

Antioxidant Properties of Pyroligneous Acid Obtained by Thermochemical Conversion of *Schisandra chinensis* Baill

Ma, C., Li, W., Zu, Y., Yang, L., & Li, J. (2014). Antioxidant Properties of Pyroligneous Acid Obtained by Thermochemical Conversion of *Schisandra chinensis* Baill. *Molecules*, 19(12), 20821-20838.
<https://doi.org/10.3390/molecules191220821>

Đặc tính chống oxy hóa của giấm gỗ thu được từ quá trình chuyển hóa nhiệt của quả Ngũ vị tử (*Schisandra chinensis* Baill.)

Chunhui Ma^{1,2}, Wei Li², Yuangang Zu¹, Lei Yang^{1,*} và Jian Li^{2,*}

¹ Phòng Thí nghiệm Kỹ thuật Quốc gia về Sử dụng Sinh thái Tài nguyên Sinh học, Đại học Lâm nghiệp Đông Bắc, Cáp Nhĩ Tân 150040, Trung Quốc. Email: mchmchmchmch@163.com (C.M.); zygorl@163.com (Y.Z.)

² Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Đại học Lâm nghiệp Đông Bắc, Cáp Nhĩ Tân 150040, Trung Quốc. Email: liwei19820927@126.com

* Tác giả liên hệ: yلمانefu@163.com (L.Y.); nefulijian@163.com (J.L.); Điện thoại: +86-451-8219-1387 (L.Y.); +86-451-8219-1517 (J.L.); Fax: +86-451-8210-2082 (L.Y. & J.L.)

Biên tập viên phản biện: Derek J. McPhee

Nhận bài: 13/10/2014; Sửa lần cuối: 08/12/2014; Chấp nhận đăng: 09/12/2014; Xuất bản: 12/12/2014

Tóm tắt

Phát triển bền vững các nguồn tài nguyên tái tạo đang là một thách thức lớn trên toàn cầu. Sinh khối là một nguồn năng lượng tái tạo quan trọng và là giải pháp thay thế tiềm năng cho nhiên liệu hóa thạch. Trong số các phương pháp khai thác sinh khối, nhiệt phân được xem là một kỹ thuật triển vọng cho phép đồng thời thu được than sinh học (biochar), dầu sinh học (bio-oil), giấm gỗ (pyroligneous acid – PA), và khí nhiên liệu. Nghiên cứu này nhằm khảo sát quá trình nhiệt phân và hiệu suất thu sản phẩm từ quả ngũ vị tử (*Schisandra chinensis*) dưới các mức công suất nhiệt khác nhau. Giấm gỗ thu được sau đó được chiết tách bằng các dung môi hữu cơ gồm ethyl formate, dichloromethane, methanol và tetrahydrofuran. Các hoạt tính chống oxy hóa của các dịch chiết PA, bao gồm khả năng bắt gốc tự do và khả năng khử sắt (ferric reducing power), đã được đánh giá. Hai chất chống oxy hóa tổng hợp là butylated hydroxyanisole (BHA) và butylated hydroxytoluene (BHT) được sử dụng làm đối chứng dương. Kết quả cho thấy dịch chiết bằng dichloromethane thể hiện hoạt tính chống oxy hóa vượt trội so với các dung môi còn lại. Thành phần hóa học của các dịch chiết cũng được phân tích bằng sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS), qua đó xác nhận rằng dịch chiết bằng dichloromethane có đặc tính chống oxy hóa tốt nhất trong số các mẫu được thử nghiệm.

Từ khóa: *Schisandra chinensis* Baill.; nhiệt phân; giấm gỗ; hoạt tính chống oxy hóa; GC-MS

1. Giới thiệu

Sinh khối là một nguồn tài nguyên tái tạo quan trọng, và việc sử dụng sinh khối để sản xuất năng lượng không chỉ mang lại lợi ích kinh tế mà còn ít gây hại cho môi trường hơn so với các nguồn năng lượng khác. Sinh khối có thể được chuyển hóa thông qua các quá trình nhiệt hóa học như: nhiệt phân, đốt, khí hóa và hóa lỏng. Trong số đó, nhiệt phân là một phương pháp hiệu quả để tận

dụng sinh khối, đặc biệt phù hợp với các quốc gia nông nghiệp có lượng lớn phụ phẩm nông nghiệp sẵn có [1,2]. Các sản phẩm tạo ra từ quá trình nhiệt phân sinh khối bao gồm than sinh học, khí, hắc ín và giấm gỗ (pyroligneous acid – PA).

Giấm gỗ, còn gọi là nước giấm gỗ hoặc nước chưng khô gỗ, là một hỗn hợp phức tạp bao gồm nước, các loại rượu, axit hữu cơ, hợp chất phenolic, aldehyde, ketone, ester, dẫn xuất furan và pyran, hydrocarbon và hợp chất chứa nitơ [3,4]. Thành phần và hiệu suất thu được của giấm gỗ phụ thuộc vào loại sinh khối sử dụng cũng như điều kiện nhiệt phân. PA là một loại chất lỏng có màu nâu đỏ, tính axit, tan trong nước, được xem là sản phẩm chưng cất từ gỗ, thường được sử dụng trong thuốc trừ sâu, phụ gia thực phẩm tinh chế [5] và tạo hương vị khói cho thực phẩm [6]. Ngoài ra, PA còn hữu ích trong cải tạo đất và đặc biệt hiệu quả trong kiểm soát nấm mốc và mối mọt [7,8]. Nhiều nghiên cứu cũng cho thấy PA có hoạt tính chống oxy hóa mạnh. Ví dụ, giấm gỗ từ tre thể hiện khả năng bắt gốc superoxide và chống oxy hóa [9]. Các hoạt tính này cũng đã được ghi nhận ở PA chiết từ đước (*Rhizophora apiculata*) [10], vỏ quả óc chó [11], và vỏ quả hồ đào [12]. Với hàm lượng cao các hợp chất phenolic, PA được xem là chất chống oxy hóa tự nhiên tiềm năng và có thể được ứng dụng trong ngành thực phẩm [11].

Chất chống oxy hóa ngày càng được quan tâm nhờ vai trò trong việc bảo vệ sức khỏe, phòng ngừa các bệnh tim mạch, xơ vữa động mạch, ung thư và quá trình lão hóa. Nhiều hợp chất chống oxy hóa có nguồn gốc thực vật đã được xác định là có khả năng bắt gốc tự do [13,14]. Trong những năm gần đây, nhu cầu tìm kiếm các chất chống oxy hóa có nguồn gốc tự nhiên để thay thế các chất tổng hợp ngày càng gia tăng, nhất là khi một số chất tổng hợp bị hạn chế do lo ngại về tác dụng phụ (ví dụ, khả năng gây ung thư) [15–17]. Một số chất chống oxy hóa tổng hợp như 2-tert-butyl-4-methoxyphenol và 3-tert-butyl-4-methoxyphenol (butylated hydroxyanisole – BHA), hoặc tert-butylhydroquinone hiện vẫn được sử dụng trong thực phẩm, nhưng đã bị đặt nghi vấn do các vấn đề độc tính [18]. Vì vậy, các chất chống oxy hóa có nguồn gốc tự nhiên từ thực vật đang thu hút nhiều sự chú ý. Các chiết xuất thô từ thực vật giàu polyphenol ngày càng được ngành công nghiệp thực phẩm quan tâm nhờ khả năng làm chậm quá trình oxy hóa chất béo, từ đó nâng cao chất lượng và giá trị dinh dưỡng của thực phẩm [13].

Như đã đề cập, thành phần và hiệu suất giấm gỗ phụ thuộc vào nguyên liệu sinh khối và điều kiện nhiệt phân. Đã có nhiều nghiên cứu chuyên sâu về thành phần hóa học và ứng dụng của giấm gỗ từ các nguồn như sồi, anh đào, trà xanh, tre, khuynh diệp, đước, hương thảo và sinh khối phế thải [7,10,19]. Tuy nhiên, quá trình chuyển hóa nhiệt của quả ngũ vị tử (*Schisandra chinensis* Baill., viết tắt là *S. chinensis*), cũng như thành phần hóa học và hoạt tính chống oxy hóa của giấm gỗ từ nguyên liệu này, vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

Quả khô của ngũ vị tử được sử dụng phổ biến trong y học cổ truyền và làm phụ gia thực phẩm tại Trung Quốc [20]. Tại Hàn Quốc và Nhật Bản, loại quả này được ứng dụng như một vị thuốc bổ, an thần và làm se, dùng để điều trị nhiều bệnh lý khác nhau [21–23]. Các nghiên cứu dược lý hiện đại đã chứng minh rằng ngũ vị tử có tác dụng chống oxy hóa, chống ung thư [24], bảo vệ gan, giải độc, chống sinh ung [25], kháng viêm [26], và có thể tác động lên hệ thần kinh trung ương. Ngoài ra, nó còn có khả năng giảm mệt mỏi và tăng sức bền, từ đó hỗ trợ nâng cao hiệu suất thể chất trong thể thao [27]. Tại Trung Quốc, ngũ vị tử còn được sử dụng như một chất tạo hương và phụ gia thực phẩm trong các món hầm, súp, trà, sữa chua và cháo [28–31]. Thành phần hóa học của quả ngũ vị

tử bao gồm tinh dầu (terpenoid), polysaccharide, anthocyanin, axit hữu cơ, vitamin, tannin [35] và các hợp chất lignan chứa khung biphenyl-cyclooctene [36] như thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của quả ngũ vị tử (S. chinensis)

