

NGHIÊN CỨU XÂY DỰNG QUY TRÌNH KHAI THÁC VÀ THU HỒI TINH DẦU TỎI BẰNG DUNG MÔI CO₂ SIÊU TỎI HẠN

Nguyễn Văn Lợi^{1,*}, Nguyễn Thị Lâm Đoàn¹, Nguyễn Đức Tiến², Bùi Phương Thảo³, Đỗ Thị Hạnh⁴

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Cơ điện Nông nghiệp và Công nghệ sau thu hoạch

³Học viện Cảnh sát Nhân dân

⁴Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: nguyenvanloi@hus.edu.vn

TÓM TẮT

Cây tỏi được sử dụng nhiều trong thực phẩm, đặc biệt là sử dụng nhiều làm gia vị thực phẩm; trong ẩm thực Việt Nam nhiều món ăn được chế biến theo phương pháp xào, rán, nấu không thể thiếu vai trò của tỏi. Trong củ tỏi có chứa nhiều thành phần dinh dưỡng như: Protein, carbohydrates, vitamin, chất khoáng và các chất có hoạt tính sinh học, đặc biệt là tinh dầu. Tinh dầu tỏi có mùi thơm đặc trưng hấp dẫn và có nhiều tác dụng đối với sức khỏe con người. Mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi bằng dung môi CO₂ siêu tới hạn góp phần nâng cao hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Nội dung nghiên cứu là xác định hàm lượng tinh dầu tỏi, các thông số công nghệ (áp suất trích ly, lưu lượng CO₂, thời gian trích ly, kích thước nguyên liệu, nhiệt độ trích ly) tinh dầu tỏi và phân tích các cấu tử của tinh dầu tỏi. Kết quả, đã xác định được hàm lượng tinh dầu tỏi là $0,42 \pm 0,04\%$, áp suất trích ly là 30 Mpa, lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước nguyên liệu 0,5 mm, nhiệt độ trích ly 60°C thì hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt $74,46 \pm 1,52\%$. Sử dụng phương pháp GC-MS đã xác định được 16 cấu tử trong tinh dầu tỏi, một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao, điển hình là diallyl disulfide 42,54%, methyl (*E*)-1-propenyl trisulfide 11,21%, 3-vinyl-4H-1,2-dithiine 8,36%, diallyl trisulfide 5,75%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiine 5,28%, diallyl tetrasulfide 5,14% và cyclooctasulfur 5,04%.

Từ khoá: Dung môi CO₂ siêu tới hạn, khai thác, quy trình, thu hồi, tinh dầu tỏi.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Cây tỏi có tên khoa học là (*Allium sativum* L., Amaryllidaceae), là một loại cây thân thảo [1]. Đặc điểm của cây tỏi là củ hình cầu, gồm nhiều tép tỏi được bao bọc bởi các lớp vỏ mỏng, màu trắng hoặc hơi hồng. Trong củ tỏi có chứa nhiều thành phần dinh dưỡng, trong 100 g tỏi có chứa 6,36 g protein, 33 g carbohydrates, 150 g calo và các dưỡng chất như: Vitamin B₁, B₂, B₃, B₆; các chất khoáng bao gồm: Sắt, canxi, kali, mangan, magie và photpho. Đặc biệt, trong củ tỏi có chứa chất kháng sinh alixin, có công thức là C₆H₁₀OS₂, một hợp chất sunfua có tác dụng diệt vi khuẩn mạnh. Thành phần có tác dụng quan trọng trong tỏi còn có một số hợp chất hữu cơ sulfur, glycosides, germanium

và selen. Hàm lượng germanium trong tỏi cao hơn so với các dược liệu như: Nhân sâm, trà xanh và trà đỏ... [2].

Cây tỏi đã được sử dụng làm gia vị thực phẩm và làm thuốc truyền thống từ thời cổ đại và hiện được trồng trên toàn thế giới [3]. Ở Việt Nam, cây tỏi được sử dụng nhiều trong thực phẩm, đặc biệt là sử dụng làm gia vị; trong ẩm thực nhiều món ăn được chế biến theo phương pháp xào, rán, nấu không thể thiếu vai trò của tỏi [2]. Bên cạnh việc sử dụng củ thì thân và lá của cây tỏi cũng được sử dụng nhiều trong thực phẩm. Ngoài ra, cây tỏi cũng được sử dụng nhiều trong lĩnh vực y học, thuốc thú y và nhiều lĩnh vực khác. Tỏi có tác dụng phòng và điều trị

cảm cúm, điều trị rắn cắn, phòng ngừa và hỗ trợ điều trị ung thư, cải thiện chức năng xương khớp, phòng ngừa các bệnh tim mạch và hợp chất sulfur trong tỏi có tác dụng kháng khuẩn. Trong củ tỏi chứa nhiều tinh dầu, tinh dầu tỏi có mùi thơm đặc trưng hấp dẫn, sử dụng tiện lợi, có tác dụng làm giảm cholesterol và giảm huyết áp, trị mụn, tăng cường miễn dịch... [4].

