
	ND gừng	ND tỏi	ND ớt	Dầu thảo quả	TD hạt mùi	Chất định hương	Chất điều vị	Chất tạo nhũ	Propylen glycol	Cồn 95%
T1	5	80	50	5	1,0	20	40	50	20	769
T2	5	80	55	5	1,0	20	40	50	20	764
T3	5	80	60	5	1,0	20	45	50	20	759
T4	5	80	63	5	1,0	20	45	55	20	751
T5	5	80	67	5	1,0	20	45	55	20	747
T6	6	85	70	5	1,0	20	50	55	20	738
T7	6	90	70	5	1,0	20	50	55	20	733
T8	7	95	73	5	1,0	20	50	55	20	724
T9	8	95	75	5	1,2	25	50	60	20	711
T10	8	95	80	5	1,2	25	55	60	20	706
T11	8	97	85	5	1,2	25	55	60	20	699
T12	8	97	90	5	1,2	25	60	65	20	689
T13	9	100	95	5	1,2	25	60	67	20	678
T14	9	100	100	5	1,2	25	60	67	20	673
T15	10	100	100	5	1,5	25	60	70	20	669

3.9.3. Nghiên cứu tinh chế hương liệu cho dược phẩm

Xuất phát từ nhu cầu của thực tế sản xuất trong nước, chúng tôi nghiên cứu các biện pháp tinh chế và tạo các hình hương để có thể ứng dụng trong kỹ nghệ sản xuất thuốc tân dược. Hương liệu cho các sản phẩm dược phẩm có những đòi hỏi khắt khe về độ an toàn, không gây các phản ứng phụ cho người sử dụng và có phải có độ đậm đặc cao. Trong phần này chúng tôi nghiên cứu tạo ra các loại sản phẩm hương liệu gừng và tỏi

3.9.3.1. Tạo các sản phẩm hương gừng cho dược phẩm.

Tinh chế lại nhựa dầu gừng được nghiên cứu tỉ mỉ và đã lựa chọn được hai phương pháp phù hợp nhất như sau:

Phương pháp 1: Lấy 10g nhựa dầu gừng đã được làm sạch cho vào 100 ml hệ dung môi nước: etyl axetat (tỉ lệ theo thể tích 1:1) ở trong phễu chiết (dung tích 250ml). Sau đó lắc kỹ, đều rồi để yên cho phân lớp rõ ràng. Tách riêng phần dung dịch chất hữu cơ trong etyl axetat (lớp trên). Phần dung dịch nước (lớp dưới) được trích ly tiếp (2 lần) với 30 ml etyl axetat. Gộp các phần dung dịch etyl axetat lại, làm khô rồi lọc, phần chất lỏng sạch được đuổi dung môi bằng máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được nhựa dầu tinh khiết.

Phương pháp 2: Lấy 20g nhựa dầu gừng đã được làm sạch đem chưng cất phân đoạn chân không ($p = 20\text{mbar}$) để thu phân tinh dầu (các hợp chất dễ bay hơi). Phần chất không bay hơi được hoà tan trong 100ml cồn etylic 100%, rồi để yên trong nhiệt độ -10°C trong thời gian 24h. Sau đó gạn lọc phần chất rắn ra và hoà tan lại trong 50 ml cồn etylic 100% rồi để lạnh như trên (làm 2 lần). Gộp các dung dịch cồn etylic lại, rồi đuổi dung môi ở máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi sẽ thu được phân nhựa tinh khiết. Kết hợp phân tinh dầu và phần nhựa ta thu được nhựa dầu tinh khiết.

Kết quả tinh chế nhựa dầu gừng được thể hiện trong bảng 3.72.

Bảng 3.72. Tinh chế các mẫu nhựa dầu gừng

Mẫu nhựa dầu	Phương pháp tinh chế	Lượng nhựa dầu ban đầu, g	Lượng nhựa dầu tinh khiết, g	Hiệu suất thu nhận, %
G1	PP 1	10,0	5,83	58,3
	PP 2	10,0	5,21	52,1
G2	PP 1	10,0	5,94	59,4
	PP 2	10,0	5,25	52,5
G3	PP 1	100,0	60,06	60,1
	PP 2	100,0	52,98	53,0
G4	PP 1	100,0	60,17	60,2
	PP 2	100,0	53,09	53,1

Kết quả cho thấy nhựa dầu tinh khiết chỉ còn lại các hợp chất cay, tinh dầu và một phần chất màu. Nhựa dầu gừng thu nhận theo phương pháp 2 có độ tinh khiết cao hơn vì còn loại được phần lớn chất sáp có trong nhựa dầu. Trong hai phương pháp trên, phương pháp 2 tỏ ra ưu việt hơn nhưng thao tác khá phức tạp. Vì vậy, tùy thuộc vào điều kiện thực tế và yêu cầu đối với sản phẩm nhựa dầu tinh khiết mà lựa chọn một trong hai phương pháp trên.

Nhựa dầu tinh khiết có thể sử dụng ngay trong sản xuất dược phẩm, nhưng do yêu cầu của dược phẩm thường cần nhiều chất tạo vị là chính vì vậy cần phải phối chế lại cho phù hợp. Các mẫu hương liệu gừng được tạo ra theo các công thức được thể hiện ở bảng 3.73.

Bảng 3.73. Các công thức tạo hương liệu gừng cho dược phẩm

Mẫu	Thành phần tổ hợp hương liệu, ml (g)				
	Tinh dầu gừng	Nhựa gừng	Tinh dầu chanh	Diacetin	Propylen glycol
D1	2	56,9	0,1	3	40
D2	3	55,9	0,1	3	40
D3	4	53,9	0,1	3	40
D4	5	52,9	0,1	3	40
D5	6	51,8	0,2	3	40
D6	7	49,8	0,2	4	40
D7	8	48,8	0,2	4	40
D8	9	47,7	0,3	4	40
D9	10	46,7	0,3	4	40
D10	10	41,6	0,4	4	45

3.9.3.2. Tạo các sản phẩm hương tối cho dược phẩm.

Hương liệu tối sử dụng trong sản xuất dược phẩm ngoài các yêu cầu như đối với hương gừng, cần đảm bảo được hàm lượng hoạt chất kháng VSV chính là allicin. Vì vậy, không chỉ cần tìm được phương pháp tinh chế, công thức phối hương phù hợp, mà còn phải nghiên cứu các biện pháp bảo quản được tính kháng VSV của hương liệu tối.

Nhựa dầu tối sử dụng trong dược phẩm cần có độ tinh khiết cao để đảm bảo sức khỏe cho người sử dụng và phù hợp với các tiêu chuẩn dược điển. Vì vậy cần tìm các phương pháp tinh chế lại nhựa dầu tối sau khi đã được làm sạch. Cách tiến hành như sau:

Hoà tan 10g nhựa dầu tối (đã được làm sạch) vào 100ml cồn tuyệt đối, rồi để tại nhiệt độ -10°C trong thời gian 24h. Sau đó, đem lọc (ở nhiệt độ thấp) để loại bỏ các cặn chất rắn không tan. Các cặn này được hoà tan lại trong 30 ml cồn tuyệt đối và làm lạnh trở lại đến -10°C trong thời gian 24h, rồi đem lọc. Các dung dịch cồn trong thu được, được đuổi chân không ở máy cô quay chân không đến trọng lượng không đổi, sẽ thu được nhựa dầu tối tinh khiết. Các kết quả tinh chế nhựa dầu tối thu được ghi trong bảng 3.74.