Thành phần hóa học	Hàm lượng (%)	Tài liệu tham khảo
Tinh dầu thiết yếu	1,2–3,0	[32]
Polysaccharide	1,2–2,2	[33]
Anthocyanin	2,0–3,2	[34]
Terpenoid	<1,5	[35]
Axit hữu cơ (axit citric, malic, fumaric và tartaric)	<1,0	[35]
Vitamin C và E	<0,5	[35]
Tannin	<1,5	[35]
Lignan khung biphenyl-cyclooctene và dẫn xuất	7,2–19,2	[36]

Nghiên cứu này nhằm tìm hiểu quá trình nhiệt phân quả ngũ vị tử (*Schisandra chinensis*) như một phương pháp để thu nhận giấm gỗ có nguồn gốc tự nhiên với tiềm năng chống oxy hóa, đồng thời góp phần giảm thiểu ô nhiễm từ việc sử dụng nhiên liệu hóa thạch. Một mục tiêu quan trọng khác là đánh giá hàm lượng phenolic, khả năng bắt gốc tự do và năng lực khử sắt của các dịch chiết giấm gỗ ngũ vị tử trong bốn loại dung môi: ethyl formate, dichloromethane, methanol và tetrahydrofuran. Các mẫu chiết được thu sau quá trình nhiệt phân với các mức công suất gia nhiệt khác nhau. Kết quả nghiên cứu có thể làm nền tảng cho việc phát triển các chất chống oxy hóa và bảo quản có nguồn gốc tự nhiên từ giấm gỗ ngũ vị tử.

2. Kết quả và Thảo luận

2.1. Ảnh hưởng của độ ẩm và nhiệt độ tạo hình đến hiệu quả ép tạo thanh

Phần bã khô sau sấy, với các mức độ ẩm khác nhau (3,5%; 4,0%; 5,0%; 5,5%; 6,5%; 8,0%; 9,5%; 10,5%; 11,5%; 13,0%; 14,0%; 15,5%; 16,0%; 17,5%), được lần lượt cho vào phễu nạp liệu. Sau đó, ống gia nhiệt điện được khởi động và nhiệt độ tạo hình được giữ ổn định ở mức 200 °C. Máy ép trực vít được kích hoạt, đưa nguyên liệu vào ống định hình để tạo thanh ép. Hiệu quả ép tạo thanh ở các mức độ ẩm được thể hiện trong Bảng 2.

Kết quả cho thấy, khi độ ẩm của nguyên liệu dưới 5% hoặc vượt quá 15%, quá trình ép tạo thanh không thể thực hiện được. Ở khoảng 5%–8% hoặc 13%–15%, tuy vẫn có thể tạo thanh nhưng chất lượng thanh ép kém, hình dạng không ổn định. Ngược lại, khi độ ẩm nằm trong khoảng 8%–13%, các thanh ép tạo ra có hình dáng tốt, chắc chắn và bề mặt đồng đều. Vì vậy, khoảng độ ẩm tối ưu để sản xuất thanh nén là từ 8% đến 13%.

Bảng 2. Ảnh hưởng của độ ẩm đến khả năng ép tạo thanh của bã nguyên liệu

Độ ẩm (%)	<5%	5%–8%	8%–13%	13%–15%	>15%
Có thể ép tạo thanh	Không	Gần như không	Có	Gần như không	Không

Ở một thí nghiệm khác, bã nguyên liệu có độ ẩm 10,0% được đưa vào phễu, sau đó tiến hành tạo thanh ở

các mức nhiệt độ khác nhau: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 và 400 °C. Kết quả được trình bày ở Bảng 3.

Khi nhiệt độ tạo hình dưới 150 °C hoặc vượt quá 400 °C, việc ép tạo thanh không thực hiện được. Trong khoảng 250–400 °C, tuy có thể ép thanh nhưng chất lượng thanh ép kém, xuất hiện nhiều vết nứt trên bề mặt. Đặc biệt, ở 350–400 °C, thanh ép còn bị hiện tượng cháy xém hoặc than hóa bề mặt. Trong khi đó, ở mức 200 °C, các thanh ép đạt chất lượng tốt nhất: bề mặt không nứt, không bị than hóa, tốc độ tạo thanh cũng cao nhất trong tất cả các mức thử nghiệm.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng ép tạo thanh của bã nguyên liệu

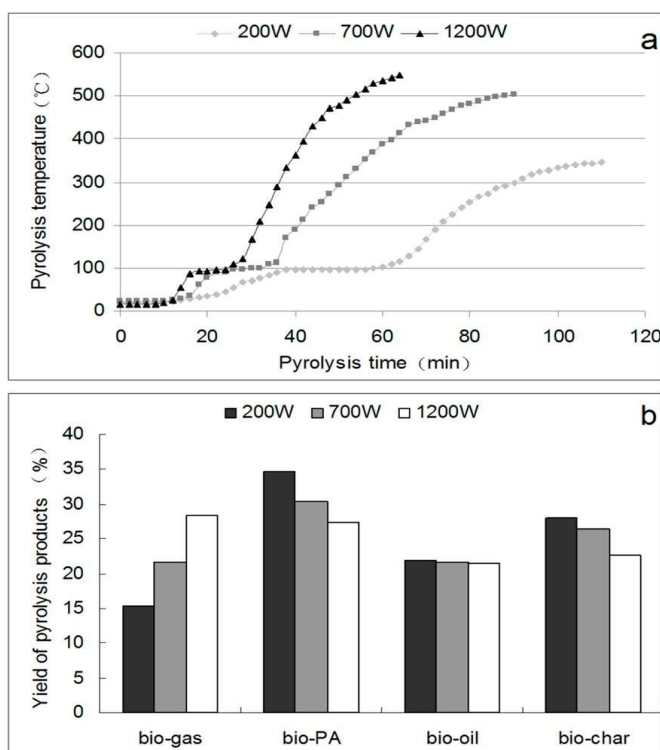
Nhiệt độ ép(°C)	50	100	150	200	250	300	350	400
Có thể ép tạo thanh	Không	Không	Có	Có	Có	Có	Gần như không	Không
Nứt bề mặt	—	—	Có	Không	Có	Có	Nhiều	—
Than hóa bề mặt	—	—	Không	Không	Một ít	Một phần	Toàn bộ	Nặng
Tốc độ ép (kg/phút)	—	—	2,1	2,0	1,8	1,8	1,7	—

2.2. Đường cong nhiệt phân và hiệu suất thu sản phẩm

Đường cong nhiệt phân thể hiện mối quan hệ giữa nhiệt độ và thời gian phản ứng. Các sản phẩm thu được bao gồm khí sinh học (bio-gas), giấm gỗ (bio-PA), dầu sinh học (bio-oil) và than sinh học (bio-char), được minh họa trong Hình 1.

Hình 1a cho thấy, khi công suất gia nhiệt tăng, tốc độ tăng nhiệt cũng nhanh hơn, dẫn đến quá trình nhiệt phân diễn ra nhanh hơn. Ở mức công suất cao nhất (1200 W), nhiệt độ cuối cùng của quá trình nhiệt phân gần chạm ngưỡng 600 °C.

Hình 1. (a) Đường cong nhiệt phân và (b) hiệu suất các sản phẩm nhiệt phân thu được với các mức công suất khác nhau.



Tùy vào điều kiện nhiệt và nhiệt độ cuối cùng, sản phẩm nhiệt phân thu được sẽ có sự phân bố khác nhau. Cụ thể, ở nhiệt độ thấp (<450 °C) và tốc độ gia nhiệt chậm, sản phẩm chủ yếu là than sinh học. Ngược lại, ở nhiệt độ cao (>800 °C) và tốc độ gia nhiệt nhanh, phần lớn sản phẩm là khí. Trong khi đó, ở mức nhiệt trung bình và tốc độ gia nhiệt tương đối nhanh, dầu sinh học là sản phẩm chiếm ưu thế.

Theo Hình 1b, hiệu suất dầu sinh học ở các mức công suất 200 W, 700 W và 1200 W gần như không đổi, dao động quanh mức 21,4–21,5% trên tổng khối lượng sản phẩm. Tuy nhiên, khi công suất nhiệt phân tăng lên, lượng khí sinh học cũng tăng đáng kể, trong khi tỷ lệ giấm gỗ và than sinh học lại giảm.

Cụ thể, ở công suất 200 W, giấm gỗ chiếm 34,5% tổng sản phẩm, cao hơn đáng kể so với 700 W (30,4%) và 1200 W (27,5%). Tương tự, hiệu suất than sinh học ở 200 W đạt 28,4%, trong khi chỉ còn 26,1% ở 700 W và 22,5% ở 1200 W.

Như vậy, nếu mục tiêu là thu được lượng giấm gỗ và than sinh học cao, thì nên ưu tiên nhiệt phân ở công suất thấp (200 W).