Hiện nay có nhiều phương pháp khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi, như phương pháp chưng cất lôi cuốn theo hơi nước, phương pháp trích ly bằng dung môi hữu cơ. Mỗi phương pháp có những ưu điểm và nhược điểm riêng. Đối với phương pháp khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi bằng dung môi CO_2 siêu tới hạn, đến thời điểm hiện nay có rất ít các nghiên cứu đã công bố. Đối với một chất thông thường, dưới mỗi điều kiện nhất định chúng sẽ tồn tại ở một trạng thái nào đó trong 3 trạng thái rắn, lỏng hoặc khí. Nếu nén chất khí tới một áp suất đủ cao, chất khí sẽ hóa lỏng. Tuy nhiên, có một giá trị áp suất mà ở đó, nếu nâng dần nhiệt độ lên thì chất lỏng cũng không thể trở về trạng thái khí, mà rơi vào một vùng trạng thái đặc biệt gọi là trạng thái siêu tới hạn. Vật chất ở trạng thái này mang nhiều đặc tính của cả chất khí và chất lỏng, nghĩa là dung môi đó mang tính trung gian giữa khí và lỏng. Vì vậy, khi CO_2 được đưa lên nhiệt độ, áp suất cao hơn nhiệt độ tới hạn ($30,9^\circ\text{C}$), áp suất tới hạn (73 atm), CO_2 sẽ chuyển sang trạng thái siêu tới hạn.

Quy trình tách chiết tinh dầu bằng dung môi CO_2 siêu tới hạn là phương pháp sử dụng khí CO_2 ở trạng thái siêu tới hạn (nhiệt độ và áp suất cao hơn điểm tới hạn) để chiết xuất tinh dầu từ nguyên liệu thực vật, CO_2 siêu tới hạn có khả năng hòa tan các hợp chất hữu cơ, bao gồm cả tinh dầu, sau đó được tách ra bằng cách giảm áp suất, để lại tinh dầu nguyên chất và CO_2 có thể tái sử dụng [5]. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là xây dựng quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi bằng dung môi CO_2 siêu tới hạn góp phần nâng cao hiệu suất thu hồi loại tinh dầu. Nghiên cứu có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao, góp phần đa dạng hoá nguồn tư liệu và nâng cao hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi ở nước ta.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên vật liệu

2.1.1. Nguyên liệu

Sử dụng củ tỏi được thu mua tại xã Đông Hưng, huyện Tiên Lãng, thành phố Hải Phòng vào tháng 12 năm 2024 (nay là xã Chấn Hưng, thành phố Hải Phòng). Nguyên liệu đảm bảo độ tươi mới, nguyên vẹn, không bị tổn thương và không bị sâu, bệnh. Sau khi thu mua, các củ tỏi được chứa đựng trong thùng xốp đục lỗ và vận chuyển bằng ô tô có máy điều hoà nhiệt độ đến phòng thí nghiệm để tiến hành các thí nghiệm khai thác và thu hồi tinh dầu. Các thí nghiệm được thực hiện từ tháng 12 năm 2024 đến tháng 6 năm 2025.

2.1.2. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: CO_2 lỏng (độ tinh khiết 99,99%), Na_2SO_4 khan và nước cất... Hóa chất đảm bảo độ tinh khiết cao, được sản xuất tại Việt Nam và có nguồn gốc, xuất xứ rõ ràng.

2.1.3. Dụng cụ, máy móc và thiết bị

Thiết bị trích ly CO_2 siêu tới hạn model Helix do hãng Applied Separations của Mỹ sản xuất, máy nghiền có kích thước mắt sàng nhỏ nhất là 0,01 mm, thiết bị ly tâm, cân đĩa Nhon Hòa loại 2 kg, cân phân tích 4 số lẻ (ABT 220-5DNM) của hãng Kern - Đức. Ngoài ra, còn sử dụng một số dụng cụ như: Pipet, ống đong, ống nghiệm, nhiệt kế, lọ thủy tinh tối màu dung tích 2 ml để đựng tinh dầu.

2.1.4. Địa điểm thực hiện

Thí nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm thuộc Bộ môn Khoa học và Công nghệ thực phẩm, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phòng thí nghiệm thuộc Viện Kiểm nghiệm và Kiểm định chất lượng VNTEST.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp lấy mẫu

Củ tỏi được lấy mẫu theo TCVN 9017:2011 [6].

2.2.2. Phương pháp xác định độ ẩm của nguyên liệu

Cân chính xác 10 g nguyên liệu đã bóc vỏ, được nghiền nhỏ và đóng 100 ml toluen đã được làm khan (sao cho ngập nguyên liệu), rồi cho vào bình cầu có dung tích 500 ml. Lắp dụng cụ xác định thủy phần cùng với sinh hàn hồi lưu. Đun hỗn hợp trong bình đến nhiệt độ sôi cho tới khi không nhìn thấy nước ra ở dụng cụ xác định thủy phần. Đọc thể tích nước thu được ở dụng cụ đo [7]. Hàm lượng nước có trong nguyên liệu được xác định theo công thức:

$$W = \frac{V.d.100}{m}(\%)$$

Trong đó: W là độ ẩm của nguyên liệu (%); M là khối lượng của nguyên liệu (g); V là thể tích nước thu được ở dụng cụ đo (ml); d là tỷ trọng của nước (g/ml).

2.2.3. Phương pháp xác định hàm lượng tinh dầu trong nguyên liệu

Hàm lượng tinh dầu trong nguyên liệu được xác định bằng cách cân 100 g mẫu đã được nghiền nhỏ và đóng 500 ml nước cất (sao cho nguyên liệu ngập trong nước), cho vào bình cầu 1.000 ml rồi đem chưng cất tinh dầu theo phương pháp chưng cất lôi cuốn theo hơi nước [7]. Hàm lượng tinh dầu có trong nguyên liệu được xác định theo công thức:

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

Trong đó: X là hàm lượng tinh dầu có trong nguyên liệu (%); m là khối lượng nguyên liệu đem chưng cất (g); d là tỷ trọng của tinh dầu; w là hàm lượng nước của nguyên liệu (%); V là thể tích tinh dầu thu được ở dụng cụ đo (ml).

