

PHƯƠNG PHÁP CHIẾT HESPERIDIN TỪ VỎ QUẢ QUÝT HỒNG Ở HUYỆN LAI VUNG - ĐỒNG THÁP

Lê Thị Thanh Xuân *

Tóm tắt

Quả quýt hồng thu hái tại vườn ở huyện Lai Vung, tỉnh Đồng Tháp, được xử lý sơ bộ và thực hiện phương pháp tách, chiết để tiến hành tách hesperidin từ vỏ quả quýt hồng, sản phẩm thu được là tinh thể màu trắng kết tinh trong methanol. Tinh thể sau khi thu được tiến hành xác định nhóm chức bằng phổ IR. Đồng thời thực hiện quá trình chưng cất thu được tinh dầu và xác định thành phần hóa học chính trong tinh dầu là limonene chiếm 86,162%.

Từ khóa: Quýt hồng, phương pháp tách, tách hesperidin, tinh dầu, thành phần hóa học.

Abstract

Tangerines are harvested in the garden of Lai Vung district, Dong Thap province, which are treated crudely. Through extraction method, hesperidin is separated from Tangerine's skin and a white crystal is obtained, which is crystalized in methanol. After the crystal is obtained, it is defined its group by spectrum IR. At the same time, as the process of distillation is carried out, essential oil is obtained, and the main chemical composition in essential oil to be defined is limonene with 86,162%.

Keywords: Tangerines of Lai Vung, separation method, separation hesperidin, essential oil, chemical composition.

1. Mở đầu

Quýt (*Citrus Reticulata* Blanco) thuộc chi Cam (*Citrus*), họ Cam (*Rutaceae*), là cây ăn quả được trồng phổ biến ở Việt Nam nhưng nhiều nhất là ở các tỉnh miền Đông Nam Bộ và Đồng bằng sông Cửu Long. Vỏ quả quýt hồng có chứa nhiều tinh dầu và hợp chất hesperidin. Hesperidin là một loại hoạt chất quý được sử dụng rộng rãi trong bào chế nhiều loại thuốc, biệt dược và thực phẩm chức năng. Hesperidin có tác dụng kháng viêm, chống oxy hóa, chống dị ứng, chống ung thư, kháng vi sinh vật (vi khuẩn, nấm, vi rút...), chống loãng xương và đặc biệt khi dùng phối hợp với vitamin C có tác dụng cộng hưởng và hỗ trợ hấp thụ vitamin C rất tốt. Ngày nay, trong y học lâm sàng, người ta đang sử dụng nhiều loại thuốc và biệt dược được bào chế từ hesperidin để điều trị một số bệnh theo nhóm dược lý như bệnh về hệ mạch, bệnh thấp khớp và bệnh khớp,... Hesperidin thuộc vào nhóm các hợp chất flavonoid có trong hầu hết các phần của thực vật bao gồm: trong quả, thân, lá, rễ và hoa, trong đó hesperidin tập trung chủ yếu ở lớp vỏ cùi dưới dạng kết tinh. Hesperidin là hợp chất flavonoid chủ yếu trong vỏ quả cây họ Cửu lý hương (*Rutaceae*) thường được gọi là họ Cam. Nhiều loại thuốc trong số này đã và đang được sử dụng trong điều trị bệnh tại Việt Nam.

2. Thực nghiệm

2.1. Quy trình tách Hesperidin từ vỏ quả quýt hồng

2.1.1. Chiết citroflavonoid toàn phần bằng ethanol

Thuyết minh quy trình

Vỏ quả quýt hồng sau khi xử lý sơ bộ, được chiết nóng với cồn ở nhiệt độ 70 – 80°C trong 2 giờ. Dịch chiết thu được đem cô quay thu hồi dung môi được cao ethanol, cao ethanol sau khi cô quay tiến hành acid hóa điều chỉnh pH=5-6 sẽ thu được tủa hoạt chất thô có màu vàng. Tủa tan trong cồn 700 sau đó lọc nóng để loại bỏ bã và tạp chất, thu được dịch lọc, dịch lọc đem kết tinh 24 giờ thu citroflavonoid toàn phần.