Nhựa dầu tinh khiết thu được ở thể lỏng, có màu vàng với thành phần hầu hết là các chất tạo hương và vị.

Bảng 3.74. Kết quả tinh chế các mẫu nhựa dầu tối

Mẫu nhựa dầu	Lượng nhựa dầu ban đầu, g	Lượng nhựa dầu tinh khiết, g	Hiệu suất thu nhận, %
T1	10	6,54	65,4
T2	10	6,67	66,7
T3	50	33,42	66,8
T4	50	33,48	67,0
T5	100	67,06	67,1

- Các phương pháp bảo quản nhựa dầu tỏi

Thành phần chính của nhựa dầu tỏi là allicin rất nhạy cảm với nhiệt độ và các tác nhân lý hoá khác, Vì vậy cần phải có chế độ bảo quản đặc biệt. Dựa theo các tài liệu tham khảo chúng tôi thử nghiệm bảo quản trong các dung môi khác nhau và ở nhiệt độ thường và ở trong tủ lạnh. Các sản phẩm nhựa dầu được đựng trong lọ kín, tối màu. Kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.75.

Bảng 3.75. Kết quả bảo quản nhựa dầu tỏi sau các thời điểm khác nhau

Dung môi	Nhiệt độ thường 25 ⁰ C			Nhiệt độ lạnh (5 ⁰ C)		
	30 ngày	45 ngày	60 ngày	30 ngày	45 ngày	60 ngày
Nước	++++	+++	++	+++++	+++++	++++
Etanol 100%	+++	++	+	++++	+++	++
Etanol 95%	+++	++	+	++++	+++	++
Etanol 70%	+++	+++	++	++++	++++	+++
Etanol 50%	++++	+++	++	+++++	+++++	++++
Etanol 60% + axit citric (0,1%)	++++	++++	+++	+++++	+++++	++++
Etanol 50% + axit citric (0,1%)	+++++	+++++	++++	+++++	+++++	+++++

Ghi chú: Các kí hiệu về chất lượng nhựa dầu tỏi sau các thời gian bảo quản khác nhau

+++++ : Chất lượng còn rất tốt, hầu như không có sự biến đổi về mùi và vị

++++: Chất lượng còn tốt, bắt đầu có sự biến đổi về mùi, vị, tính kháng VSV giảm ít

+++ : Chất lượng khá, hiện tượng biến đổi mùi vị khá rõ rệt, tính kháng VSV giảm đáng kể

++ : Mùi vị và tính kháng VSV giảm nhiều

+ : Chất lượng xấu, tính kháng VSV kém

3.9.4. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu và thử nghiệm vào sản xuất

3.9.4.1. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu gừng cho bánh, kẹo và thử nghiệm vào sản xuất

Các sản phẩm hương liệu nói chung thường được đánh giá chất lượng qua các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan. Các chỉ tiêu hoá lý được xác định theo các tiêu chuẩn Việt nam. Các chỉ tiêu cảm quan gồm trạng thái, màu sắc, mùi và vị được đánh giá bởi hội đồng đánh giá cảm quan bằng cách cho điểm (điểm tối đa là 20 điểm). Trong các chỉ tiêu cảm quan chỉ tiêu về mùi vị là quan trọng nhất, đặc biệt cần lưu ý về đặc tính và độ bền của mùi vị.

Các kết quả xác định được thể hiện trong bảng 3.76 và bảng 3.77.

Bảng 3.76. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu gừng cho sản xuất kẹo

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d ₄ ²⁵	Chỉ số chiết quang, n _D ²⁰	Đánh giá cảm quan
M1	3,3	0,04	2,1	0,834	1,4917	16,8
M2	3,3	0,04	2,3	0,835	1,4921	17,2
M3	3,3	0,04	2,2	0,836	1,4922	17,9

M4	3,2	0,04	2,4	0,838	1,4923	18,0
M5	3,2	0,04	2,4	0,839	1,4926	18,2
M6	3,1	0,05	2,5	0,841	1,4934	18,3
M7	3,1	0,05	2,6	0,843	1,4942	18,5
M8	3,0	0,05	2,5	0,845	1,4955	18,7
M9	3,0	0,05	2,6	0,847	1,4967	18,8
M10	2,9	0,05	2,6	0,850	1,4978	19,0
M11	2,8	0,06	2,7	0,851	1,4981	18,9
M12	2,7	0,06	2,7	0,852	1,4983	19,1
M13	2,7	0,06	2,7	0,854	1,5004	18,9
M14	2,6	0,06	2,8	0,856	1,5019	18,8
M15	2,6	0,07	2,7	0,859	1,5031	18,9
M16	2,5	0,07	2,9	0,861	1,5045	18,9
M17	2,4	0,07	2,8	0,869	1,5058	18,7
M18	2,3	0,07	2,9	0,870	1,5062	19,2
M19	2,0	0,07	2,8	0,872	1,5064	19,0
M20	1,9	0,08	2,9	0,873	1,5068	18,8

Bảng 3.77. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu gừng cho sản xuất bánh

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_4^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
B1	3,5	vết	1,8	0,823	1,4892	16,9
B2	3,5	vết	1,8	0,823	1,4893	17,2
B3	3,4	vết	1,9	0,823	1,4892	17,5
B4	3,4	vết	1,9	0,824	1,4894	17,4
B5	3,3	vết	1,8	0,824	1,4896	17,6
B6	3,3	0,03	1,9	0,824	1,4896	17,9
B7	3,3	0,03	1,9	0,825	1,4998	18,4
B8	3,3	0,03	2,0	0,825	1,4999	18,2
B9	3,2	0,04	2,0	0,825	1,5001	18,8
B10	3,2	0,04	2,0	0,826	1,5001	19,0
B11	3,2	0,04	2,1	0,826	1,5003	18,8
B12	3,2	0,04	2,0	0,826	1,5004	18,5
B13	3,2	0,04	2,1	0,827	1,5006	18,7
B14	3,1	0,05	2,1	0,827	1,5007	18,9
B15	3,1	0,05	2,1	0,828	1,5009	19,2
B16	3,1	0,05	2,2	0,829	1,5011	19,4
B17	3,0	0,05	2,1	0,830	1,5013	19,1
B18	2,9	0,05	2,2	0,831	1,5015	18,8
B19	2,9	0,06	2,2	0,832	1,5016	18,7
B20	1,9	0,06	2,3	0,833	1,5018	18,9

Qua các kết quả phân tích và đánh giá cho thấy: các mẫu M12, M18 (sản xuất kẹo) và B15, B16 (sản xuất bánh) có chất lượng lượng tốt và phù hợp nhất. Các mẫu hương kẹo M12 và M18 được đưa vào sản xuất thử nghiệm kẹo xốp gừng tại Nhà máy kẹo Hải Hà. Các mẫu B12, B16 được thử nghiệm tạo hương cho bánh bích quy tại xưởng thực nghiệm của Bộ môn Đường bột - Viện Công nghiệp Thực phẩm. Các cơ sở sản xuất trên đều có nhận xét là các mẫu hương liệu B15, B16 và M12, M18 khi sử dụng với tỷ lệ 0,08 - 0,1% đạt yêu cầu trong sản xuất bánh, kẹo. Sản phẩm sử dụng các hương liệu trên có hương vị thơm ngon đặc trưng mùi gừng, chất lượng tương đương với hương liệu cùng loại nhập khẩu của Pháp (*xem thêm phiếu nhận xét*).