2.2.4. Phương pháp xác định hiệu suất thu hồi tinh dầu

Hiệu suất thu hồi tinh dầu trong quá trình khai thác được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{A}{B} 100\%$$

Trong đó: H là hiệu suất thu hồi tinh dầu (%); A là hàm lượng tinh dầu thu được trong quá trình khai thác (ml); B là hàm lượng tinh dầu có trong nguyên liệu (ml) [7].

2.2.5. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi, qua nghiên cứu thăm dò cho thấy, các yếu tố như: Áp suất trích ly, lưu lượng CO₂, thời gian trích ly, kích thước nguyên liệu và nhiệt độ trích ly ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Dựa vào kết quả nghiên cứu của Nguyễn Văn Lợi và cs (2020) [8], đã đưa ra mô hình thí nghiệm như sau:

Thí nghiệm 1: Xác định ảnh hưởng của áp suất trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Dựa vào nghiên cứu thăm dò thí nghiệm được tiến hành theo 5 mức áp suất trích ly là 20 Mpa, 25 Mpa, 30 Mpa, 35 Mpa, 40 Mpa và được lặp lại 3 lần. Từ các kết quả nghiên cứu thăm dò, chọn các yếu tố cố định bao gồm: Lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước nguyên liệu 0,5 mm và nhiệt độ trích ly 60°C [9]. Hàm mục tiêu là hiệu suất thu hồi tinh dầu. Sau đó, lựa chọn áp suất phù hợp để làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 2: Xác định ảnh hưởng của lưu lượng CO₂ đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Dựa vào nghiên cứu thăm dò, tiến hành thí nghiệm theo 5 mức lưu lượng CO₂ là 1 ml/phút, 2 ml/phút, 3 ml/phút, 4 ml/phút, 5 ml/phút và được lặp lại 3 lần. Thông số áp suất là thông số tối ưu của thí nghiệm 1 được sử dụng trong thí nghiệm này, thời gian trích ly 120 phút, kích thước nguyên liệu 0,5 mm và nhiệt độ trích ly 60°C để thực hiện thí nghiệm. Hàm mục tiêu là hiệu suất thu hồi tinh dầu [9]. Hàm lượng CO₂ phù hợp xác định được làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 3: Xác định ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Từ các kết quả nghiên cứu thăm dò, thí nghiệm được tiến hành theo 5 mức thời gian trích ly bao gồm: 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút, 180 phút và được lặp lại 3 lần. Dựa vào kết quả nghiên cứu thăm dò, áp suất trích ly và lưu lượng CO₂ được xác định ở thí nghiệm 1 và 2, kích thước nguyên liệu 0,5 mm và nhiệt độ trích ly 60°C để thực hiện thí nghiệm [8, 9]. Hàm mục tiêu là hiệu suất thu hồi tinh dầu. Thời gian trích ly phù hợp xác định được làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 4: Xác định ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Qua kết quả nghiên cứu thăm dò, tiến hành thí nghiệm theo 5 mức kích thước nguyên liệu là 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 mm và được lặp lại 3 lần, nhiệt độ trích ly 60°C, áp suất trích ly, lưu lượng CO₂ và thời gian trích ly được xác ở thí nghiệm 1, 2 và 3 để tiến hành thí nghiệm này. Hiệu suất thu hồi tinh dầu là hàm mục tiêu cần hướng tới [8, 9]. Kích thước nguyên liệu phù hợp xác định được làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo.

Thí nghiệm 5: Xác định ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Thông qua kết quả nghiên cứu thăm dò, thí nghiệm được tiến hành ở 5 mức nhiệt độ trích ly là 55, 60, 65, 70 và 75°C, áp suất trích ly, lưu lượng CO₂, thời gian trích ly và kích thước nguyên liệu được xác định ở thí nghiệm 1, 2, 3 và 4, thí nghiệm được lặp lại 3 lần [8, 9]. Hàm mục tiêu là hiệu suất thu hồi tinh dầu.

2.2.6. Phương pháp xác định các cấu tử của tinh dầu

Các cấu tử của tinh dầu tỏi được xác định bằng máy sắc ký khí GC6890-MS5898, cột mao quản HT-5MS, với chương trình thực hiện như sau: Nhiệt độ cột 80 - 150°C, tốc độ tăng nhiệt 3°C/phút, giữ ở 5 phút và 150 - 220°C, tốc độ tăng nhiệt 8°C/phút, giữ ở 5 phút. Điều kiện MS: Ion hóa mẫu ở thể ion hóa 70 ev, nhiệt độ duy trì 250°C, khí mang là heli tốc độ 0,5 ml/phút, tốc độ chia dòng 1: 50. Các cấu tử của tinh dầu được xác định bằng cách so sánh phổ thu được từ mẫu với phổ khối tham chiếu, thư viện phổ NIST-MS search 2.0a-2002 [10].

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

3.1.1. Hàm lượng tinh dầu của củ tỏi

Tiến hành xác định hàm lượng tinh dầu của củ tỏi theo phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đến khi thể tích tinh dầu thu được trong thiết bị chưng cất là không đổi. Cân 100 g củ tỏi đã được nghiền nhỏ và đóng 500 ml nước cất cho vào bình cầu 1.000 ml rồi đem chưng cất tinh dầu đến khi hàm lượng tinh dầu thu được là không đổi. Kết quả được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng tinh dầu trong củ tỏi

TT	Thời gian chưng cất (phút)	Hàm lượng tinh dầu (ml)
1	60	0,25 ± 0,02
2	120	0,39 ± 0,03
3	180	0,41 ± 0,03
4	240	0,42 ± 0,04
5	300	0,42 ± 0,04

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, trong khoảng thời gian chưng cất từ 60 - 120 phút, hàm lượng tinh dầu củ tỏi thu được tăng mạnh nhất. Hiện tượng này là do ở thời điểm đó hàm lượng tinh dầu trong nguyên liệu còn nhiều, nên dễ dàng tách ra khỏi nguyên liệu. Nhưng đến thời điểm từ 180 - 240 phút, hàm lượng tinh dầu tỏi thu được tăng rất chậm và đến thời điểm 300 phút thì không thay

đổi. Như vậy, đến thời điểm 240 phút, hàm lượng tinh dầu tỏi thu được không đổi là 0,42 ± 0,04%.