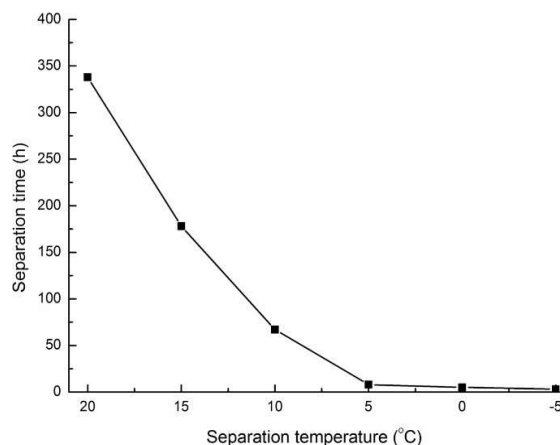
Phần khối lượng còn lại được quy về lượng khí không ngưng tụ. Lượng khí này chiếm 15,6% ở 200 W, tăng lên 22,1% ở 700 W và đạt 28,6% ở 1200 W. Điều này cho thấy: công suất càng cao, tốc độ nhiệt phân càng nhanh và lượng khí không ngưng tụ sinh ra càng nhiều.

2.3. Tách giấm gỗ khỏi dầu sinh học

Hỗn hợp ngưng tụ thu được từ thiết bị ngưng tụ bao gồm giấm gỗ (bio-PA) và dầu sinh học (bio-oil). Một phương pháp đơn giản để tách hai thành phần này là làm lạnh, trong đó giấm gỗ nổi ở lớp trên và dầu sinh học lắng xuống lớp dưới.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ làm lạnh đến thời gian tách lớp, năm mẫu ngưng tụ (mỗi mẫu 200 mL) được đo chính xác và đổ vào các bình chiết. Các mẫu này sau đó được làm lạnh ở các mức nhiệt độ khác nhau (từ -5 °C đến 20 °C). Thể tích của giấm gỗ và dầu sinh học được ghi nhận theo từng giờ. Thời điểm mà thể tích không thay đổi nữa được xem là thời gian hoàn tất quá trình tách lớp. Kết quả được thể hiện trên Hình 2.

Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến thời gian cần thiết để tách giấm gỗ khỏi dầu sinh học.



Kết quả cho thấy: càng làm lạnh ở nhiệt độ thấp, hiệu quả tách hai pha càng cao và thời gian tách lớp càng rút ngắn. Khi để ngưng tụ ở 20 °C, phải mất gần 350 giờ mới đạt được sự phân tách hoàn

toàn. Trong khi đó, ở nhiệt độ dưới 5 °C, tốc độ tách lớp tăng đáng kể và toàn bộ mẫu được phân tách hoàn toàn chỉ trong vòng 12 giờ.

Tuy nhiên, nếu nhiệt độ làm lạnh xuống dưới 0 °C, cần sử dụng thiết bị làm lạnh chuyên dụng, kéo theo chi phí năng lượng cao hơn. Vì vậy, 5 °C được lựa chọn là nhiệt độ tối ưu cho quá trình tách giấm gỗ khỏi dầu sinh học. Sau khi phân lớp hoàn toàn trong bình chiết kín, lớp dầu sinh học bên dưới được loại bỏ, và giấm gỗ (lớp trên) tiếp tục được sử dụng để đánh giá khả năng chống oxy hóa.

2.4. Xác định hàm lượng tổng phenolic

Phép thử Folin-Ciocalteu là một phương pháp nhanh và đơn giản để xác định hàm lượng các hợp chất phenolic trong mẫu. Trong hầu hết các nghiên cứu về phenolic trong tự nhiên, axit gallic thường được sử dụng làm chất chuẩn, do đó, kết quả trong nghiên cứu này cũng được biểu thị theo "tương đương axit gallic" (gallic acid equivalents) nhằm thuận tiện cho việc so sánh với các công trình trước đó [37].

Như thể hiện trong Bảng 4, mẫu PA-200 (giấm gỗ thu được khi nhiệt phân ở công suất 200 W) có hàm lượng phenolic tổng cao hơn so với các mẫu PA-700 và PA-1200. Nguyên nhân là do ở điều kiện nhiệt độ thấp, các hợp chất phenolic không bị phá hủy (nhiệt phân), đồng thời một phần các hợp chất phenolic tan trong nước cũng được giữ lại do tốc độ bay hơi ẩm từ nguyên liệu diễn ra chậm. Vì vậy, PA-200 có hàm lượng phenolic cao nhất và được chọn làm mẫu đại diện để đánh giá khả năng chống oxy hóa.

Ngoài ra, Bảng 4 cũng cho thấy, trong số các dịch chiết PA, hai dung môi dichloromethane (DMEP) và methanol (MEP) thu được lượng phenolic cao hơn đáng kể so với ethyl formate (EFEP) và tetrahydrofuran (TFEP). Điều này cho thấy các hợp chất phenolic trong giấm gỗ có xu hướng hòa tan tốt hơn trong dichloromethane và methanol.

*Bảng 4. Hàm lượng tổng phenolic trong các dịch chiết giấm gỗ
(tính theo tương đương axit gallic, đơn vị: mg/g)*

Công suất nhiệt (W)	Ký hiệu mẫu	EFEP ^a	DMEP ^b	MEP ^c	TFEP ^d
200	PA-200	2,36 ± 0,05	3,91 ± 0,13	3,79 ± 0,14	2,14 ± 0,10
700	PA-700	2,35 ± 0,12	3,70 ± 0,11	3,47 ± 0,15	1,99 ± 0,06
1200	PA-1200	2,30 ± 0,13	2,81 ± 0,14	2,69 ± 0,10	1,58 ± 0,08

^a EFEP: pha chiết bằng ethyl formate của giấm gỗ; ^b DMEP: pha chiết bằng dichloromethane của giấm gỗ; ^c MEP: pha chiết bằng methanol của giấm gỗ; ^d TFEP: pha chiết bằng tetrahydrofuran của giấm gỗ

2.5. Khả năng khử sắt

Tiềm năng chống oxy hóa của các dịch chiết giấm gỗ được đánh giá thông qua khả năng khử phức TPTZ-Fe(III) thành TPTZ-Fe(II) [38]. Chỉ số hấp thụ quang (absorbance) càng cao thì khả năng khử càng mạnh. Kết quả được biểu thị theo đơn vị tương đương Trolox (TE), với dung môi làm mẫu trắng đã được khấu trừ.

Hình 3 thể hiện năng lực khử của các dịch chiết từ giấm gỗ, tương ứng với ba mức công suất nhiệt

phân khác nhau.

Hình 3a (PA-200): Ở nồng độ 100 $\mu\text{g/mL}$, dịch chiết bằng methanol (MEP) và dichloromethane (DMEP) cho khả năng khử rất cao, đạt lần lượt $587,55 \pm 22,50$ và $522,05 \pm 32,20$ (TE)/g. Những giá trị này vượt xa so với dịch chiết bằng ethyl formate (EFEP, $102,35 \pm 4,20$ TE/g) và tetrahydrofuran (TFEP, $148,05 \pm 8,43$ TE/g).

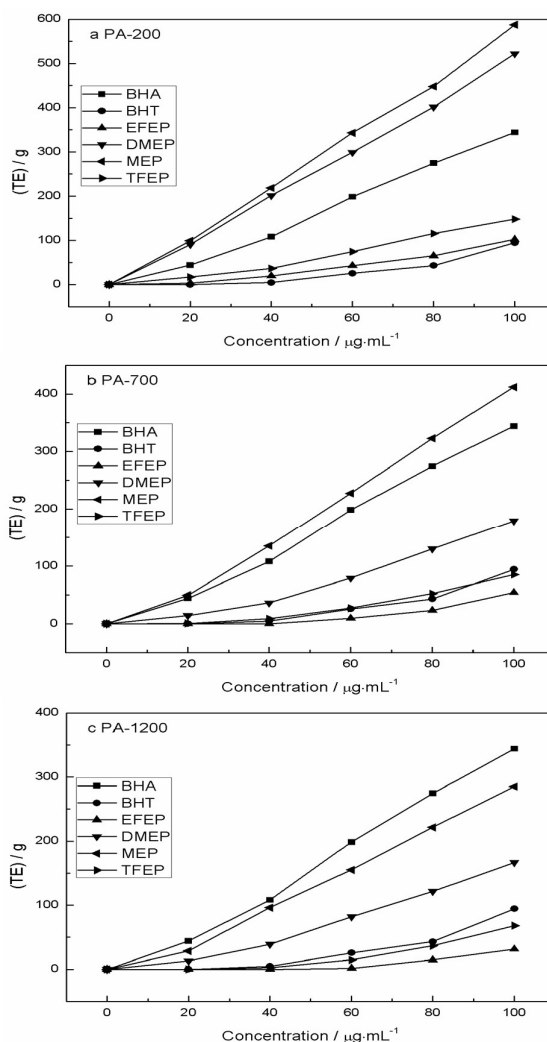
Hai chất chống oxy hóa tổng hợp dùng làm đối chứng—BHA và BHT—có năng lực khử ở cùng nồng độ lần lượt là $344,05 \pm 11,11$ (TE)/g và $94,35 \pm 2,34$ (TE)/g.

Hình 3b (PA-700) và Hình 3c (PA-1200) cũng cho thấy xu hướng tương tự, mặc dù giá trị cụ thể có thay đổi theo mức công suất nhiệt phân.

Thứ tự năng lực khử của các dịch chiết ở từng mức công suất được sắp xếp như sau:

- PA-200: MEP > DMEP > BHA > TFEP > EFEP > BHT
- PA-700: MEP > BHA > DMEP > BHT > TFEP > EFEP
- PA-1200: BHA > MEP > DMEP > BHT > TFEP > EFEP

Hình 3. Khả năng khử chống oxy hóa của các dịch chiết giảm gỗ sau khi nhiệt phân ở:
(a) 200 W; (b) 700 W; (c) 1200 W.