3.9.4.2. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho các loại gia vị và thử nghiệm vào sản xuất

Việc đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất gia vị thực phẩm được thực hiện theo các bước và các phương pháp phân tích, đánh giá tương tự như phân đánh giá chất lượng sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh kẹo. Kết quả được thể hiện ở trong bảng 3.78 và bảng 3.79.

Bảng 3.78. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất gia vị ăn liền

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_{4}^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
G1	3,5	0,03	2,0	0,836	1,5132	17,1
G2	3,5	0,03	2,1	0,836	1,5133	17,5
G3	3,5	0,03	2,2	0,838	1,5133	17,8
G4	3,4	0,04	2,3	0,838	1,5134	18,1
G5	3,4	0,04	2,3	0,838	1,5136	18,3
G6	3,4	0,05	2,3	0,839	1,5136	18,6
G7	3,4	0,05	2,4	0,839	1,5138	18,5
G8	3,3	0,05	2,4	0,840	1,5139	18,7
G9	3,3	0,06	2,5	0,841	1,5141	19,1
G10	3,2	0,06	2,6	0,841	1,5141	19,3
G11	3,2	0,06	2,6	0,842	1,5143	19,0
G12	3,2	0,07	2,7	0,842	1,5144	18,6
G13	3,1	0,07	2,7	0,843	1,5146	18,7
G14	3,1	0,07	2,8	0,843	1,5147	19,0
G15	3,0	0,07	2,9	0,845	1,5149	18,9

Từ các kết quả thu được cho thấy các mẫu G9 và G10 là có hương vị hài hoà và thích hợp nhất cho sản xuất gia vị của các sản phẩm ăn liền, trong khi đó các mẫu T4 và T5 là tốt nhất cho sản xuất gia vị thịt, cá. Các mẫu sản phẩm này đã được đưa vào thử nghiệm sản xuất tại Công ty cổ phần Thực phẩm Bình Tây, TP HCM. Nhìn chung tất cả các mẫu hương liệu được đánh giá có chất lượng tốt, tiện sử dụng và phù hợp với việc sản xuất các loại gia vị cho các sản phẩm ăn liền (fast food) ở quy mô công nghiệp (có bản nhận xét của cơ sở sản xuất kèm theo).

Bảng 3.79. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất gia vị thịt, cá

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng lượng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_4^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
T1	3,1	0,04	2,4	0,839	1,5241	18,1
T2	3,1	0,04	2,4	0,841	1,5243	18,5
T3	3,1	0,04	2,5	0,843	1,5244	18,9
T4	3,0	0,04	2,6	0,845	1,5245	19,2
T5	3,0	0,05	2,6	0,847	1,5246	19,3
T6	3,0	0,05	2,7	0,850	1,5248	19,0
T7	3,0	0,05	2,7	0,851	1,5249	18,8
T8	2,9	0,05	2,8	0,852	1,5251	18,7
T9	2,9	0,06	2,9	0,854	1,5254	18,3
T10	2,9	0,06	2,9	0,856	1,5257	18,1
T11	2,8	0,06	3,1	0,859	1,5259	18,0
T12	2,8	0,06	3,1	0,861	1,5261	17,8
T13	2,8	0,06	3,2	0,869	1,5264	17,7
T14	2,7	0,07	3,3	0,870	1,5267	17,2
T15	2,7	0,07	3,3	0,872	1,5298	16,8

3.9.4.3. Đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất dược phẩm và thử nghiệm vào sản xuất

Việc đánh giá chất lượng các sản phẩm hương liệu cho sản xuất dược phẩm cũng được thực hiện theo các bước và các phương pháp phân tích, đánh giá tương tự như phần đánh giá chất lượng sản phẩm hương liệu gừng cho sản xuất bánh kẹo nhưng với độ chính xác đòi hỏi cao hơn. Kết quả được thể hiện ở trong bảng 3.80.

Bảng 3.80. Các chỉ tiêu hoá lý và cảm quan của hương liệu cho sản xuất dược phẩm

Mẫu	Độ ẩm, %	Độ tro, %	Tổng KL nặng, ppm	Tỷ trọng, d_4^{25}	Chỉ số chiết quang, n_D^{20}	Đánh giá cảm quan
D1	0,2	0,40	2,2	1,025	1,5281	17,5
D2	0,2	0,40	2,2	1,025	1,5278	17,7
D3	0,2	0,40	2,1	1,024	1,5276	18,1
D4	0,2	0,35	2,1	1,024	1,5273	18,2
D5	0,2	0,35	2,0	1,023	1,5270	18,5
D6	0,1	0,35	2,0	1,022	1,5266	18,8
D7	0,1	0,30	1,9	1,021	1,5262	19,2
D8	0,1	0,30	1,9	1,020	1,5258	19,4
D9	0,1	0,30	1,9	1,018	1,5254	19,5
D10	0,1	0,25	1,8	1,016	1,5251	19,3
Nhựa dầu tỏi	0,1	0,10	1,6	1,008	1,5324	19,2

Nhìn chung các sản phẩm hương gừng và hương tỏi cho sản xuất dầu gừng đáp ứng được các yêu cầu khắt khe của sản xuất dược phẩm. Theo kết quả đánh giá cảm quan các mẫu D7-D10 cho chất lượng hương vị hài hoà nhất.

Các mẫu hương gừng và hương tỏi đã được đưa vào sản xuất thử nghiệm tại Công ty Xuất nhập khẩu Y tế II (VIMERDIMEX II) thay thế sản phẩm nhựa dầu cùng loại của Trung Quốc. Kết quả phân tích và sản xuất thử nghiệm cho thấy chất lượng các loại hương liệu gừng và tỏi tương đương với các sản phẩm cùng loại của Trung Quốc và đạt được các tiêu chuẩn dược điển yêu cầu (có bản nhận xét của cơ sở sản xuất kèm theo). Đặc biệt, chúng tôi đã ký được hợp đồng nguyên tắc cung cấp 10 tấn hương liệu gia vị và đã ký Hợp đồng cung cấp 200kg nhựa dầu gừng (đợt I) cho Công ty VIMERDIMEX II với trị giá hợp đồng là 308.000.000đ.

3.10. NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CHẤT LƯỢNG CÁC SẢN PHẨM NHỰA DẦU GỪNG, ỚT, TỎI

3.10.1. Xác định các chỉ số lý hoá và chất lượng cảm quan của sản phẩm nhựa dầu

Với mục đích kiểm tra và đánh giá chất lượng sản phẩm thu nhận được từ qui trình công nghệ chiết tách đã nghiên cứu được ở trên, chúng tôi tiến hành xác định một số chỉ số hoá lý và cảm quan của sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi.