3.1.2. Ảnh hưởng của áp suất trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

Để xác định ảnh hưởng của áp suất trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi, thí nghiệm được thực hiện ở các mức áp suất trích ly 20, 25, 30, 35, 40 Mpa. Kết quả được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của áp suất trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

TT	Áp suất trích ly (MPa)	Hiệu suất thu hồi tinh dầu (%)
1	20	40,61 ± 1,32
2	25	47,76 ± 1,54
3	30	74,18 ± 2,07
4	35	74,83 ± 2,46
5	40	75,21 ± 2,63

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, áp suất cũng ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Ở áp suất 20 Mpa thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi là $40,61 \pm 1,32\%$, khi tăng áp suất lên 25 Mpa thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi cũng tăng lên là $47,76 \pm 1,54\%$. Tiếp tục tăng áp suất lên 30 Mpa thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi cũng tăng cao và đạt tới $74,18 \pm 2,07\%$. Điều này cho thấy, khi vận hành ở áp suất cao hơn sẽ ảnh hưởng đến mật độ dung môi, do đó tăng cường khả năng solvat hóa (sự tương tác giữa các phân tử và chất tan tăng lên) làm cho hiệu suất thu hồi tinh dầu cũng tăng cao. Nhưng khi tăng áp suất lên 35 MPa và 40 MPa thì hiệu suất thu hồi tinh dầu cũng tăng lên nhưng không đáng kể so với ở áp suất 30 MPa và có xu hướng ổn định dần. Sở dĩ có hiện tượng này, là do khi tăng áp suất quá cao sẽ làm cho nguyên liệu bị nát nhuyễn và bết dính, dẫn tới cản trở quá trình trích ly tinh dầu ra ngoài. Kết quả này cũng phù hợp về quy luật với kết quả nghiên cứu của Norodin và cs (2017) [9] khi nghiên cứu chiết suất tinh dầu từ hạt *Swietenia mahagoni* bằng dung môi CO₂ siêu tới hạn. Vì vậy, chọn áp suất trích ly là 30 MPa để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của lưu lượng CO₂ đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

Thí nghiệm xác định ảnh hưởng của lưu lượng CO₂ đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi được thực hiện ở 1 ml/phút, 2 ml/phút, 3 ml/phút, 4 ml/phút và 5 ml/phút. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của lưu lượng CO₂ đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

TT	Lưu lượng CO ₂ (ml/phút)	Hiệu suất thu hồi tinh dầu (%)
1	1	$37,28 \pm 1,15$
2	2	$43,87 \pm 1,42$
3	3	$65,36 \pm 2,13$
4	4	$74,69 \pm 2,18$
5	5	$74,83 \pm 2,26$

Bảng 3 cho thấy, ở lưu lượng CO₂ là 1 ml/phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt $37,28 \pm 1,15\%$, khi tăng lưu lượng CO₂ lên 2 ml/phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tăng lên $43,87 \pm 1,42\%$, tiếp tục tăng lưu lượng CO₂ lên 3 ml/phút thì hiệu suất thu hồi

tiếp tục tăng và đạt $65,36 \pm 2,13\%$. Với lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tăng mạnh và đạt $74,69 \pm 2,18\%$. Tăng lưu lượng CO₂ thì tương tác liên phân tử giữa dung môi và chất tan tăng lên, do số phân tử CO₂ trên mỗi thể tích trong bình chiết tăng, trong điều kiện này, sự truyền khối tăng khi lưu lượng tăng, làm cho tinh dầu tách ra khỏi nguyên liệu cũng tăng lên. Nhưng với lưu lượng CO₂ là 5 ml/phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tăng không đáng kể so với lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút. Điều đó cho thấy, khi tăng lưu lượng CO₂ quá cao sẽ làm cho áp suất tăng quá cao, dẫn tới nguyên liệu bị nát nhuyễn và dính bết, cản trở sự thoát tinh dầu. Kết quả của nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Norodin và cs (2017) [9] về quy luật, khi chiết suất tinh dầu từ hạt *Swietenia mahagoni* bằng dung môi CO₂ siêu tới hạn. Vì vậy, để đảm bảo hiệu quả kinh tế và hiệu suất thu hồi tinh dầu, chọn lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

Thời gian trích ly cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất tinh dầu, để xác định được thời gian trích ly phù hợp, thí nghiệm thực hiện ở các khoảng thời gian trích ly là 60, 90, 120, 150 và 180 phút. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

TT	Thời gian trích ly (phút)	Hiệu suất thu hồi tinh dầu (%)
1	60	$41,17 \pm 1,48$
2	90	$53,94 \pm 1,76$
3	120	$74,53 \pm 1,97$
4	150	$74,71 \pm 1,65$
5	180	$74,96 \pm 1,87$

Ở thời điểm trích ly là 60 phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu là $41,17 \pm 1,48\%$, nhưng ở thời điểm trích ly 90 phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu cũng tăng lên là $53,94 \pm 1,76\%$, xác định ở thời điểm trích ly 120 phút thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tiếp tục tăng và đạt $74,53 \pm 1,97\%$. Nhưng ở thời điểm trích ly 150 phút và 180 phút thì hiệu

suất thu hồi tinh dầu tăng không đáng kể so với thời điểm trích ly 120 phút. Điều đó cho thấy, ở thời điểm này hàm lượng tinh dầu trong nguyên liệu đã cạn kiệt, làm cho hiệu suất tăng chậm và có xu hướng ổn định. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Lina và cs (2010) [11]. Do đó, để đảm bảo chất lượng của tinh dầu và hiệu quả kinh tế, chọn thời gian trích ly 120 phút để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.5. Ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