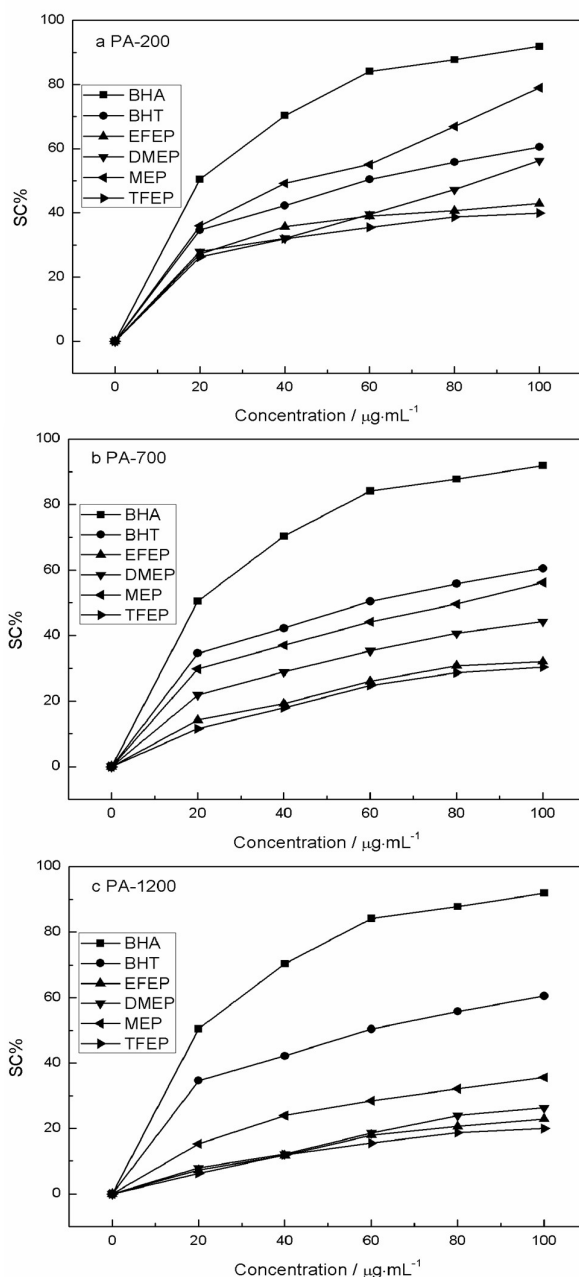


2.6. Khả năng bắt gốc tự do DPPH

DPPH là một loại gốc tự do bền vững, có khả năng nhận một electron hoặc một nguyên tử hydro để trở về trạng thái ổn định [39]. Nhờ đặc tính này, DPPH được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu nhằm đánh giá khả năng bắt gốc tự do của nhiều loại mẫu khác nhau.

Trong phương pháp này, khi tỷ lệ bắt gốc DPPH đạt 50%, nồng độ tương ứng của mẫu được gọi là SC_{50} . Giá trị SC_{50} càng thấp thì khả năng chống oxy hóa càng mạnh.

Hình 4. Hoạt tính bắt gốc DPPH của các dịch chiết giảm gổ sau khi nhiệt phân ở:
(a) 200 W; (b) 700 W; (c) 1200 W.



Kết quả thể hiện trên Hình 4 cho thấy, khi nồng độ giảm gổ tăng, tỷ lệ bắt gốc DPPH (%SC) cũng tăng rõ rệt. Qua đó, có thể xác định thứ tự hiệu quả bắt gốc của các dung môi như sau: MEP > DMEP > EFEP > TFEP.

Ngoài ra, hoạt tính bắt gốc DPPH của mẫu PA-200 (Hình 4a) cũng cao hơn so với PA-700 (Hình 4b) và PA-1200 (Hình 4c). Nguyên nhân là do công suất nhiệt thấp giúp kéo dài thời gian lưu của các sản phẩm lỏng trong quá trình nhiệt phân, từ đó giữ lại nhiều phân tử hoạt tính sinh học tan trong nước [10].

Cụ thể hơn, hiệu suất tạo sản phẩm ngưng tụ và than sinh học phụ thuộc vào tốc độ gia nhiệt. Nói cách khác, khi sử dụng công suất thấp, tốc độ nhiệt phân chậm lại, phản ứng nhiệt phân diễn ra đầy đủ hơn, cho ra nhiều chất lỏng ngưng tụ. Ngược lại, công suất cao khiến phản ứng xảy ra nhanh, thúc đẩy hình thành các sản phẩm rắn như than sinh học [2].

Khi nhiệt phân ở công suất 200 W, giá trị SC_{50} của các pha chiết methanol (MEP) và dichloromethane (DMEP) lần lượt là $41 \pm 1,2 \mu\text{g/mL}$ và $92 \pm 2,3 \mu\text{g/mL}$, thấp hơn đáng kể so với EFEP và TFEP. Trong khi đó, SC_{50} của hai chất chống oxy hóa tổng hợp đối chứng là BHA: $19 \pm 0,23 \mu\text{g/mL}$ và BHT: $60 \pm 0,30 \mu\text{g/mL}$.

Thứ tự khả năng bắt gốc DPPH của PA-200 như sau: BHA > MEP > BHT > DMEP > EFEP > TFEP.

Trong khi đó, với các mẫu nhiệt phân ở công suất cao hơn (PA-700 và PA-1200), thứ tự thay đổi thành: BHA > BHT > MEP > DMEP > EFEP > TFEP.

2.7. Thành phần hóa học của các dịch chiết giấm gỗ

Thành phần hóa học của các dịch chiết giấm gỗ từ quả ngũ vị tử (*S. chinensis*) được phân tích bằng kỹ thuật sắc ký khí khối phổ (GC-MS). Các kết quả chỉ được chấp nhận khi độ trùng khớp với thư viện phổ đạt trên 90%. Hàm lượng tương đối của các hợp chất được tính bằng phương pháp chuẩn hóa diện tích pic.

Trong các mức công suất nhiệt phân được khảo sát, mẫu nhiệt phân ở 200 W (PA-200) cho hiệu suất giấm gỗ cao nhất và cũng có hàm lượng phenolic tổng cao nhất. Vì vậy, PA-200 được lựa chọn để đánh giá hoạt tính chống oxy hóa, với bốn loại dung môi hữu cơ khác nhau dùng cho quá trình chiết tách. Kết quả phân tích thành phần bay hơi của các mẫu chiết PA-200 được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Các hợp chất bay hơi có trong dịch chiết giấm gỗ PA-200

No.	Retention Time (min)	Compounds	CAS Number	Molecular Formula	RA % ^a			
					EFEP ^b	DMEP ^c	MEP ^d	TFEP ^e
1	5.498	Pyridine, 3,4-dimethyl-	000583-58-4	C ₇ H ₉ N	—	—	—	9.07
2	6.106	2,5-Furandione, 3-methyl-	000616-02-4	C ₅ H ₄ O ₃	16.43	7.20	17.06	14.35
3	6.489	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	002758-18-1	C ₆ H ₈ O	4.89	6.87	—	2.82
4	7.078	Formic acid phenyl ester	001864-94-4	C ₇ H ₆ O ₂	19.88	20.89	17.80	18.39
5	8.065	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	000765-70-8	C ₆ H ₈ O ₂	2.50	—	—	—
6	8.686	Ethylidenecyclobutane	001528-21-8	C ₆ H ₁₀	1.70	3.15	—	1.79
7	9.261	p-Cresol	000106-44-5	C ₇ H ₈ O	10.41	16.24	22.84	10.35
8	9.429	Phosphonofluoridic acid, ethyl-, nonyl ester	171741-07-4	C ₁₁ H ₂₄ FO ₂ P	9.57	12.51	9.50	8.85
9	9.755	Pyrimidinedione, 2,4(1H,3H)-5-	000932-52-5	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂	9.98	12.61	9.29	9.07

No.	Retention Time (min)	Compounds	CAS Number	Molecular Formula	RA % ^a			
					EFEP ^b	DMEP ^c	MEP ^d	TFEP ^e
amino-								
10	9.929	4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl-	000826-36-8	C ₉ H ₁₇ NO	2.41	3.74	1.87	2.29
11	9.996	1-Hexene, 2-methyl-	006094-02-6	C ₇ H ₁₄	0.71	—	2.38	—
12	10.243	2,5-Pyrrolidinedione, 1-ethyl-	002314-78-5	C ₆ H ₉ NO ₂	1.21	2.59	—	—
13	10.294	4-Pyridinol	000626-64-2	C ₅ H ₅ NO	1.66	—	2.83	—
14	10.510	Succinimide	000123-56-8	C ₄ H ₅ NO ₂	2.03	7.71	—	2.87
15	10.698	Glutarimide	001121-89-7	C ₅ H ₇ NO ₂	3.60	—	6.04	3.73
16	10.869	4,5,6-Pyrimidinetriamine	001118-70-7	C ₄ H ₇ N ₅	2.23	2.65	—	3.68
17	10.926	3,3-Dimethylpyrrolidine-2,5-dione	003437-29-4	C ₆ H ₉ NO ₂	1.56	—	—	3.27
18	11.261	Creosol	000093-51-6	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.24	—	—	1.95
19	11.490	3-Pyridinol, 2,6-dimethyl-	001122-43-6	C ₇ H ₉ NO	—	—	—	0.54
20	11.655	1,4,3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose	100009-81-8	C ₆ H ₈ O ₄	5.01	3.51	—	2.09
21	13.578	Hydroquinone	000123-31-9	C ₆ H ₆ O ₂	—	—	5.75	—
22 ^f	33.801	Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-]	000119-47-1	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	2.98	2.92	2.05	4.89

^a RA: Tỷ lệ diện tích tương đối, được tính từ tổng diện tích các pic trong phổ GC-MS sau khi đã loại trừ ảnh hưởng của dung môi trắng.