Bảng 3.81. Các chỉ số lý hoá và cảm quan của nhựa dầu gừng, ớt, tỏi

Chỉ số	Nhựa dầu gừng	Nhựa dầu tỏi PP1	Nhựa dầu tỏi PP2	Nhựa dầu ớt
Tỷ trọng d_{30}^{30} , g/ml	1,024	1,089	1,094	1,031
Chỉ số khúc xạ, n_D^{20}	1,5106	1,5807	-	-
Chỉ số axit	1,81	4,83	4,28	5,26
Chỉ số este	1,35	1,69	1,55	2,74
Trạng thái	Sệt, sánh	Trong suốt	Sệt	Sệt
Mùi	đặc trưng của gừng	đặc trưng của tỏi tươi	đặc trưng của tỏi	mùi hăng đặc trưng
Vị	Cay	Cay	Cay	Cay nóng
Màu sắc	Nâu đậm	Vàng nâu	Nâu	đỏ đậm

Qua kết quả từ bảng 3.81 cho thấy các chỉ số hoá lý và cảm quan của cả 3 loại nhựa dầu gừng, ớt, tỏi đều phù hợp với các chỉ số hoá lý và cảm quan của các sản phẩm cùng loại lưu hành trên thị trường thế giới.

3.10.2. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu gừng

3.10.2.1. Xác định hàm lượng các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng

Việc xác định hàm lượng tinh dầu trong nhựa dầu gừng được tiến hành như trình bày trong phần *phương pháp nghiên cứu*. Kết quả chúng tôi xác định được hàm lượng tinh dầu trong các sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và thực nghiệm trong khoảng 19,7 - 26,5%, trong khi hàm lượng tinh dầu có trong nhựa dầu gừng của Trung Quốc (trích ly bằng CO₂ siêu tới hạn) hiện có trên thị trường Việt Nam là 28,64%, của nhựa dầu gừng Ấn Độ trên thị trường thế giới là 25 - 30% [87].

3.10.2.2. Xác định thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu gừng

Thông thường, các hợp chất bay hơi có trong nhựa dầu có sự thay đổi cả về thành phần và hàm lượng so với tinh dầu được chưng cất từ nguyên liệu tươi. Nguyên nhân của sự thay đổi này chủ yếu là do có sự tổn thất một số cấu tử có nhiệt độ sôi thấp trong quá trình tách dung môi trích ly. Ngoài ra, dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong các công đoạn của quá trình trích ly nhựa dầu từ nguyên liệu thực vật cũng như tùy thuộc vào bản chất của dung môi trích ly mà các cấu tử bay hơi đã bị biến đổi. Vì vậy, để tiện so sánh, chúng tôi xác định cả thành phần của tinh dầu gừng từ nguyên liệu tươi. Kết quả phân tích được ghi trong bảng 3.82.

Bảng 3.82. Thành phần các hợp chất bay hơi trong tinh dầu và nhựa dầu gừng

TT	Thành phần	Tinh dầu		Nhựa dầu	
		Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	2-Heptanol	4,82	0,13	-	-
2	α -Pinene	5,64	0,31	-	-
3	Camphene	6,02	1,34	-	-
4	6-Methyl-5-hepten-2-one	7,06	0,35	7,06	0,09
5	Myrcene	7,14	0,36	-	-
6	β -Phellandrene	8,28	1,70	-	-
7	1,8-Cineole	8,36	2,77	8,36	0,50
8	Linalool	10,55	0,92	10,55	0,35
9	Citronellal	12,32	0,25	-	-
10	Borneol	12,73	1,81	12,73	1,16
11	4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-one	13,45	0,46	-	-
12	α -Terpineol	13,59	1,39	13,58	0,74
13	L-Citronellol	14,86	0,50	14,85	0,30
14	2,3-Epoxygeranial	15,01	0,47	-	-
15	Neral	15,28	5,52	15,27	0,28
16	Cyclopentane	15,46	1,06	-	-
17	Trans-Geraniol	15,74	0,27	15,72	0,43
18	Nerol	15,90	0,31	-	-
19	Geraniol	15,93	0,41	-	-
20	Geranial	16,28	7,54	16,26	0,39
21	E-Citral	16,37	0,24	-	-
22	Bornyl Acetate	16,76	0,33	-	-
23	2-Undecanone	17,01	0,31	17,01	0,23
24	Citronellyl Acetate	18,94	1,09	-	-
25	(+)-Cycloisositivene	19,31	0,18	19,31	0,11
26	α -Copaene	19,65	0,35	19,66	0,44
27	Geranyl Acetate	19,93	6,39	19,92	0,22
28	β -Elemene	20,17	0,55	20,18	0,28
29	α -Bergamotene	-	-	21,53	0,13
30	Trans- β -Farnesene	22,17	0,55	22,18	0,53
31	Aromadrene	22,30	0,30	22,30	0,38
32	α -Selinene	22,74	0,46	22,75	0,43
33	α -Amorphene	-	-	22,79	0,51
34	Ar-Curcumene	23,00	10,58	23,01	10,36
35	Aromadrene alcohol	-	-	23,08	0,56
35	α-Zingiberene	23,37	9,42	23,46	39,88
36	Garmacrene-D	23,43	2,15	-	-
37	α -Muurolene	-	-	23,55	0,36
38	β-Bisabolene	23,75	7,65	23,78	15,59
39	β -Cubebene	23,85	0,24	23,88	0,72
40	(-)- α -panasinsen	24,03	0,29	24,06	0,49
41	β-Sesquiphellandrene	24,22	6,16	24,27	16,46
42	Trans- γ -Bisabolene	24,44	0,23	24,46	0,53

43	Elemol	24,96	0,53	24,97	0,79
44	Germacrene B	25,17	0,28	25,19	0,84
45	Nerolidol	25,37	1,01	25,37	0,70
46	Zingiberene	26,14	0,49	26,14	0,18
47	Fanesol 2	26,81	1,51	26,81	0,58
48	β -Maaliene	27,00	0,49	26,99	0,18
49	Unknown from lime oil	27,28	1,08	27,28	0,78
50	β -Eudesmol	27,84	0,80	27,84	0,54
51	Germacrene B	27,94	0,56	27,92	0,58

Ghi chú: Một số thành phần nhỏ khác chưa xác định được cấu trúc và tên gọi nên chúng tôi không ghi trong bảng này (xem phụ lục).

Qua kết quả thu được, số lượng các cấu tử bay hơi tìm thấy trong tinh dầu gừng là 68, trong khi ở nhựa dầu gừng là 49. Một số hợp chất terpene có nhiệt độ sôi thấp như: α -pinene, camphene, myrcene, β -phellandrene ... không có mặt trong nhựa dầu gừng, ngược lại, một số thành phần có nhiệt độ sôi cao có mặt trong nhựa dầu gừng nhưng không có trong tinh dầu. Tuy nhiên, các thành phần chính đều có mặt cả ở trong tinh dầu và nhựa dầu như α -zingiberene, ar-curcumene, β -bisabolene và β -sesquiphellandrene mặc dù có sự khác nhau về hàm lượng. Các thành phần chính khác của tinh dầu gừng như neral, geranial, geranyl acetate cũng có mặt trong nhựa dầu nhưng với hàm lượng rất thấp. Đặc biệt, trong thành phần bay hơi của nhựa dầu gừng hàm lượng của α -zingiberene rất cao (39,88% - so với 9,42% ở tinh dầu).