2.1.2. Tách và tinh chế hesperidin ra khỏi citroflavonoid toàn phần

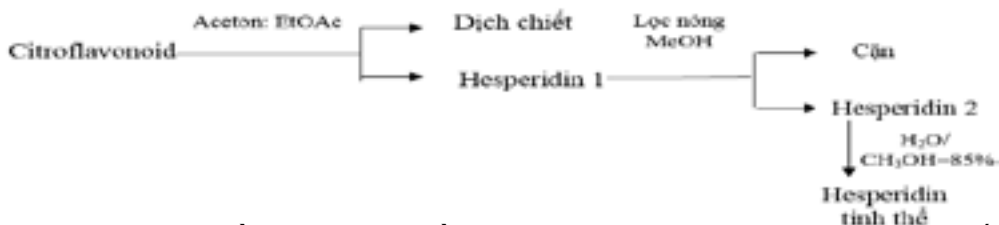
Thuyết minh quy trình

- Citroflavonoid toàn phần được chiết ra từ vỏ quả quýt hồng. Sau đó, chúng tôi tiến hành tách hesperidin ra khỏi hỗn hợp citroflavonoid toàn

phần. Thực hiện theo phương pháp chiết rắn – lỏng, lần lượt bằng acetone:ethylacetat (3:1), với tỉ lệ rắn/ lỏng là 1/5 trong 0,5 giờ.

- Tinh chế sản phẩm: hòa tan hesperidin thô với methanol ở nhiệt độ sôi theo tỉ lệ hesperidin/

methanol là 1/200. Lọc dung dịch thu được qua giấy lọc để loại bỏ tạp chất không tan. Trung hòa nồng độ dung môi về 85% bằng nước, Hesperidin kết tinh ở nhiệt độ phòng, rửa nhiều lần thu được hesperidin tinh thể.

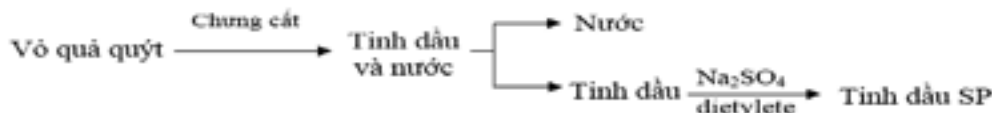


2.2. Quy trình ly trích tinh dầu vỏ quả quýt hồng

Thuyết minh quy trình

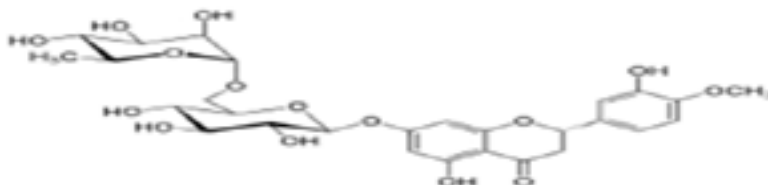
Quả quýt hồng được thu hái trên địa bàn huyện Lai Vung, tỉnh Đồng Tháp. Chọn những quả tươi vừa chín tới, vỏ nhẵn, rửa để ráo nước, bỏ cuống, bóc ruột, lấy phần vỏ và xay nhuyễn. Nguyên liệu

sau khi xử lý sơ bộ cho vào bộ chưng cất lôi cuốn hơi nước. Tinh dầu sau khi chưng cất tiến hành làm khan bằng Na₂SO₄. Thu được tinh dầu sản phẩm, tinh dầu sản phẩm được lắc với dietylete sau đó đũa dung môi thu được tinh dầu quýt hồng có màu vàng nhạt, có huỳnh quang xanh, mùi thơm dễ chịu và nhẹ hơn nước.

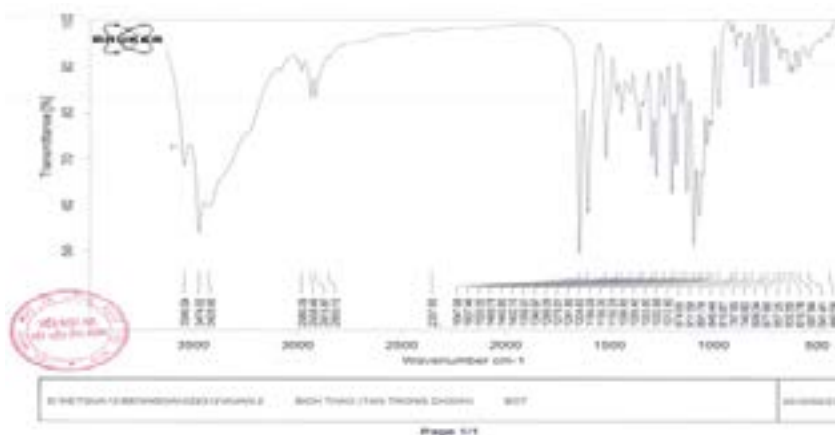


3. Kết quả

3.1. Định danh nhóm chức bằng IR của hesperidin



Từ kết quả phân tích phổ hồng ngoại (IR), chúng tôi nhận thấy tương ứng với các nhóm chức sau:



Hình1: Phổ hồng ngoại của hợp chất hesperidin

* 3546,54 cm⁻¹; 3474,02 cm⁻¹ và 3428,93cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm -OH liên kết hidro mạnh.