Để xác định kích thước của nguyên liệu ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi tinh dầu, tiến hành thí nghiệm theo 5 mức kích thước nguyên liệu là 0,1 mm, 0,3 mm, 0,5 mm, 0,7 mm và 0,9 mm. Kết quả được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của kích thước nguyên liệu đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

TT	Kích thước nguyên liệu (mm)	Hiệu suất thu hồi tinh dầu (%)
1	0,1	69,24 ± 1,54
2	0,3	73,86 ± 1,43
3	0,5	74,63 ± 1,74
4	0,7	71,32 ± 1,62
5	0,9	62,75 ± 1,24

Bảng 5 cho thấy, hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt cao nhất ở kích thước 0,5 mm là 74,63 ± 1,74%, với kích thước nguyên liệu 0,7 mm thì hiệu suất thu hồi tinh dầu là 71,32 ± 1,62%, khi kích thước nguyên liệu tăng lên 0,9 mm thì hiệu suất thu hồi tinh dầu là 62,75 ± 1,24%. Sở dĩ có hiện tượng này là do khi tinh dầu nằm trong nguyên liệu có kích thước quá lớn như vậy tinh dầu sẽ được bảo vệ chặt chẽ, dung môi và các yếu tố công nghệ sẽ khó phá vỡ cấu trúc của nguyên liệu để trích ly tinh dầu ra ngoài, dẫn tới hàm lượng tinh dầu thu hồi được thấp hơn nguyên liệu có kích thước nhỏ hơn. Tuy nhiên, nếu nguyên liệu có kích thước quá nhỏ, nát nhuyễn và dính bết cũng làm cản trở quá trình trích ly tinh dầu. Thử nghiệm trích ly với kích thước nguyên liệu 0,3 mm thì hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt 73,86 ± 1,43%, kích thước nguyên liệu

0,1 mm thì hiệu suất thu hồi tinh dầu chỉ đạt 69,24 ± 1,54%. Nhưng nếu cắt thái nhỏ sẽ dẫn tới làm tăng chi phí, tốn thời gian và hiệu suất thu hồi tinh dầu thấp hơn so với kích thước nguyên liệu là 0,5 mm. Khi kích thước nguyên liệu quá nhỏ sẽ bết và dính làm cản trở sự thoát tinh dầu. Điều này là do, khi kích thước hạt quá mịn, độ xốp của mẫu giảm và CO₂ thẩm thấu vào mẫu chậm hơn, do đó làm giảm hiệu suất thu hồi tinh dầu. Kết quả này cũng phù hợp về quy luật với kết quả nghiên cứu của Norodin và cs (2017) [10]. Vì vậy, để đảm bảo hiệu suất thu hồi tinh dầu và tiết kiệm chi phí, chọn kích thước của nguyên liệu là 0,5 mm để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

Tiến hành thí nghiệm ở 5 mức nhiệt độ trích ly là 55, 60, 65, 70 và 75°C để xác định ảnh hưởng của các mức nhiệt độ này đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi. Các thông số tối ưu đã xác định được ở các thí nghiệm trên và được áp dụng trong thí nghiệm này là áp suất trích ly 30 Mpa, lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước của nguyên liệu là 0,5 mm. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ trích ly đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi

TT	Nhiệt độ trích ly (°C)	Hiệu suất thu hồi tinh dầu (%)
1	55	67,84 ± 1,68
2	60	74,46 ± 1,52
3	65	74,97 ± 1,73
4	70	74,34 ± 1,54
5	75	74,18 ± 1,36

Với nhiệt độ trích ly là 55°C thì hiệu suất thu hồi tinh dầu là 67,84 ± 1,68%, khi tăng nhiệt độ lên 60°C thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tăng mạnh và đạt 74,46 ± 1,52%. Điều này cho thấy, ở nhiệt độ cao hơn, sự phân hủy thành tế bào xảy ra, do đó hàm lượng tinh dầu thu hồi được cao hơn. Khi vận hành ở nhiệt độ cao hơn sẽ ảnh hưởng đến mật độ dung môi, do đó tăng cường khả năng solvat hóa (sự tương tác giữa các phân tử và chất tan tăng lên) [12], dẫn tới nguyên liệu bị nát nhuyễn và dính