3.10.3. Xác định hàm lượng các hợp chất cay trong nhựa dầu gừng

Thành phần chất cay chính của nhựa dầu gừng là các hợp chất gingerol. Các hợp chất này có cực đại hấp thụ tại 282nm, không bay hơi nên không thể phân tích trực tiếp bằng sắc ký khí được. Chúng tôi đã xây dựng phương pháp xác định hàm lượng chất cay của gừng (gingerol) bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Việc chuẩn bị mẫu được tiến hành như sau: Cân chính xác 2g mẫu, cho vừa đủ với metanol thành 10ml trong bình định mức. Lấy 200 μ l dịch metanol cho tinh chế bằng phương pháp chiết pha rắn trên cột C_{18} (100mg C_{18} - Cartridge của hãng Chromabond được hoạt hoá bởi MeOH). Giải hấp bằng MeOH để được 1ml dung dịch phân tích HPLC.

Hàm lượng các hợp chất gingerol được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn với chất chuẩn gingerol tinh khiết. Đường chuẩn gồm các điểm 0.5 ppt - 7.5ppt sao cho bao gồm nồng độ của mẫu phân tích cũng trong phạm vi đó. Hàm lượng gingerol trong mẫu phân tích được tính như sau:

$$X = \frac{X_{ppt} \cdot 10}{m} (\%)$$

Trong đó: X: hàm lượng gingerol trong mẫu, %, X_{ppt} : nồng độ gingerol trong mẫu phân tích
m: khối lượng mẫu, g

Các kết quả thu được cho thấy hàm lượng gingerol trong các mẫu nhựa dầu gừng thí nghiệm và thực nghiệm là 24,29 - 27,17%, trong khi đó hàm lượng gingerol trong sản phẩm dịch chiết gừng (trích ly bằng CO_2 siêu tới hạn) của Trung Quốc trên thị trường Việt Nam được chúng tôi xác định cùng một phương pháp là 21,32%. Hàm lượng gingerol trong các sản phẩm nhựa dầu gừng trên thế giới dao động từ 20 - 30%.

3.10.4. Xác định hàm lượng và thành phần các chất dễ bay hơi trong sản phẩm nhựa dầu tỏi

Phương pháp công nghệ không chỉ ảnh hưởng đến hiệu suất thu nhận mà còn ảnh hưởng lớn đến chất lượng nhựa dầu, đặc biệt đối với nhựa dầu tỏi. Kết quả đánh giá cảm quan ở trên cho thấy sản phẩm nhựa dầu tỏi thu được từ 2 phương pháp PP1 và PP2 tuy chất lượng đều tốt, giữ được hương vị đặc trưng của tỏi nhưng ít nhiều cũng có sự khác biệt về hương vị. Chúng tôi tiến hành xác định hàm lượng và thành phần các chất bay hơi (tinh dầu) trong nhựa dầu tỏi thu được từ 2 phương pháp trên. Kết quả thể hiện ở bảng 3.83 và 3.84.

Bảng 3.83. Hàm lượng các chất dễ bay hơi và thành phần các chất bay hơi chính trong nhựa dầu tỏi

Nhựa dầu tỏi	Hàm lượng các HC bay hơi, %	TS cấu tử bay hơi	Các cấu tử chính
PP1	37,6	37	+ 2-Vinyl-4H-1,3-dithiin.. (17,59%) + 3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin... (18,97%) + Disulphide, di-2-propyl (5,44%)
PP2	34,8	40	+ 2-Vinyl-4H-1,3-dithiin... (21,18%) +5-Ethylthiazole (19,82%) + 3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin... (9,58%) + Diallyl disulphide (6,12%)

Ghi chú:

PP1: trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng enzym thủy phân

PP2: trích ly nhựa dầu tỏi từ nguyên liệu khô

Bảng 3.84. Thành phần các chất dễ bay hơi trong nhựa dầu tỏi

TT	Thành phần	Nhựa dầu tỏi (PP1)		Nhựa dầu tỏi (PP2)	
		Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	1-Propyne, 3,3'-oxybis	1,29	5,47	1,29	2,47
2	Sulfur dioxide	1,44	4,95	1,48	3,63
3	2-Propene-1-ol	1,63	4,12	1,65	5,14
4	Cyclopentanol	-	-	1,87	1,24
5	Ethyl Acetate	1,98	15,69	1,99	2,72
6	1-Propene, 3-(methylthio)-	2,72	2,44	-	-
7	n-Propyl acetate	2,96	1,79	-	-
8	Dimethyldisulfide	3,38	1,05	-	-
9	Toluene	3,71	0,40	-	-
10	Hexanal	4,24	0,42	-	-
11	Acetic acid, butyl ester	4,51	0,39	-	-
12	1-Propene, 3,3'-thiobis-	5,26	0,97	5,26	0,62
13	p-Xylene	5,46	0,44	-	-
14	nd	6,31	5,18	6,29	1,22
15	Disulfide, methyl propyl	6,56	0,61	-	-
16	Methyl-trans-propenyl-disulfide	6,71	0,52	-	-
17	Camphene	6,87	0,20	-	-

18	nd	7,01	2,33	7,01	1,24
19	Trisulfide, dimethyl	7,24	0,42	7,25	0,53
20	1,8-Cineol	8,30	2,07	-	-
21	Disulphide, di-2-propenyl	9,13	5,44	9,13	6,12
22	2-Vinyl-1,3-dithiane	9,32	1,29	9,34	1,51
23	Diallyl disulphide	9,44	1,25	9,45	2,68
24	Thiophene, 2-ethyltetrahydro-	10,05	1,07	10,08	4,43
25	nd	-	-	10,25	0,23
26	nd	-	-	10,48	0,15
27	3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin	10,93	18,97	10,87	9,58
28	nd	-	-	11,02	0,25
29	Thiocyanic acid, methyl ester	11,11	0,18	11,10	0,22
30	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	11,31	17,59	11,31	21,18
31	nd	12,21	0,37	12,29	0,88
32	5-Ethylthiazole	12,47	2,57	12,57	19,82
33	Thiazole, 5-methoxy	12,62	0,16	12,66	1,09
34	1-Propene-1,1'thiobis	12,81	0,35	12,84	3,17
35	Hydrazine, 1,1-dipropyl	-	-	12,98	0,37
36	1-Propene, 3,3'-thiobis	13,06	0,44	13,07	0,50
37	nd	-	-	13,40	0,33
38	nd	-	-	13,53	0,65
39	nd	-	-	13,58	0,47
40	1-Methyl-1-n-propyl-1-silacyclo	-	-	14,23	0,19
41	Ar-Curcumene	14,81	0,09	-	-
42	nd	-	-	15,11	0,30
43	Diallyl tetrasulphide	-	-	15,61	1,99
44	3-Phenyl-1H-1,2,4-triazole	16,98	0,15	17,00	1,39
45	nd	17,06	0,18	17,07	0,52
46	Thiophene, 2-hexyl-	17,40	0,11	-	-
47	nd	-	-	17,88	0,47
48	nd	-	-	17,99	0,41
49	Borinic acid, diethyl-, trimeth..	-	-	18,15	0,81
50	N-Diflourophosphinodimethylhydro	-	-	18,34	0,49
51	Benzaldehyde, 2-methoxy-	-	-	18,96	0,04
52	Silane ethoxytrimethyl-	19,86	0,16	19,86	0,70