^b EFEP: Pha chiết giấm gỗ bằng ethyl formate

^c DMEP: Pha chiết giấm gỗ bằng dichloromethane

^d MEP: Pha chiết giấm gỗ bằng methanol

^e TFEP: Pha chiết giấm gỗ bằng tetrahydrofuran

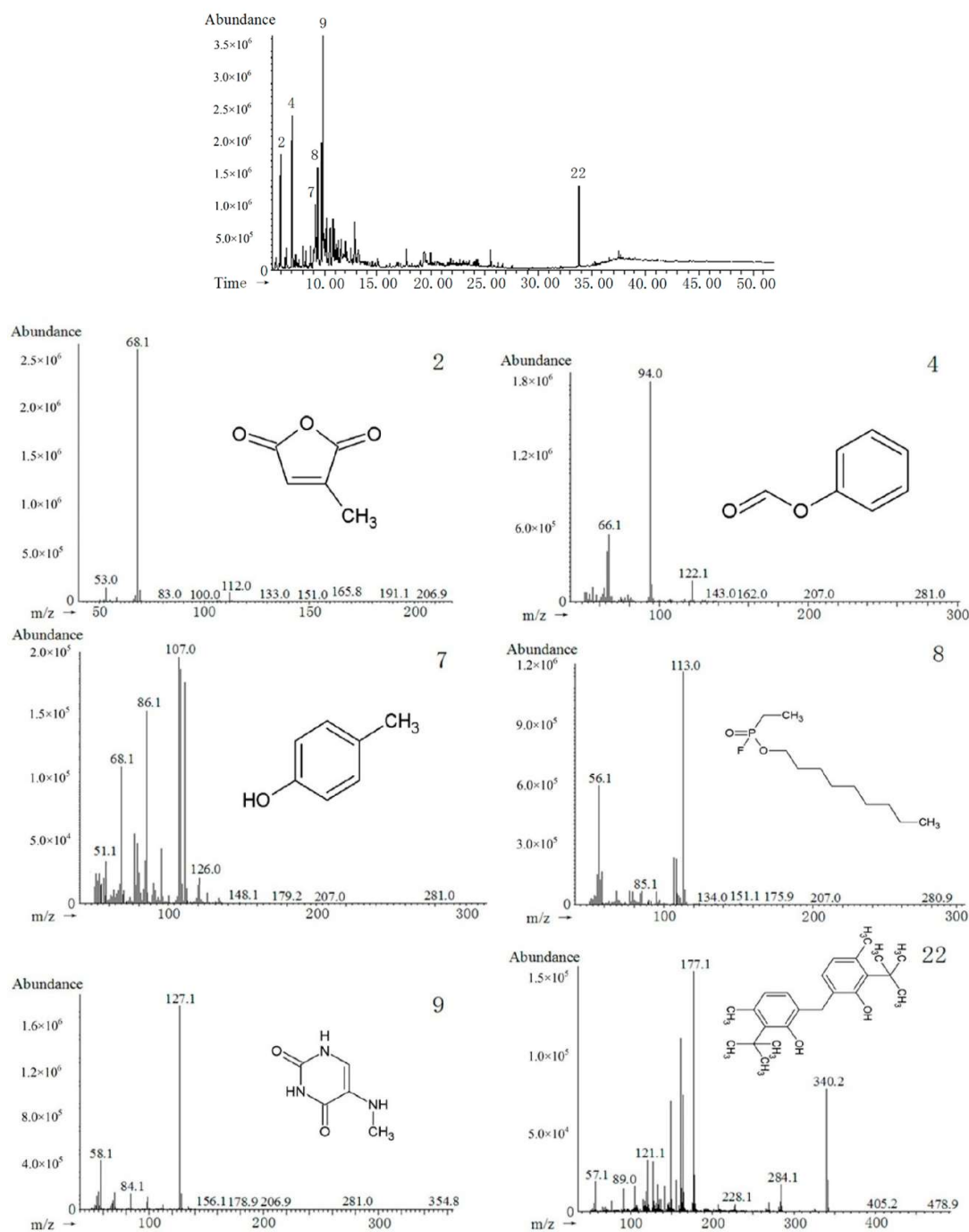
^f Hợp chất số 22 (Butylated hydroxytoluene – BHT): Được thêm vào dung môi nhằm ổn định dung môi trong quá trình phân tích, không phải là thành phần tự nhiên của giấm gỗ.

Theo các nghiên cứu trước đây, đặc điểm phân hủy nhiệt của vật liệu gỗ hoặc thực vật phụ thuộc nhiều vào thành phần hóa học của chúng - bao gồm cellulose, hemicellulose và lignin [40–42]. Khi sinh khối bị phân hủy ở nhiệt độ cao, sẽ tạo ra các hợp chất khác nhau:

- Cellulose, hemicellulose và pectin bị phân giải nhiệt thành ketone, rượu, và các dẫn xuất furan, pyran.
- Lignin bị phân hủy thành phenol, guaiacol, syringol, pyrocatechol và các dẫn xuất của chúng - các chất này thường phân bố trong lớp dầu sinh học.

Sau khi tách lớp bằng phương pháp làm lạnh sâu, các phân tử nhỏ hơn hòa tan vào lớp nước (tức là lớp giấm gỗ – PA), còn các phân tử lớn hơn nằm ở lớp dầu sinh học. Hình 5 thể hiện sắc ký đồ khí và các thành phần chính có trong dịch chiết methanol (MEP).

Hình 5. Sắc ký đồ toàn ion (TIC) và các thành phần chính trong pha chiết methanol (MEP) của mẫu giấm gỗ PA-200.



Các số thứ tự hợp chất trong Hình 5 tương ứng với các hợp chất được liệt kê trong Bảng 5. Thành phần chính trong pha chiết methanol (MEP) của mẫu PA-200 gồm: p-cresol (22,84%), ester phenyl của axit fomic (17,80%), và furandione (17,06%). Trong pha chiết dichloromethane (DMEP), các hợp chất chính cũng bao gồm p-cresol (16,24%), ester phenyl của axit fomic (20,89%), và furandione (7,20%).

Tuy các hợp chất tương tự cũng xuất hiện trong hai pha chiết ethyl formate (EFEP) và tetrahydrofuran (TFEP), nhưng hàm lượng thấp hơn một chút. Đồng thời, hoạt tính chống oxy hóa

của MEP và DMEP cũng cao hơn rõ rệt so với EFEP và TFEP.

Kết hợp với kết quả phân tích về tổng hàm lượng phenolic, khả năng khử sắt, và hoạt tính bắt gốc tự do, có thể thấy rằng các nhóm hydroxyl phenolic và các hợp chất chứa liên kết đôi liên hợp (polyenes) đóng vai trò quan trọng trong việc tăng cường khả năng chống oxy hóa của giấm gỗ sau nhiệt phân.

Trong nghiên cứu này, 12 hợp chất đã được xác định trong các pha chiết DMEP và MEP, trong khi EFEP và TFEP lần lượt có 19 và 17 hợp chất. Đáng lưu ý, BHT (Butylated hydroxytoluene, hợp chất số 22) - một chất được bổ sung vào dung môi để duy trì độ ổn định - chỉ xuất hiện với hàm lượng nhỏ (<5%) và không phải là thành phần tự nhiên của giấm gỗ.

Những kết quả này cho thấy các hợp chất chứa nhóm hydroxyl phenolic chính là thành phần chức năng đóng vai trò quan trọng trong việc khử chất oxy hóa và bắt gốc tự do. Kết luận này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu trước đó [15, 39].

3. Phương pháp thực nghiệm

3.1. Nguyên liệu

3.1.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: thuốc thử Folin-Ciocalteu, 1,1-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH, 95%), acid gallic, 2,4,6-tripirydyl-S-triazine (TPTZ), Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchromane-2-carboxylic acid), cùng với hai chất chống oxy hóa tổng hợp butylated hydroxyanisole (BHA) và butylated hydroxytoluene (BHT)—đều được mua từ hãng Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, Hoa Kỳ).

Các hóa chất khác đạt cấp độ phân tích và được cung cấp bởi Công ty TNHH Hóa chất Sinopharm (Bắc Kinh, Trung Quốc). Nước siêu tinh khiết dùng để pha và pha loãng dung dịch được lấy từ hệ thống nước lọc thẩm thấu ngược Milli-Q (Millipore, Billerica, MA, Hoa Kỳ).

3.1.2. Nguyên liệu thô

Quả ngũ vị tử (*Schisandra chinensis*) được thu mua từ Công ty thương mại San Keshu (Hắc Long Giang, Trung Quốc) và được định danh thực vật bởi Giáo sư Shao-quan Nie, công tác tại Phòng thí nghiệm trọng điểm về sinh thái thực vật rừng, Đại học Lâm nghiệp Đông Bắc (Harbin, Trung Quốc).