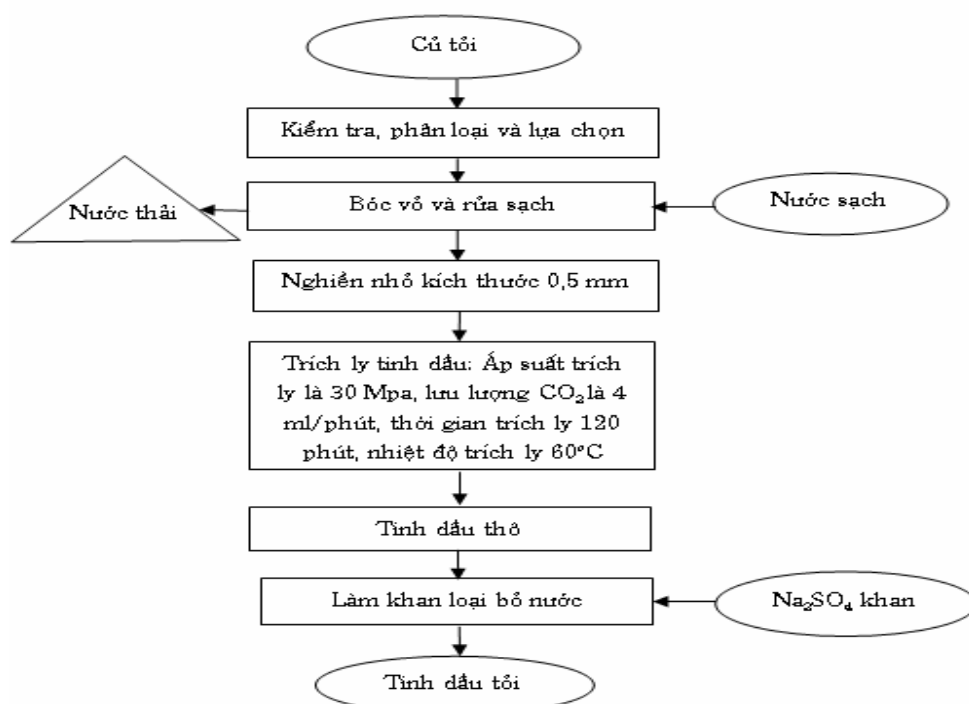
bết, cản trở sự thoát tinh dầu. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ quá cao sẽ làm phá huỷ các cấu tử của tinh dầu, dẫn tới làm giảm chất lượng của tinh dầu. Bảng 6 cho thấy, ở nhiệt độ trích ly 65, 70 và 75°C, hiệu suất thu hồi tinh dầu không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê so với khi trích ly ở nhiệt độ 60°C. Do đó, để hạn chế sự biến đổi các cấu tử của tinh dầu và tiết kiệm chi phí, chọn nhiệt độ trích ly là 60°C để xây dựng quy trình công nghệ khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi. Như vậy, với điều kiện áp suất trích ly là 30 Mpa, lưu lượng CO₂ là 4

ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước của nguyên liệu là 0,5 mm và nhiệt độ trích ly là 60°C thì hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi đạt $74,46 \pm 1,52\%$.

3.2. Quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi

3.2.1. Sơ đồ quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi

Từ kết quả nghiên cứu thực nghiệm, đã đưa ra sơ đồ quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi

3.2.2. Thuyết minh quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi

Bước 1. Nguyên liệu: Nguyên liệu sử dụng là củ tỏi thu mua tại thành phố Hải Phòng vào tháng 12 năm 2024. Các thí nghiệm được thực hiện từ tháng 12 năm 2024 đến tháng 6 năm 2025. Nguyên liệu phải đảm bảo độ tươi mới, nguyên vẹn, không bị tổn thương và không bị sâu, bệnh. Sau khi thu mua, các củ tỏi được chứa đựng trong thùng xốp đục lỗ và vận chuyển bằng ô tô có máy điều hoà nhiệt độ đến phòng thí nghiệm để tiến hành các thí nghiệm khai thác và thu hồi tinh dầu.

Bước 2. Kiểm tra, phân loại và lựa chọn: Củ tỏi được kiểm tra các chỉ tiêu cơ lý, dinh dưỡng và

cảm quan, sau đó phân ra làm 3 loại, những củ có giá trị thương phẩm thấp như mẫu mã thấp, hình thức bên ngoài không hấp dẫn, nhưng giá trị dinh dưỡng còn cao thì ưu tiên cho khai thác và thu hồi tinh dầu. Những củ có giá trị thương phẩm cao thì ưu tiên cho xuất khẩu hay tiêu thụ tươi để chế biến các sản phẩm khác. Chỉ lựa chọn những củ tỏi không bị sâu, bệnh, không tồn dư thuốc bảo vệ thực vật và có nguồn gốc, xuất xứ rõ ràng.

Bước 3. Bóc vỏ và rửa sạch: Các củ tỏi sẽ được tách ra các tép tỏi, sau đó bóc sạch vỏ và rửa sạch. Quá trình này phải thực hiện cẩn thận, nhẹ nhàng và tránh làm tổn thương thịt tỏi sẽ dẫn đến làm hao hụt tinh dầu.

Bước 4. Nghiền nhỏ: Các tép tỏi sau khi được bóc vỏ, rửa sạch, để ráo nước được đưa vào máy nghiền nhỏ với kích thước 0,5 mm. Thời gian nghiền từ 1,5 phút/mẻ nghiền, tốc độ nghiền từ 2.600 - 2.700 vòng/phút, khối lượng nguyên liệu/mẻ nghiền từ 4 – 5 kg/mẻ nghiền 1,5 phút. Mỗi giờ nghiền được 200 kg và tối đa 250 kg.

Bước 5. Trích ly tinh dầu: Củ tỏi sau khi nghiền nhỏ với kích thước 0,5 mm được chuyển vào bình trích ly chịu áp, áp suất bình trích ly tăng dần khi CO₂ lỏng được bơm vào bởi bơm nén cao áp. Các thông số kỹ thuật bao gồm: Áp suất trích ly là 30 Mpa, lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước nguyên liệu 0,5 mm, nhiệt độ trích ly 60°C. Ở điều kiện này, CO₂ thẩm thấu hoàn toàn vào nguyên liệu trong 20 phút ở trạng thái tinh, sau đó mở van cho CO₂ với tốc độ dòng là 4 ml/phút. Sau khi hạ áp suất, CO₂ ở trạng thái khí bay đi, nhiệt độ tách được điều chỉnh ở 60°C. Tinh dầu được thu hồi ở thiết bị phân tách

Bước 6. Tinh chế tinh dầu: Tinh dầu thu được là tinh dầu thô vẫn còn lẫn với nước, sau đó dùng

natrisunfat khan để tách nước còn lại trong tinh dầu thì thu được tinh dầu tinh khiết.