Ghi chú: nd: không xác định

Kết quả phân tích cho thấy nhựa dầu tỏi của PP2 có tổng số các cấu tử bay hơi cao hơn nhựa dầu tỏi của PP1 nhưng hàm lượng các hợp chất dễ bay hơi của nhựa dầu theo PP2 lại thấp hơn PP1 một chút (37,6% so với 34,8%). Hơn nữa, nhựa dầu tỏi thu được theo PP1 chứa nhiều cấu tử có nhiệt độ sôi thấp hơn. Vì vậy, nhựa dầu thu được theo phương pháp này có nhiều mùi thơm tươi ngát hơn. So sánh thành phần các hợp chất dễ bay hơi có trong nhựa dầu thu được từ 2 phương pháp (bảng 3.84) ta thấy hầu hết các hợp chất sunphua chính đều có mặt trong cả 2 sản phẩm tuy hàm lượng của chúng có khác nhau. Một điều cần nhấn mạnh là thành phần chính, rất quan trọng của nhựa dầu tỏi là alixin đều không tìm thấy trong các sản phẩm nhựa dầu của cả hai phương pháp bởi hợp chất này rất kém bền, dễ bị biến đổi ở nhiệt độ cao khi phân tích GC-MS. Có thể alixin đã bị biến đổi thành các hợp chất sunphua khác.

3.10.5. Xác định hàm lượng Allixin trong sản phẩm nhựa dầu tỏi

Chúng tôi đã xây dựng phương pháp định lượng allixin bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Hàm lượng allixin được xác định theo phương pháp ngoại chuẩn. Theo đó, việc chuẩn bị mẫu được tiến hành như sau:

Chuẩn bị mẫu chuẩn:

Tỏi bóc vỏ nghiền nhỏ, chiết nhanh bằng siêu âm (2 lần) với hỗn hợp MeOH/H₂O. Lọc phần dịch trong cho qua cột lọc Merck RP-18. Xác định nồng độ Allixin của dung dịch bằng phương pháp đo quang trên máy UV/VIS Spectrometer Jasco V-530 tại bước sóng 240nm. Hàm lượng Allixin được tính

$$C = \frac{Ax10000}{E}$$

Với C: nồng độ Allixin trong dung dịch, µg/ml

A: độ hấp thụ của dung dịch

E: hệ số hấp thụ của Allixin (=145,4)

Trên cơ sở nồng độ dung dịch Allixin pha loãng dựng đường chuẩn cho phân tích HPLC (Với nồng độ 10 - 80ppm thu được đường thẳng tuyến tính, không qua điểm 0, có hệ số tương quan 0,99967).

Chuẩn bị mẫu phân tích:

Lấy 100µl cho qua cột chiết pha rắn Merck RP-18 (100mg), giải hấp bằng MeOH/H₂O (50/50), cho đủ thành 1ml để phân tích HPLC theo đường chuẩn đã dựng.

Các kết quả xác định hàm lượng allixin trong các mẫu nhựa dầu tỏi theo phương pháp trích ly từ nguyên liệu tươi được xử lý enzym thủy phân là: 0,41 -0,45%, trong khi đó hàm lượng hợp chất này nhận được bằng phương pháp trích ly động từ nguyên liệu khô là: 0,17 - 0,20%. Qua tham khảo các tài liệu cho biết hàm lượng allixin trong các sản phẩm nhựa dầu tỏi trên thế giới dao động từ 0,4 -0,5%.

3.10.6. Xác định hàm lượng Capsaicinoid trong sản phẩm nhựa dầu ớt

Chúng tôi đã xây dựng phương pháp phân tích Capsaicinoid bằng Sắc ký lỏng hiệu năng cao và Sắc ký khí - Khối phổ. Cả hai phương pháp đều cho kết quả tốt song với mẫu là dịch chiết còn nhiều tạp chất không bay hơi nên nếu phân tích bằng sắc ký khí đòi hỏi phải xử lý mẫu phức tạp hơn. Do vậy, chúng tôi chỉ dùng phương pháp Sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) để tránh phải chiết mẫu trước khi phân tích.

Chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng Capsaicinoid trong nhựa dầu ớt thô và nhựa dầu ớt đã tinh chế. Kết quả phân tích cho hàm lượng Capsaicinoid trong nhựa dầu thô của loại ớt chỉ thiên dao động từ 8,18 - 9,76% (so với trong loại ớt vàng là 5,12 - 5,54%). Sau khi tinh chế, hàm lượng Capsaicinoid tăng lên khá nhiều: nhựa dầu ớt chỉ thiên là 10,76 - 11,09%; nhựa dầu ớt vàng là: 9,98-10,24%.

3.10.7. Xác định dư lượng dung môi trong các sản phẩm nhựa dầu

Các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt và tỏi khi đưa vào sản xuất thử nghiệm và áp dụng vào sản xuất đều được trích ly và tinh chế bằng dung môi không độc hại là cồn etylic 95% và etyl

axetat. Tuy vậy, chúng tôi vẫn xác định dư lượng dung môi trong các sản phẩm đó. Kết quả cho thấy dư lượng dung môi etyl axetat có trong các sản phẩm nhựa dầu < 1%.

3.10.8. Xác định hàm lượng kim loại nặng có trong các sản phẩm nhựa dầu

Đối với các sản phẩm dùng trong thực phẩm và dược phẩm thì hàm lượng kim loại nặng là một trong những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng sản phẩm. Chúng tôi đã tiến hành xác định hàm lượng kim loại nặng trong các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Sau khi xử lý, các mẫu được đem phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử đã trình bày trong phần phương pháp nghiên cứu. Kết quả thể hiện ở bảng 3.85.

Bảng 3.85. Hàm lượng các kim loại nặng trong nhựa dầu gừng, ớt, tỏi

Nhựa dầu	Hàm lượng (ppm)				
	Pb	As	Cd	Hg	Tổng KL nặng
Gừng	1,72 - 1,90	0,64 - 0,73	0,94 - 1,07	Vết	4,21 - 4,68
Tỏi PP1	1,53 - 1,61	0,57 - 0,63	0,87 - 0,95	Vết	3,96 - 4,17
Tỏi PP2	1,55 - 1,64	0,58 - 0,66	0,89 - 0,96	Vết	3,98 - 4,19
Ớt	1,85 - 1,96	0,71 - 0,78	1,02 - 1,09	Vết	4,82 - 4,95

Qua kết quả phân tích các mẫu sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và sản xuất thử nghiệm, hàm lượng các kim loại nặng đều ở mức giới hạn cho phép được sử dụng trong sản xuất thực phẩm và dược phẩm.

3.10.9. Xác định hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong các sản phẩm nhựa dầu

Việc xác định hàm lượng chất tro tổng số, tro axit và tro sunphat là một trong những yêu cầu bắt buộc khi đưa sản phẩm nhựa dầu vào sản xuất dược phẩm và một số loại thực phẩm. Thông thường, đối với một số sản phẩm dược phẩm thì hàm lượng tro tổng trong nhựa dầu gia vị < 1%, tro axit và tro sunphat < 0,2%.

Kết quả xác định các hàm lượng tro trong các sản phẩm nhựa dầu của đề tài được ghi trong bảng 3.86.