* 2980,39 cm⁻¹; 2938,49 cm⁻¹ và 2915,87 cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm -CH (béo).

* 2850.13 cm⁻¹: γ_{CH} chứng tỏ có nhóm -OCH₃ (aryl ete ở tần số cao).

* 1606,46 cm⁻¹; 1520,32 cm⁻¹; 1468,78 cm⁻¹; 1443,83 cm⁻¹ và 1402,15 cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm

C=C (thơm).

* 1647,98 cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm C=O.

* 1299,39 cm⁻¹; 1278,01 cm⁻¹; 1241,85 cm⁻¹; 1204,63 cm⁻¹; 1184,08 cm⁻¹; 1156,30 cm⁻¹; 1132,28 cm⁻¹; 1096,83 cm⁻¹; 1069,42 cm⁻¹; 1053,60 cm⁻¹; 1032,88 cm⁻¹ và 1012,80 cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm -CO.

* 1358.31 cm⁻¹ và 1340.97 cm⁻¹: γ_{O-H} đồng phẳng.

* 974.55 cm⁻¹: chứng tỏ có nhóm C=C liên hợp với nhóm C=O.

Bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR) đã nhận danh được các nhóm chức: -OH; -CH (béo); -OCH₃; C=C (thơm); C=O; -CO.

3.2. Một số chỉ số hóa lý

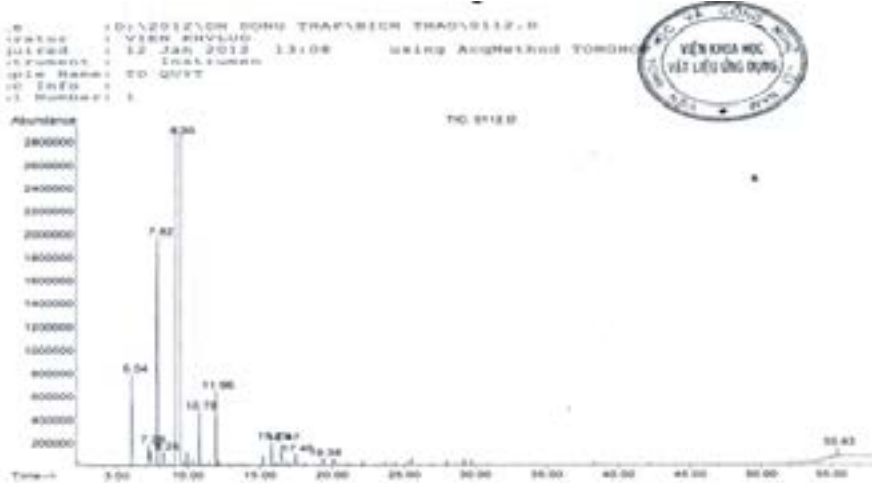
Bảng 1. Chỉ số hóa lý của tinh dầu

Mẫu	Tỉ trọng	Chỉ số axit	Chỉ số este hóa
Tinh dầu	0,8563 g/ml	0,648	11,59

Tinh dầu vỏ quả quýt hồng có màu vàng nhạt, có huỳnh quang xanh, mùi thơm dễ chịu và nhẹ hơn nước.

3.3. Thành phần hóa học của tinh dầu bằng phương pháp GC/MS

Mẫu tinh dầu sau khi chiết, tách và làm khan chúng tôi gửi phân tích bằng phương pháp GC/MS tại Viện Khoa học Vật liệu thành phố Hồ Chí Minh thu được kết quả sau:



Hình2: Phổ đồ GC/MS của tinh dầu

Kết quả phân tích phổ cho thấy trong tinh dầu vỏ quả quýt hồng có sự hiện diện của 28pic với thời gian lưu khác nhau. Nhưng chúng tôi nhận danh được 23 chất, trong đó có Limonene (86,162%) chiếm tỉ lệ rất cao và đây là thành phần chính trong tinh dầu vỏ quả quýt hồng.