Bước 7. Bảo quản tinh dầu: Sau khi tinh chế xong thì thu được tinh dầu tinh khiết, trong tinh dầu có chứa rất nhiều các cấu tử dễ bay hơi, đặc biệt là khi gặp môi trường có nhiệt độ cao, áp suất lớn... thì các cấu tử này rất dễ bị biến chất và làm ảnh hưởng đến chất lượng của tinh dầu. Vì vậy, để hạn chế được hiện tượng biến đổi chất lượng của tinh dầu, tinh dầu cần được chứa đựng trong bao bì thủy tinh sẫm màu, có nút kín và bảo quản đông lạnh. Trong quá trình bảo quản, phải thường xuyên kiểm tra, duy trì điều kiện bảo quản ổn định trong môi trường đông lạnh.

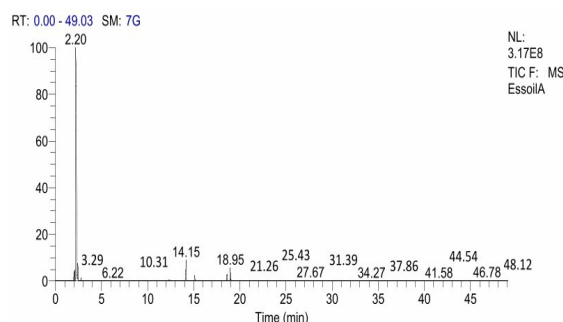
3.3. Nghiên cứu xác định các cấu tử của tinh dầu tỏi

Việc xác định các cấu tử trong dầu tỏi là rất cần thiết, từ đó làm cơ sở cho việc sử dụng tinh dầu này trong các lĩnh vực như: Thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm. Kết quả xác định các cấu tử trong tinh dầu tỏi được thể hiện ở bảng 7.

Bảng 7. Các cấu tử của tinh dầu tỏi

TT	Cấu tử của tinh dầu tỏi	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)
1	Diallyl disulfide	2,20	42,54
2	Allyl methyl trisulfide	3,29	2,47
3	4-Methyl-1,2,3-trithiolane	6,22	1,69
4	Methyl (<i>Z</i>)-1-propenyl trisulfide	10,31	2,73
5	Methyl (<i>E</i>)-1-propenyl trisulfide	14,15	11,21
6	3-Vinyl-4H-1,2-dithiine	18,95	8,36
7	Allicin	21,26	1,84
8	2-Vinyl-4H-1,3-dithiine	25,43	5,28
9	Methyl (methylsulfinyl)methyl sulfide	27,67	1,27
10	Diallyl trisulfide	31,39	5,75
11	Allyl propyl trisulfide	34,27	1,18
12	5-Methyl-1,2,3,4-tetrathiane	37,86	1,92
13	1,4-Dihydro-2,3-benzoxathiin 3-oxid	41,58	1,13
14	Diallyl tetrasulfide	44,54	5,14
15	Propyl 4-thiohept-2-en-5-yl disulfide	46,78	1,21
16	Cyclooctasulfur	48,12	5,04
Tổng cộng			98,76

Ghi chú: Tỷ lệ (%): Tính theo diện tích peak sắc ký.



Hình 2. Sắc ký đồ của tinh dầu tỏi

Kết quả ở bảng 7 cho thấy, bằng phương pháp GC-MS, đã xác định được 16 cấu tử trong tinh dầu củ tỏi. Một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao, điển hình là diallyl disulfide chiếm 42,54%, methyl (*E*)-1-propenyl trisulfide 11,21%, 3-vinyl-4H-1,2-dithiine 8,36%, diallyl trisulfide (trisulfide, di-2-propenyl) 5,75%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiine 5,28%, diallyl tetrasulfide 5,14% và cyclooctasulfur 5,04%. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Romeilah và cs (2010) [13]. Đồng thời, tương đồng với kết quả nghiên cứu của Kocic và cs (2012) [14]. So với kết quả nghiên cứu của Satyal và cs (2017) [4], Chekki và cs (2014) [15] thì kết quả ở bảng 7 hoàn toàn phù hợp và có giá trị. Như vậy, kết quả ở bảng 7 cho thấy, diallyl disulfide và diallyl trisulfide là cấu tử chính của tinh dầu tỏi.