Bảng 3.86. Hàm lượng tro tổng số, tro axit và tro sunphat trong nhựa dầu

Hàm lượng (%)	Nhựa dầu gừng	Nhựa dầu tỏi		Nhựa dầu ớt
		PP1	PP2	
Tro tổng số	0,082 - 0,088	0,074 - 0,078	0,073 - 0,078	0,090 - 0,094
Tro axit	0,014 - 0,016	0,011 - 0,013	0,011 - 0,014	0,015 - 0,019
Tro sunphat	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

3.11. XÂY DỰNG DÂY CHUYỀN SẢN XUẤT NHỰA DẦU GIA VỊ QUI MÔ 500 KG NGUYÊN LIỆU/NGÀY

Theo kế hoạch được phê duyệt ban đầu, Đề tài được phép thiết kế hệ thống thiết bị trích ly và gia công chế tạo tại Việt nam hoặc mua từ Trung quốc nếu thấy phù hợp. Trong khi hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng - loại thiết bị bốc hơi hiện đại chưa từng có ở nước ta được mua từ Nhật bản. Đây chính là hệ thiết bị chủ chốt tạo ra sự khác biệt và rất phù hợp cho sản xuất nhựa dầu gia vị. Chúng tôi đã tổ chức các đoàn đi khảo sát thiết bị tại Trung quốc và Nhật bản. Từ thực tế khảo sát cho thấy:

- Hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng của Nhật bản tuy rất hiện đại nhưng quá đắt tiền (hơn 1 tỷ VNĐ), công suất quá nhỏ không phù hợp cho dây chuyền sản xuất thực nghiệm (công suất 500kg nguyên liệu/ngày).
- Trình độ thiết kế và chế tạo thiết bị cho công nghiệp thực phẩm và dược phẩm của Trung quốc (nhất là tại khu công nghiệp Thượng hải) rất nhanh và đạt trình độ cao, trong khi giá thành có thể chấp nhận được. Chúng tôi đã tham quan nhiều hệ thống thiết bị trích ly và hệ thiết bị bốc hơi bản mỏng cho sản xuất dược liệu từ thực vật. Các đặc tính kỹ thuật của các hệ thiết bị này phù hợp cho sản xuất nhựa dầu gia vị, đồng thời trùng với ý định thiết kế và xây dựng dây chuyền thiết bị của chúng tôi.

Vì vậy chúng tôi đã đề xuất và được Bộ KH & CN chấp thuận cho mua cả hai hệ thống thiết bị trích ly và hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng của Trung quốc. Chúng tôi đã kết hợp với phía đối tác Trung quốc thiết kế hai hệ thiết bị này trong cùng một hệ thống khép kín, hạn chế đến mức tối đa tổn thất dung môi và dịch trích ly. Về hệ thiết bị trích ly được cải tiến lắp thêm bộ khuấy trộn nguyên liệu và bộ phận lưu thông và đảo trộn dung môi cho thật phù hợp với việc trích ly nhựa dầu gừng, ớt và tỏi. Màng lưới lọc dịch ở đáy thiết bị cũng được thay đổi với mắt lưới nhỏ hơn... Hệ thiết bị bốc hơi màng mỏng được thiết kế cho bốc hơi nước đã được thiết kế lại cho phù hợp với bốc hơi các dung môi có nhiệt độ sôi thấp, đồng thời phù hợp với công suất hệ thiết bị trích ly cũng như phù hợp với sản phẩm nhựa dầu có độ nhớt rất cao. Sau hơn sáu tháng trao đổi, thiết kế và gia công chế tạo hệ thống thiết bị trích ly và bốc hơi màng mỏng khép kín, độc đáo, hiện đại và phù hợp cho chiết tách nhựa dầu gia vị đã được hoàn thành và được lắp đặt, chạy thử tại Xưởng sản xuất thực nghiệm Hương liệu và PGTP, Viện Công nghiệp thực phẩm (sơ đồ hệ thống thiết bị được thể hiện ở trang bên). Điều cần nhấn mạnh là việc tham gia thiết kế và mua thiết bị của Trung quốc đã giúp chúng tôi có số tiền dư ra hơn 400 triệu đồng để mua thêm thiết bị cô quay chân không Buchi R220 của Thụy sỹ, phục vụ cho việc tinh chế nhựa dầu (số tiền dự kiến ban đầu cho hệ thống thiết bị là 1.200 triệu đồng, nhưng thực mua chỉ gần 800 triệu đồng).

Thiết bị sấy, lò hơi và các thiết bị phụ trợ khác cũng được thiết kế lại hoặc mua mới theo nguồn vốn tự có để hoàn chỉnh được dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị 500kg nguyên liệu/ngày.

Chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng trên dây chuyền thiết bị này. Kết quả thu được rất khả quan, đặc biệt hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng đã phát huy hiệu quả cao. Quá trình thao tác đỡ nặng nhọc và dễ dàng hơn. Hiệu suất thu nhận và chất lượng nhựa dầu được tăng lên đáng kể. Đặc biệt hiệu suất thu hồi dung môi trích ly được tăng lên gấp rưỡi. Thời gian trích ly được rút ngắn hơn, chi phí cho sản xuất giảm xuống khá nhiều.

3.12. TÍNH TOÁN GIÁ THÀNH SẢN PHẨM NHỰA DẦU

Từ thực tế sản xuất thực nghiệm nhựa dầu gia vị chúng tôi có thể tính toán sơ bộ giá thành các sản phẩm nhựa dầu gừng, ớt, tỏi (đơn giá nguyên vật liệu, hoá chất... được tính vào thời điểm tháng 9/2004 khi chúng tôi xây dựng Dự án thực nghiệm).

3.12.1. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu gừng

Bảng 3.87. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu gừng

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu gừng tươi	Kg	7.550	8.000	60.400.000
2	Cồn etylic 95%	lít	3.330	10.000	33.300.000
3	Etyl axetat	lít	400	50.000	20.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.200.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	5.000.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.500.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	300.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	600.000
10	Chi khác	-	-	-	200.000
Tổng cộng					122.700.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					1.227.000

Giá bán 1kg nhựa dầu gừng (theo Hợp đồng đã ký với B.V. Pharma/Vimerdimex II Tp HCM) là 1.400.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 173.000đ.

3.12.2. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu tỏi

Bảng 3.88. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu tỏi (PP2)

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu tỏi tươi	Kg	11.000	9.000	99.000.000
2	Cồn etylic 95%	lít	9.050	10.000	90.500.000
3	Etyl axetat	lít	600	50.000	30.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.300.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	5.500.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.600.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	300.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	600.000
10	Chi khác	-	-	-	250.000
Tổng cộng					230.750.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					2.307.500

Giá bán 1kg nhựa dầu tỏi có thể bán trên thị trường là 2.550.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 242.500đ.

3.12.2. Tính toán giá thành sản phẩm nhựa dầu ốt

Bảng 3.89. Tính toán giá thành cho 100kg sản phẩm nhựa dầu ốt

TT	Nội dung	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đ	Thành tiền, đ
1	Nguyên liệu ốt tươi	Kg	5.200	8.000	41.600.000
2	Cồn etylic 95%	lít	4.500	10.000	45.000.000
3	Etyl axetat	lít	600	50.000	30.000.000
4	Phụ liệu	-	-	-	1.400.000
5	Bao bì	-	-	-	200.000
6	Lương, phụ cấp, BHXH	-	-	-	6.500.000
7	Khấu hao, bảo trì thiết bị	-	-	-	1.500.000
8	Khấu hao nhà xưởng	-	-	-	350.000
9	Chi phí quản lý	-	-	-	700.000
10	Chi khác	-	-	-	300.000
Tổng cộng					127.550.000
Giá thành 1kg đơn vị sản phẩm					1.275.500

Giá bán 1kg nhựa dầu ốt có thể bán trên thị trường là 1.500.000đ (chưa tính VAT). Lãi xuất mỗi kg sản phẩm là 224.500đ.