Bảng 1. Thành phần hợp chất có trong tinh dầu

STT	Thời gian lưu	Tên hợp chất	Hàm lượng (%)
1	6,043	1R-.alpha.-Pinene	1,758
2	7,268	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylen-1-(1-methylethyl)-	0,737
3	7,819	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylen-, (1S)	5,292
4	8,249	2,6-Octadien-1-ol, 2,7-dimethyl-	0,447
5	9,295	Limonene	86,162
6	9,928	1,3,6-Octatriene, 3,7-dimethyl, (Z)-	0,233
7	10,317	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0,107
8	10,787	1-Octanol	0,901
9	11,477	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	0,073
10	11,955	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	1,279
11	15,208	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	0,198

12	15,791	3-Cyclohexen-1-methanol, .alpha.,.alpha.4-trimethyl-	0,511
13	16,473	Decanal	0,415
14	16,781	#	0,071
15	17,032	2- Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-,cis-	0,082
16	17,462	6-Octen-1-ol, 3,7-dimethyl-	0,290
17	18,103	2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (S)-	0,056
18	19,376	4-(2,2-Dimethyl-6-methylenecyclohexyl)butanal	0,194
19	20,098	#	0,209
20	22,117	Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)-	0,067
21	23,707	Copaene	0,161
22	25,167	#	0,064
23	25,499	Caryophyllene	0,124
24	28,014	1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropa[1,2]benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-, [3aS-(3a.alpha.,3b.beta.,4.beta.,7.alpha.,7aS*)]-	0,084
25	29,190	#	0,181
26	29,725	Napthalene, 1,2,4a,5,8,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-,[1S-(1.alpha.,4a.beta.,8a.alpha.)]-	0,093
27	38,314	#	0,092
.28	55,418	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	0,12

Bên cạnh đó, có một số hợp chất khác: Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylen-, (1S) (5,292%); 1R-alpha-Pinene (1,758%); 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- (1,279%). Ngoài ra, còn có một số hợp chất chiếm tỉ lệ rất thấp chưa được định danh là 0,209%; 0,064%; 0,181%; 0,092%; 0,071%....

4. Kết luận

Quả quýt hồng thu hái từ nhà vườn huyện Lai Vung, tỉnh Đồng Tháp qua quá trình xử lý sơ bộ đã tìm phương pháp tách hợp chất hesperidin và xác định nhóm chức bằng phương pháp phổ IR. Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước thu được tinh dầu và định danh thành phần hợp chất trong tinh dầu bằng phương pháp GC/MS.

Tài liệu tham khảo

Dilexa Valera, Roimar Rivas, Jorge Luis Avila, Lianne Aubert, Miguel Alonso-Amelot and Alfredo Usabillaga. 2003. *The essential oil of Coleus amboinicus Loureiro chemical coamposition and evaluation of insect anti-feedant effects Ciencia*. Scietific Journal from the Experimental Faculty of Sciences at La Universidad del Zulia.

Dương Phước An, Huỳnh Thị Bích Tuyền, Nguyễn Ngọc Khôi. 2010. *Khảo sát hoạt tính giải lo âu của một số tinh dầu từ vỏ quả cây chi Citrus họ Rutaceace*. Tạp chí Y học TP.HCM. số 12.

Đỗ Tất Lợi. 2006. *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*. NXB Y học.

Nguyễn Kim Phi Phụng. 2007. *Phương pháp cô lập hợp chất hữu cơ*. NXB ĐHQG TP Hồ Chí Minh.

Phạm Thị Minh Chung, Phạm Duy Toàn, Nguyễn Thị Thảo Trân, Lê Ngọc. 2009. *Khảo sát tinh dầu vỏ trái và lá quýt “Đường” (Citrus Reticulata Blanco) trồng tại Tiền Giang*. Tạp chí Dược liệu. Tập 14. (số 3). tr.145 – 150.

Rashmi Sahay Khare, Shanta Banerjee and Kanika Kundu. *Colus aromaticus benth – A nutritive medicinal plant of potential therapeutic value*. Department of Chemistry, MMV, Banaras Hindu University, Varanasi, India 2Plantachem GbR, Industrie- und Gewerbegebiet 21, 16278 Pinnow (UM). Germany.