4. KẾT LUẬN

Đã xác định được 5 yếu tố (áp suất trích ly, lưu lượng CO₂, thời gian trích ly, kích thước nguyên liệu và nhiệt độ trích ly) có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất thu hồi tinh dầu tỏi bằng dung môi CO₂ siêu tới hạn. Trên cơ sở đó, đã xây dựng được quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu tỏi bằng dung môi CO₂ siêu tới hạn, với các thông số công nghệ phù hợp gồm: Áp suất trích ly là 30 Mpa, lưu lượng CO₂ là 4 ml/phút, thời gian trích ly 120 phút, kích thước nguyên liệu 0,5 mm, nhiệt độ trích ly 60°C thì hiệu suất thu hồi tinh dầu đạt 74,46 ± 1,52%. Sử dụng phương pháp GC-MS đã xác định được 16 cấu tử trong tinh dầu tỏi, một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao, điển hình là diallyl disulfide chiếm 42,54%, methyl (*E*)-1-propenyl trisulfide 11,21%, 3-vinyl-4H-1,2-dithiine 8,36%, diallyl trisulfide 5,75%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiine 5,28%, diallyl tetrasulfide 5,14% và cyclooctasulfur 5,04%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Sharifi-Rad J., Mnayer D., Tabanelli G., Stojanovic-Radic Z.Z., Sharifi-Rad M., Yousaf Z., Vallone L., Setzer W.N., Iriti M. (2016). Plants of the genus *Allium* as antibacterial agents: From tradition to pharmacy. *Cellular and Molecular biology*, 62(9), 57 - 68.
- Đỗ Tất Lợi (2014). *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*. Nxb Y học, 181 - 182.
- Dziri S, Casabianca H, Hanchi B., Hosni K (2014). Composition of garlic essential oil (*Allium sativum* L.) as influenced by drying method. *Journal of Essential oil research*, 26(2), 91 - 96.
- Satyal P., Craft J. D, Dosoky N. S., Setze W. N (2017). The chemical compositions of the volatile oils of garlic (*Allium sativum*) and wild garlic (*Allium vineale*). *Foods*, 63(6), 1 - 10.
- Phan Nhật Minh, Mai Thành Chí, Phùng Văn Trung, Bùi Trọng Đạt và Nguyễn Ngọc Hạnh (2006). Khảo sát thành phần hóa học của tinh dầu tiêu (*Piper nigrum* L.) chiết xuất bằng phương pháp carbon dioxide lỏng siêu tới hạn. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*, 6, 97 - 102.
- Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 9017:2011. Quả tươi - Phương pháp lấy mẫu trên vườn sản xuất.
- Qi Cui, Li Tao Wang, Ju Zhao Liu, Hui Mei Wang, Na Guo, Cheng Bo Gu, Yu Jie Fu (2017). Rapid extraction of *Amomum tsao-kho* essential oil and determination of its chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities. *Journal of Chromatography B*, 1061 - 1062, 364 - 371.
- Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Thị Thu Hiền, Phạm Thị Bình (2020). Xây dựng quy trình khai thác và thu hồi tinh dầu thảo quả. *Tạp chí Nông nghiệp và Phát triển nông thôn*, 11, 55 - 62.
- Norodin N. S. M, Salleh N. L. M, Hartati, Mustafa N. M (2017). Supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) extraction of essential oil from *Swietenia mahagoni* seeds. *Second International Conference on Chemical Engineering*, 162, 1 - 7.
- Loi N. V, Binh P. T (2022). Study on the components and biological properties of the essential oil of *Amomum aromaticum* Roxb in Ha Giang, Vietnam. *Food Resarch*, 6(5), 390 - 393.

11. Lina S., Fei R., Xudong Z., Yangong D., Fa H. (2010). Supercritical carbon dioxide extraction of microula sikkimensis seed oil. *Journal of the American oil chemists' society*, 87, 1221 - 1226.
12. Pereira C. G., Meireles M. A. A. (2009). Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives. *Food Bioprocess Technol*, 3, 340 - 372.
13. Romeilah R. M., Fayed S. A., Mahmoud G. I. (2010). Chemical compositions, antiviral and antioxidant activities of seven essential oils. *Journal of Applied Sciences Research*, 6(1), 50 - 62.
14. Kocic T. S., Dimic G., Levic J., Tanackov I., Tepic A., Vujicic B., Gvozdanovic V. J. (2012). Effects of onion (*Allium cepa* L.) and garlic (*Allium sativum* L.) essential oils on the *Aspergillus versicolor* growth and sterigmatocystin production. *Journal of Food Science*, 77, 278 - 284.
15. Chekki R. Z., Snoussi A., Hamrouni I., Bouzouita N. (2014). Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of tunisian garlic (*Allium sativum*) essential oil and ethanol extract. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 3(4), 947 - 956.

STUDY ON THE DEVELOP EXPLOITATION AND RECOVERY PROCESS FOR GARLIC ESSENTIAL OIL USING SUPERCRITICAL CO₂ SOLVENT

Nguyen Van Loi¹, Nguyen Thi Lam Doan¹, Nguyen Duc Tien²,
Bui Phuong Thao³, Do Thi Hanh⁴

¹University of Sciences, Vietnam National University, Hanoi

²Vietnam Institute of Agricultural Engineering and Postharvest Technology

³People's Police Academy

⁴Hanoi University of Industry

Abstract

Garlic is widely used in food, especially as a food spice. In Vietnamese cuisine, many dishes are prepared by stir-frying, frying and cooking methods, and garlic is indispensable. Garlic contains many nutritional components such as protein, carbohydrates, vitamins, minerals and biologically active substances, especially essential oils. Garlic essential oil has a characteristic attractive aroma and has many effects on human health. The aim of this study was to successfully develop a process for extracting and recovering garlic essential oil using supercritical CO₂ solvent, contributing to improving the efficiency of recovering garlic essential oil. The research content is to determine the content of garlic essential oil, technological parameters (extraction pressure, CO₂ flow, extraction time, raw material size, extraction temperature) of garlic essential oil and analyze the components of garlic essential oil. The results determined the content of garlic essential oil to be 0.42 ± 0.04%, extraction pressure was 30 Mpa, CO₂ flow was 4 ml/min, extraction time was 120 minutes, raw material size was 0.5 mm and extraction temperature was 60°C, the essential oil recovery efficiency was 74.46 ± 1.52%. Using the GC-MS method, 16 components in garlic essential oil were identified, some of which accounted for a high proportion, typically diallyl disulfide at 42.54%, methyl (E)-1-propenyl trisulfide at 11.21%, 3-vinyl-4H-1,2-dithiine at 8.36%, diallyl trisulfide at 5.75%, 2-vinyl-4H-1,3-dithiine at 5.28%, diallyl tetrasulfide at 5.14% and cyclooctasulfur at 5.04%.

Keywords: Supercritical CO₂ solvent, exploitation, process, recovery, garlic essential oil.

Ngày nhận bài: 5/5/2025

Ngày chuyển phản biện: 15/5/2025

Ngày thông qua phản biện: 30/6/2025

Ngày duyệt đăng: 9/8/2025