PHẦN IV. KẾT LUẬN

Sau toàn bộ quá trình thực hiện các nội dung của Đề tài, chúng tôi có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Sau khi đánh giá chất lượng nguyên liệu gừng, ớt, tỏi đã lựa chọn được loại nguyên liệu thích hợp cho sản xuất nhựa dẫu:

- Nguyên liệu gừng: gừng gié Hưng Yên với hàm lượng nhựa dẫu là 10,61%.
- Nguyên liệu ớt: ớt chỉ thiên với hàm lượng nhựa dẫu là 6,80%
- Nguyên liệu tỏi: tỏi Hải Dương với hàm lượng nhựa dẫu là 1,43%.

Bên cạnh đó, chúng tôi cũng xác định được phương pháp bảo quản phù hợp cho mỗi loại nguyên liệu.

2. Đã kiểm tra và đánh giá chất lượng các loại dung môi sử dụng trong quá trình trích ly, tinh chế sản phẩm để phù hợp với việc nghiên cứu và sản xuất thực nghiệm nhựa dẫu gia vị. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã xác định được các biện pháp thu hồi và bảo quản dung môi thích hợp.

3. Đã đưa ra được qui trình công nghệ trích ly nhựa dẫu gừng với chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.1). Với quy trình này có thể được nhựa dẫu có chất lượng gần tương đương với nhựa dẫu gừng ngoại nhập, với hiệu suất thu nhận đạt 96% so với lượng nhựa dẫu có trong nguyên liệu.

4. Đã nghiên cứu và đưa ra được quy trình công nghệ sản xuất nhựa dẫu tỏi dùng cho dược phẩm và thực phẩm:

- Công nghệ sản xuất nhựa dẫu tỏi dùng cho dược phẩm (với hàm lượng allixin cao hơn) từ nguyên liệu tươi được xử lý bằng en zym thủy phân với chế độ thủy phân thích hợp (sơ đồ 3.2). Hiệu suất thu nhận nhựa dẫu đạt 92,3%, với hàm lượng allixin 0,43%.

- Công nghệ sản xuất nhựa dẫu tỏi dùng cho thực phẩm với các chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.3). Bằng quy trình này có thể được nhựa dẫu có chất lượng tốt, với hiệu suất thu nhận đạt 93%.

5. Xây dựng được qui trình công nghệ trích ly nhựa dẫu ớt với chế độ xử lý nguyên liệu và các thông số công nghệ chính cho quá trình trích ly (sơ đồ 3.4). Từ quy trình này có thể được nhựa dẫu có chất lượng gần tương đương với nhựa dẫu gừng ngoại nhập, với hiệu suất thu nhận đạt 97% so với lượng nhựa dẫu có trong nguyên liệu.

6. Về tinh chế sản phẩm, chúng tôi đã nghiên cứu và lựa chọn được các phương pháp tinh chế phù hợp cho từng sản phẩm nhựa dẫu gừng, ớt, tỏi. Các phương pháp tinh chế nhựa dẫu là một trong những tính mới của Đề tài này. Nhờ đó chất lượng của các sản phẩm nhựa dẫu gừng, ớt, tỏi đã được nâng cao rõ rệt, đáp ứng được yêu cầu sản xuất trong nước và tiến tới xuất khẩu.

7. Đã tiến hành phân tích thành phần bã gừng, ớt, tỏi và thử nghiệm các biện pháp xử lý bã sau trích ly, từ đó đưa ra hướng xử lý thích hợp đối với bã gừng, ớt, tỏi như sau:

- Bã gừng và bã ớt được sử dụng cho việc nuôi trồng nấm ăn.
- Bã tỏi sử dụng làm thức ăn chăn nuôi.

- Bã ốt có thể phân giải làm phân bón hữu cơ.

8. Trên cơ sở quy trình công nghệ sản xuất nhựa dầu gừng, ốt, tỏi đã được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm trên dây chuyền thiết bị nhỏ công suất khoảng 200kg nguyên liệu/ngày. Sản phẩm thử nghiệm trên dây chuyền này có chất lượng tương đối tốt. Tổng lượng nhựa dầu thu được sau quá trình sản xuất thử nghiệm là: 25kg nhựa dầu gừng; 12,5kg nhựa dầu tỏi; 12kg nhựa dầu ốt. Các sản phẩm nhựa dầu này được sử dụng để phối hương tạo các sản phẩm hương liệu.

9. Đã nghiên cứu phối hương, tạo ra được 80 kg các loại hương liệu thích hợp cho các sản phẩm bánh kẹo, gia vị (gia vị ăn liền, thịt cá) và dược phẩm. Các hương liệu này đã được thử nghiệm tại một số cơ sở sản xuất thực phẩm và dược phẩm trong nước. Nhìn chung, các loại hương liệu này được đánh giá cao về chất lượng sản phẩm. Đến nay, chúng tôi đã ký được Hợp đồng nguyên tắc (10 tấn nhựa dầu) và Hợp đồng cung cấp hương liệu gừng cho B.V. Pharma/Vimerdimex II (Tp HCM) với trị giá 308 triệu VNĐ.

10. Chúng tôi đã tiến hành phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm nhựa dầu thí nghiệm và thực nghiệm. Kết quả phân tích cho thấy các sản phẩm nhựa dầu có chất lượng cao, đạt các yêu cầu về chất lượng đã đăng ký.

11. Đã xây dựng được dây chuyền thiết bị sản xuất nhựa dầu gia vị quy mô 500kg nguyên liệu/ngày bằng việc tham gia thiết kế và mua sắm mới các thiết bị chính, quan trọng và cải tiến các thiết bị phụ trợ khác. Nhờ vậy đã tạo ra một dây chuyền thiết bị khá đồng bộ, tương đối hiện đại, phù hợp với sản xuất nhựa dầu gia vị cho hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao. Chúng tôi đã tiến hành sản xuất thử nghiệm nhựa dầu gừng trên dây chuyền thiết bị này. Kết quả thu được rất tốt, đặc biệt hệ thống thiết bị bốc hơi màng mỏng đã phát huy hiệu quả cao.

12. Đã sơ bộ tính toán được giá thành của các sản phẩm nhựa dầu và cả 3 sản phẩm nhựa dầu gừng, ốt, tỏi đều có thể sản xuất có lãi và được thị trường chấp nhận.

Tóm lại, chúng tôi đã hoàn thành tốt các nhiệm vụ của Đề tài đặt ra ban đầu. Nhờ những kết quả mà Đề tài đạt được chúng tôi đã được Bộ Khoa học và Công nghệ phê duyệt Dự án sản xuất thực nghiệm nhằm hoàn thiện và phát huy các kết quả của Đề tài để tạo ra các sản phẩm nhựa dầu gia vị đặc sản Việt nam, đáp ứng tốt các nhu cầu sản xuất trong nước và tiến tới xuất khẩu.