Sau khi thu nhận, quả ngũ vị tử được nghiền nhỏ và chiết xuất hai lần bằng phương pháp hồi lưu với dung dịch ethanol-nước (tỷ lệ 80:20, thể tích/thể tích) ở nhiệt độ 90 °C trong 2 giờ. Mục đích là để thu nhận các hoạt chất như: polysaccharide, anthocyanin, terpenoid, acid hữu cơ, vitamin, tannin, các lignan khung biphenyl-cyclooctene và dẫn xuất của chúng. Dịch chiết sau đó được cô đặc dưới áp suất giảm, phần bã còn lại được bảo quản ở nhiệt độ -4 °C cho đến khi đem đi xử lý nhiệt hóa.

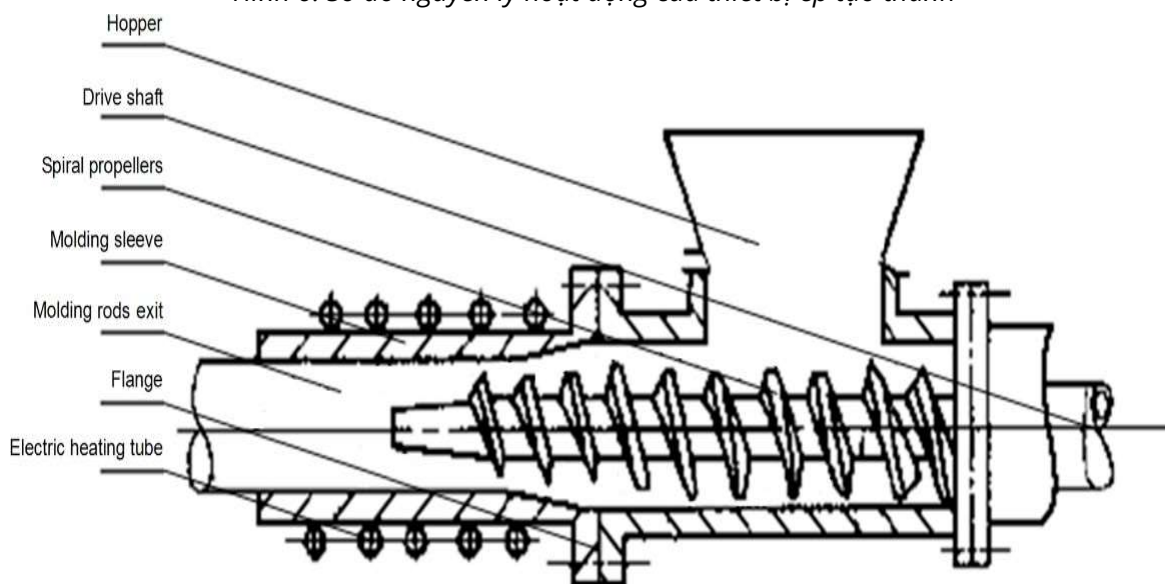
3.2. Phương pháp

3.2.1. Phương pháp tạo thanh

Phần bã nguyên liệu đã được chuẩn bị theo mục 3.1.2 tiếp tục được sấy khô, sau đó đem ép tạo thanh bằng thiết bị ép chuyên dụng. Quá trình tạo thanh được thực hiện theo nguyên lý nạp liệu liên tục – xả liệu liên tục nhờ thiết bị ép đã được cải tiến.

Cụ thể, nguyên liệu sau sấy được đưa vào phễu nạp. Sau đó, ống gia nhiệt điện và máy ép trục vít được khởi động. Hệ thống trục xoắn sẽ đẩy nguyên liệu vào ống định hình, nơi chúng được nén thành dạng thanh. Cuối cùng, thanh ép được đưa ra ngoài qua cửa xả của ống định hình.

Hình 6. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của thiết bị ép tạo thanh



3.2.2. Phương pháp nhiệt phân

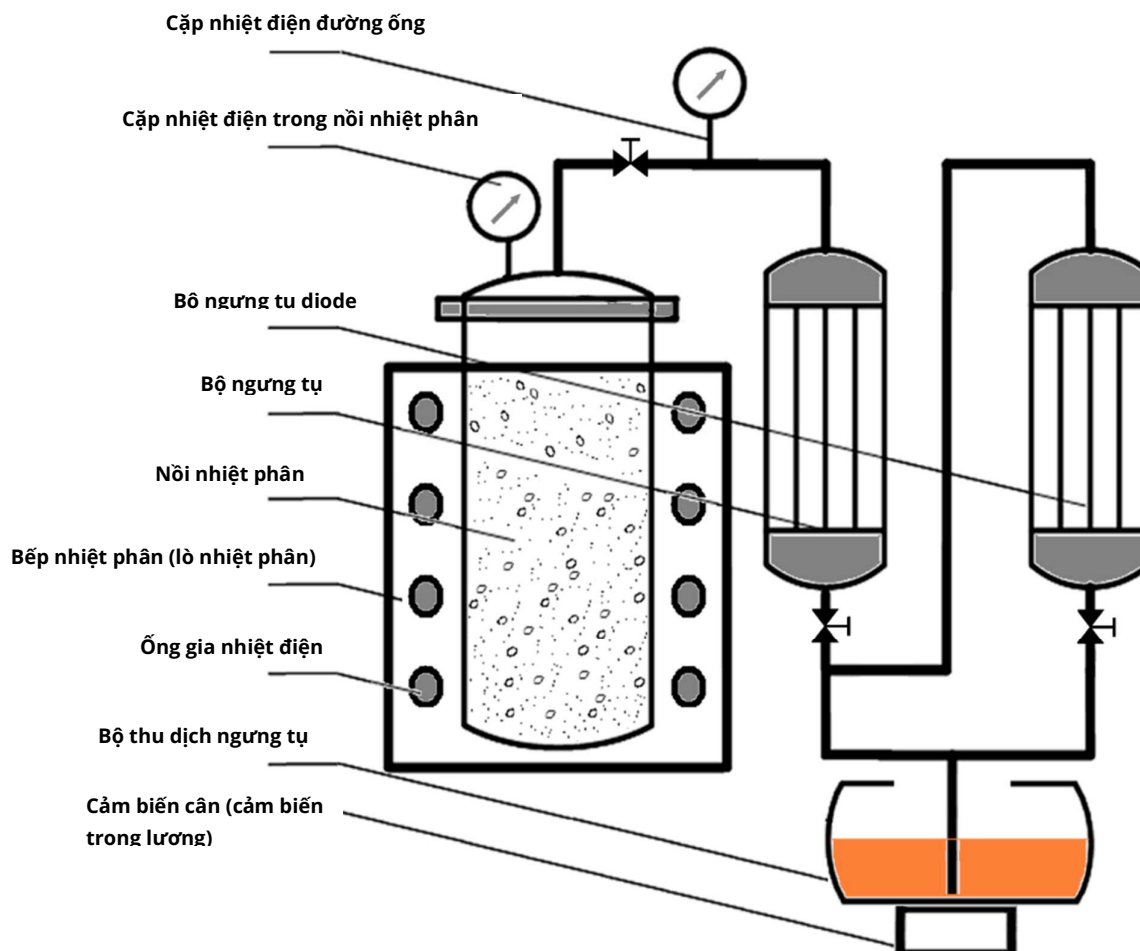
Các thanh ép tạo ra từ Mục 3.2.1 được đưa vào hệ thống nhiệt phân gồm nồi nhiệt phân và bộ ngưng tụ (xem Hình 7). Sau khi đưa thanh ép vào nồi, cả nồi nhiệt phân và bộ làm lỏng được khởi động. Tốc độ phản ứng nhiệt phân được kiểm soát bằng cách điều chỉnh công suất gia nhiệt, đồng thời hơi ngưng tụ được thu gom và phần nhựa hắc ín còn lại được tinh lọc.

Sau đó, ống gia nhiệt điện được kích hoạt để duy trì quá trình. Thời điểm kết thúc phản ứng nhiệt phân được xác định bằng cách theo dõi khối lượng qua cảm biến cân. Cụ thể, khi khối lượng dịch ngưng tụ tăng thêm dưới 2%, quá trình được xem là hoàn tất và van hệ thống được đóng lại.

Dịch ngưng tụ thu được từ bộ ngưng tụ gồm hai lớp: lớp trên là giấm gỗ (PA), lớp dưới là dầu sinh học (bio-oil). Giấm gỗ thô sau tách có màu nâu đỏ trong, giống như nước trà. Phần cặn rắn còn lại trong nồi sau nhiệt phân là than sinh học (biochar).

Dựa theo định luật bảo toàn khối lượng, phần chênh lệch giữa khối lượng đầu vào và đầu ra được quy về lượng khí không ngưng tụ sinh ra trong quá trình nhiệt phân.

Hình 7. Sơ đồ nguyên lý của thiết bị nhiệt phân.



3.2.3. Phương pháp chuẩn bị các dịch chiết từ giấm gỗ (PA)

Ba mẫu giấm gỗ được thu nhận sau quá trình nhiệt phân, bao gồm: PA-200 (gia nhiệt 200 W, nhiệt độ tối đa 310 °C), PA-700 (700 W, 440 °C), và PA-1200 (1.200 W, 530 °C). Mỗi mẫu được thu từ 200 gram quả ngũ vị tử (*S. chinensis*). Quá trình nhiệt phân được xem là kết thúc khi không còn sinh khí màu vàng và không còn chất lỏng ngưng tụ.

Sau khi thu được, giấm gỗ thô được làm khô bằng natri sulfat khan để loại bỏ nước. Tiếp đó, giấm gỗ được trộn với các dung môi hữu cơ gồm: ethyl formate, dichloromethane, methanol, và tetrahydrofuran - ở điều kiện nhiệt độ phòng, khuấy từ ở tốc độ 100 vòng/phút trong vòng 30 phút. Sau đó, loại bỏ natri sulfat bằng cách lọc, và dịch chiết hữu cơ được sử dụng để đánh giá hoạt tính chống oxy hóa.

Mặc dù các dung môi trên được sử dụng trong nghiên cứu này, chúng không được khuyến nghị áp dụng cho thực phẩm hoặc dược phẩm do khả năng để lại tồn dư độc hại. Đặc biệt là formate, dichloromethane và tetrahydrofuran, vì việc sử dụng lượng lớn dung môi hữu cơ cũng không thân thiện với môi trường.

Tỷ lệ dung môi được sử dụng là bằng một nửa thể tích của giấm gỗ. Các dịch chiết thu được gồm: EFEP (pha ethyl formate), DMEP (pha dichloromethane), MEP (pha methanol) và TFEP (pha tetrahydrofuran),

đều là chất lỏng màu nâu đặc và được bảo quản trong điều kiện tối, ở nhiệt độ từ 4–8 °C.

3.2.4. Phép thử Folin–Ciocalteu

Để xác định hàm lượng phenolic tổng, nghiên cứu sử dụng phép đo màu theo phương pháp Folin–Ciocalteu, có điều chỉnh nhẹ so với tài liệu đã công bố trước đó [10,43].

Quy trình thực hiện như sau: lấy 1 mL mẫu giấm gỗ cho vào ống nghiệm, thêm vào 1 mL thuốc thử Folin–Ciocalteu 50% và 1 mL dung dịch natri carbonate 10%. Hỗn hợp được lắc xoáy bằng máy vortex trong 30 giây, sau đó để phản ứng ở nhiệt độ phòng trong vòng 2 giờ.

Mẫu được đo quang tại bước sóng 765 nm. Đường chuẩn được thiết lập bằng acid gallic, và kết quả được biểu thị theo đơn vị mg tương đương acid gallic trên mỗi gram mẫu (mg GAE/g).

3.2.5. Phép thử khả năng khử sắt (FRAP)

Hoạt tính chống oxy hóa thông qua khả năng khử sắt của giấm gỗ và các dịch chiết được đánh giá bằng phép thử FRAP có cải tiến [4].

Dung dịch thuốc thử FRAP được chuẩn bị từ:

- Dung dịch đệm acetate 300 mmol/L (pH 3.6)
- Ferric chloride 20 mmol/L
- 2,4,6-tripyridyl-s-triazine 10 mmol/L hòa tan trong HCl 40 mmol/L

Ba thành phần này được trộn theo tỷ lệ thể tích 25:2.5:2.5 (v/v/v), và được làm nóng trước đến 38 °C trước khi sử dụng.

Trước khi phân tích, tiến hành đo quang dung dịch thuốc thử (3 mL) cùng với mẫu trắng (3 mL dung dịch đệm) tại bước sóng 593 nm. Sau đó, cho 100 µL mẫu thử vào ống nghiệm chứa thuốc thử, lắc đều và tiếp tục đo quang tại 593 nm sau 90 phút.

Giá trị hấp thụ quang càng cao cho thấy khả năng khử sắt càng mạnh. Kết quả được biểu diễn theo đơn vị tương đương Trolox (TE/g), tức là tỷ lệ giữa hệ số góc của đường chuẩn mẫu và đường chuẩn của Trolox.

3.2.6. Đánh giá hoạt tính bắt gốc tự do DPPH

Hoạt tính bắt gốc tự do DPPH của giấm gỗ và các dịch chiết được đánh giá theo phương pháp của Lee và cộng sự [44], đồng thời so sánh với hai chất chống oxy hóa tổng hợp là BHA và BHT.

Cụ thể, 1 mL mẫu được trộn với 2 mL dung dịch DPPH trong methanol (nồng độ 35 mg/L) trong một bình thủy tinh tối màu (để tránh ánh sáng làm biến tính phản ứng). Hỗn hợp được lắc từ ở tốc độ 100 vòng/phút, sau đó để yên ở nhiệt độ phòng trong 30 phút.

Sau thời gian phản ứng, giá trị hấp thụ quang được đo tại bước sóng 517 nm bằng thiết bị quang phổ UV-Vis (UV-2550, Shimadzu, Kyoto, Nhật Bản), sử dụng methanol làm mẫu trắng. Giá trị hấp thụ càng thấp cho thấy hoạt tính bắt gốc tự do càng mạnh.

Tỷ lệ khử màu DPPH được tính theo công thức:

$$SC \% = (A_0 - A)/A_0 \times 100$$

Trong đó:

- A_0 : độ hấp thụ của mẫu đối chứng (chứa tất cả thành phần trừ hợp chất thử nghiệm)
- A : độ hấp thụ của mẫu thử

Giá trị SC_{50} (nồng độ mẫu cần thiết để đạt 50% khả năng khử gốc DPPH) được xác định từ biểu đồ biểu diễn mối quan hệ giữa phần trăm ức chế và nồng độ mẫu.

3.2.7. Phân tích GC-MS

Phân tích thành phần hóa học của các dịch chiết giấm gỗ được thực hiện bằng hệ thống GC-MS Agilent 7890A (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, Mỹ), sử dụng cột mao quản DB-17MS (kích thước 30 mm × 0,25 mm, độ dày màng 0,25 μ m). Hệ thống còn được trang bị bộ lấy mẫu tự động Agilent 7693 và bộ dò khối phổ loại EI/CI 5975C inert XL với đầu dò ba trục.

Mẫu thử (2 μ L) được tiêm bằng tay theo chế độ không chia dòng (splitless). Khí mang là heli (He) với tốc độ dòng 1,0 mL/phút.

Chương trình nhiệt độ lò như sau:

- Khởi đầu ở 60 °C trong 5 phút
- Tăng lên 120 °C với tốc độ 10 °C/phút, giữ trong 5 phút
- Tăng tiếp đến 200 °C, giữ trong 5 phút
- Cuối cùng tăng đến 280 °C, giữ trong 15 phút

Nhiệt độ buồng tiêm và đầu dò lần lượt là 280 °C và 230 °C. Áp suất và lưu lượng của buồng tiêm là 15,0 psi và 25,0 mL/phút. Khối phổ vận hành ở chế độ ion hóa điện tử (EI) 70 eV, với dải quét 50–500 m/z (TIC scan).

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã khảo sát quá trình nhiệt phân và các sản phẩm thu được từ quả ngũ vị tử (*Schisandra chinensis*). Kết quả cho thấy, khi sử dụng mức công suất gia nhiệt thấp, hiệu suất thu hồi giấm gỗ (PA) cao hơn so với nhiệt phân ở công suất cao.

Dựa trên phân tích hàm lượng phenolic tổng, mẫu PA thu được ở công suất 200 W (PA-200) được lựa chọn để đánh giá các đặc tính chống oxy hóa như khả năng bắt gốc tự do và khả năng khử sắt. Trong số các dung môi chiết, hai pha chiết bằng methanol (MEP) và dichloromethane (DMEP) từ PA-200 thể hiện hiệu quả vượt trội so với các pha chiết khác.

Phân tích thành phần hóa học cho thấy, MEP và DMEP giàu các hợp chất phenol và polyene, bên cạnh đó là các ketone và dẫn xuất furan. Điều này khẳng định rằng các hợp chất phenolic từ quả ngũ vị tử chính là những thành phần chủ lực trong khả năng chống oxy hóa của giấm gỗ, đóng vai trò quan trọng trong việc khử các chất oxy hóa và loại bỏ gốc tự do.

Sau quá trình chiết, các dung môi hữu cơ được loại bỏ bằng phương pháp bay hơi chân không, sau đó sản phẩm được hòa tan lại trong ethanol để có thể ứng dụng vào các lĩnh vực như thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm và thuốc bảo vệ thực vật. Tuy nhiên, để đảm bảo an toàn và khả năng ứng dụng thực tiễn, cần thực hiện thêm các nghiên cứu chuyên sâu, đặc biệt là về độc tính của các dịch chiết PA.

Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu xin gửi lời cảm ơn đến Quỹ nghiên cứu cơ bản dành cho các trường đại học trung ương Trung Quốc (mã số: 2572014EY01) và Quỹ sau tiến sĩ tỉnh Hắc Long Giang đã hỗ trợ tài chính cho công trình này.

Đóng góp của các tác giả

LY và YZ thiết kế và định hướng nghiên cứu; CM và WL thực hiện thí nghiệm và xử lý số liệu; YZ và JL cung cấp hóa chất, thiết bị và công cụ phân tích; CM soạn thảo bài viết. Tất cả các tác giả đều đã đọc và phê duyệt bản thảo cuối cùng.

Tuyên bố xung đột lợi ích

Các tác giả tuyên bố không có xung đột lợi ích liên quan đến nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Minkova, V.; Marinov, S.P.; Zanzi, R.; Bjornbom, E.; Budinova, T.; Stefanova, M.; Lakov, L. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Process. Technol.* **2000**, *62*, 45–52.
2. Schröder, E. Experiments on the pyrolysis of large beechwood particles in fixed beds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, *71*, 669–694.
3. Guerrero, M.; Ruiz, M.P.; Alzueta, M.U.; Bilbao, R.; Millera, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: Studies of char characterization and oxidative reactivity. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *74*, 307–314.
4. Guillén, M.D.; Manzanos, M.J. Study of the volatile composition of an aqueous oak smoke preparation. *Food Chem.* **2002**, *79*, 283–292.
5. Bubonja-Sonje, M.; Giacometti, J.; Abram, M. Antioxidant and antilisterial activity of olive oil, cocoa and rosemary extract polyphenols. *Food Chem.* **2011**, *127*, 1821–1827.
6. Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy Fuel* **2006**, *20*, 848–889.
7. Nakai, T.; Kartel, S.N.; Hata, T.; Imamura, Y. Chemical characterization of pyrolysis liquids of wood-based composites and evaluation of their bioefficiency. *Build. Environ.* **2007**, *42*, 1236–1241.
8. Ratanapisit, J.; Apiraksakul, S.; Rerngnarong, A.; Chungsiriporn, J.; Bunyakarn, C. Preliminary evaluation of production and characterization of wood vinegar from rubber wood. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* **2009**, *31*, 343–349.
9. Chang, Y.; Zhao, S.; Ni, W.; Wo, N. Research of the antioxidative properties of bamboo vinegar. *J. East China Univ. Sci. Technol. (Nat. Sci. Ed.)* **2004**, *30*, 640–643.
10. Loo, A.Y.; Jain, K.; Darah, I. Antioxidant and radical scavenging activities of the pyroligneous acid from a mangrove plant, *Rhizophora apiculata*. *Food Chem.* **2007**, *107*, 300–307.

11. Wei, Q.; Ma, X.; Zhao, Z.; Zhang, S.; Liu, S. Antioxidant activities and chemical profiles of pyroligneous acids from walnut shell. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2010**, *88*, 149–154.
12. Cai, K.; He, Y. Antioxidant activities of the pyroligneous acid in living *Caenorhabditis elegans*. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *236–238*, 2564–2569.
13. Amarowicz, R.; Estrella, I.; Hernández, T.; Robredo, S.; Troszyńska, A.; Kosińska, A.; Pegg, R.B. Free radical-scavenging capacity, antioxidant activity, and phenolic composition of green lentil (*Lens culinaris*). *Food Chem.* **2010**, *121*, 705–711.
14. Lu, Q.; Liu, W.; Yang, L.; Zu, Y.; Zu, B.; Zhu, M.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, R.; Sun, Z.; *et al.* Investigation of the effects of different organosolv pulping methods on antioxidant capacity and extraction efficiency of lignin. *Food Chem.* **2012**, *131*, 313–317.
15. Yang, L.; Huang, J.; Zu, Y.; Ma, C.; Wang, H.; Sun, X.; Sun, Z. Preparation and radical scavenging activities of polymeric procyanidins nanoparticles by a supercritical antisolvent (SAS) process. *Food Chem.* **2011**, *128*, 1152–1159.
16. Wang, H.; Zu, G.; Yang, L.; Zu, Y.; Wang, H.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Wang, H. Effects of heat and ultraviolet radiation on the stability of pine nut oil supplemented with carnosic acid. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 13018–13025.
17. Ahmeda, A.; Hossain, M.A.; Ismail, Z. Antioxidant properties of the isolated flavonoids from the medicinal plant *Phyllanthus niruri*. *Asian J. Food Agro-Ind.* **2009**, *2*, 373–381.
18. Valentao, P.; Fernandes, E.; Carvalho, F.; Andrade, P.B.; Seabra, R.M.; Bastos, M.L. Antioxidative properties of cardoon (*Cynara cardunculus* L.) infusion against superoxide radical hydroxyl radical, and hypochlorous acid. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4989–4993.
19. Ma, C.; Song, K.; Yu, J.; Yang, L.; Zhao, C.; Wang, W.; Zu, G.; Zu, Y. Pyrolysis process and antioxidant activity of pyroligneous acid from *Rosmarinus officinalis* leaves. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2013**, *104*, 38–47.
20. *Pharmacopoeia of the People's Republic of China*; Peoples Medicinal Publishing House: Beijing, China, 2010; Volume I, pp. 61–62.
21. Park, J.Y.; Shin, H.K.; Lee, Y.J.; Choi, Y.W.; Bae, S.S.; Kim, C.D. The mechanism of vasorelaxation induced by *Schisandra chinensis* extract in rat thoracic aorta. *J. Ethnopharmacol.* **2009**, *121*, 69–73.
22. Chang, G.T.; Kang, S.K.; Kim, J.H.; Chung, K.H.; Chang, Y.C.; Kim, C.H. Inhibitory effect of the Korean herbal medicine, Dae-Jo-Whan, on platelet-activating factor-induced platelet aggregation. *J. Ethnopharmacol.* **2005**, *102*, 430–439.
23. Chen, C.G. *Basic Theory of Traditional Chinese Medicine*; Shanghai of TCM Press: Shanghai, China, 2002.
24. Deng, X.; Chen, X.; Yin, R.; Shen, Z.; Qiao, L.; Bi, K. Determination of deoxyschizandrin in rat plasma by LC-MS. *J. Pharma. Biomed. Anal.* **2008**, *46*, 121–126.
25. Fu, M.; Sun, Z.; Zong, M.; He, X.; Zuo, H.; Xie, Z. Deoxyschisandrin modulates synchronized

- Ca²⁺ oscillations and spontaneous synaptic transmission of cultured hippocampal neurons. *Acta Pharmacol.* **2008**, 29, 891–898.
26. Guo, L.Y.; Hung, T.M.; Bae, K.H.; Shin, E.M.; Zhou, H.Y.; Hong, Y.N.; Kang, S.S.; Kim, H.P.; Kim, Y.S. Anti-inflammatory effects of schisandrin isolated from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill. *Eur. J. Pharmacol.* **2008**, 591, 293–299.
 27. Peng, J.; Fan, G.; Qu, L.; Zhou, X.; Wu, Y. Application of preparative high-speed counter-current chromatography for isolation and separation of schizandrin and gomisins A from *Schisandra chinensis*. *J. Chromatogr. A* **2005**, 1082, 203–207.
 28. Zhao, J.; Meng, Z.; Li, G.; Wang, Y. Study on processing of coagulation *Schisandra chinensis* yogurt. *Food Sci. Technol.* **2009**, 34, 49–51.
 29. Liang, X.; Wen, J. Progress on *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Health Food Drug* **2009**, 11, 70–73.
 30. Guan, X.; Huo, F.; Yu, W.; Hu, Y. The exploitation for the extractive of fructus *schisandrae chinensis* in natural sapid substance. *China Food Addit.* **2007**, 18, 110–113.
 31. Sun, C.; Wang, S.; Ding, X.; Li, Z. Application and development prospects of the fruits of *Schisandra chinensis* in food industry. *Food Mach.* **2003**, 19, 9–10.
 32. Ma, C.; Yang, L.; Zu, Y.; Liu, T. Optimization of conditions of solvent-free microwave extraction and study on antioxidant capacity of essential oil from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Food Chem.* **2012**, 4, 2532–2539.
 33. Chen, Y.; Tang, J.; Wang, X.; Sun, F.; Liang, S. An immunostimulatory polysaccharide (SCP-IIa) from the fruit of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Int. J. Boil. Macromol.* **2012**, 50, 844–848. Ma, C.; Yang, L.; Yang, F.; Wang, W.; Zhao, C.; Zu, Y. Content and colour stability of anthocyanins isolated from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. fruits. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 14294–14310.
 34. Hancke, J.L.; Burgos, R.A.; Ahumada, F. Review *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. *Fitoterapia* **1999**, 70, 451–471.
 35. Ma, C.H.; Liu, T.T.; Yang, L.; Zu, Y.G.; Yang, F.J.; Zhao, C.J.; Zhang, L.; Zhang, Z.H. Preparation of high purity biphenyl cyclooctene lignans from *Schisandra* extract by ion exchange resin catalytic transformation combined with macroporous resin separation. *J. Chromatogr. B* **2011**, 879, 3444–3451.
 36. Jerez, M.; Pinelo, M.; Sineiro, J.; Nuñez, M.J. Influence of extraction conditions on phenolic yields from pine bark: Assessment of procyanidins polymerization degree by thiolysis. *Food Chem.* **2004**, 94, 406–414.
 37. Siddhuraju, P. Antioxidant activity of polyphenolic compounds extracted from defatted raw and dry heated *Tamarindus indica* seed coat. *LWT-Food Sci. Technol.* **2007**, 40, 982–990.
 38. Soares, J.R.; Dins, T.C.P.; Cunha, A.P.; Almeida, L.M. Antioxidant activity of some extracts

- of *Thymus zygis*. *Free Radic. Res.* **1997**, 26, 469–478.
39. Mansaray, K.G.; Ghaly, A.E. Physical and thermochemical properties of rice husk. *Energy Sources* **1997**, 19, 989–1004.
40. Baker, R.R. Kinetic parameters from the nonisothermal decomposition of a multicomponent solid. *Thermochim. Acta* **1978**, 23, 201–212.
41. Bradbury, A.G.W.; Sakai, Y.; Shafizadeh, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3271–3280.
42. Liu, X.; Jia, J.; Yang, L.; Yang, F.; Ge, H.; Zhao, C.; Zhang, L.; Zu, Y. Evaluation of antioxidant activities of aqueous extracts and fractionation from different parts of *Elsholtzia ciliate*. *Molecules* **2012**, 17, 5430–5441.
43. Zu, S.; Yang, L.; Huang, J.; Ma, C.; Wang, W.; Zhao, C.; Zu, Y. Micronization of taxifolin by supercritical antisolvent process and evaluation of radical scavenging activity. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 8869–8881.