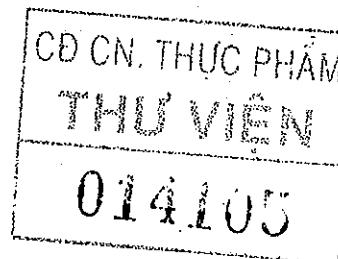


**DẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

Vương Ngọc Chính

HƯƠNG LIỆU MỸ PHẨM



**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2005**

GT .01. H(V) 07/719
ĐHQG.HCM-05

H.GT.180.05(T)

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU	9
Phần 1 HÓA HƯƠNG LIỆU	11
Chương 1 ĐẠI CƯƠNG VỀ MÙI	13
1.1 Giới thiệu	13
1.2 Thuyết hóa học về mùi	14
1.3 Thuyết lý học về mùi	15
1.4 Thuyết sinh học về mùi	16
Chương 2 CÁC NGUỒN HƯƠNG LIỆU THIÊN NHIÊN	17
2.1 Tinh dầu	17
2.2 Nhựa thơm	25
2.3 Hợp chất thơm từ động vật	26
Chương 3 CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH HỢP CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN	28
3.1 Giới thiệu	28
3.2 Phương pháp cơ học	28
3.3 Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước	30
3.4 Phương pháp trích ly bằng dung môi dễ bay hơi	34
3.5 Trích ly bằng dung môi không bay hơi và các chất hấp phụ rắn	36
3.6 Các phương pháp trích ly khác	40
Chương 4 MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP THÔNG DỤNG TÁCH HỢP CHẤT QUAN TRỌNG TRONG TINH DẦU	42
4.1 Tách hợp chất alcol bằng phương pháp CaCl_2	42
4.2 Tách hợp chất phenol	46
4.3 Tách hợp chất dễ kết tinh ở nhiệt độ thấp	50
4.4 Tách hợp chất aldehyd và ceton	54

<i>Chương 5</i> TỔNG HỢP VÀ BÁN TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT CÓ HƯƠNG TÍNH	57
5.1 Hợp chất dạng ester	57
5.2 Hợp chất dạng aldehyd	69
5.3 Hợp chất dạng alcol	75
5.4 Một số hợp chất có hương tính khác	83
<i>Chương 6</i> MỘT SỐ TINH DẦU QUAN TRỌNG	90
6.1 Tinh dầu hoa hồng	90
6.2 Tinh dầu trầm hương /	91
6.3 Tinh dầu hạt xạ	92
6.4 Tinh dầu dương hồi hương	93
6.5 Tinh dầu húng quế /	94
6.6 Tinh dầu chanh thơm /	95
6.7 Tinh dầu vỏ cam đắng /	96
6.8 Tinh dầu gỗ hồng sắc	97
6.9 Tinh dầu tràm /	97
6.10 Tinh dầu quế /	98
6.11 Tinh dầu gỗ thông tuyết, tùng, hoàng đàn /	100
6.12 Tinh dầu bạch đàn giàu cineol /	101
6.13 Tinh dầu quế Sri Lanka	102
6.14 Tinh dầu sả Java /	103
6.15 Tinh dầu đinh hương /	104
6.16 Tinh dầu bạc hà Á /	106
6.17 Tinh dầu bạc hà Âu /	107
6.18 Tinh dầu bạch đàn chanh	108
6.19 Tinh dầu hyacin	109
6.20 Tinh dầu hồ tiêu Indonesia	109
6.21 Tinh dầu lài ↗	110
6.22 Tinh dầu oải hương - tinh dầu lavăng ↗	112
6.23 Tinh dầu chanh	113
6.24 Tinh dầu linaloe	114
6.25 Tinh dầu màng tang	115

6.26	Tinh dầu quýt	116
6.27	Tinh dầu hoa cam đắng	117
6.28	Tinh dầu hương nhu trắng	119
6.29	Tinh dầu cam, tinh dầu vỏ cam chanh	120
6.30	Tinh dầu sả hồng	121
6.31	Tinh dầu hoắc hương	122
6.32	Tinh dầu pearl	123
6.33	Tinh dầu hồ tiêu	124
6.34	Nhựa peru	125
6.35	Tinh dầu lá cam đắng	126
6.36	Tinh dầu hương thảo /	127
6.37	Tinh dầu bạch đàn hương /	128
6.38	Tinh dầu xá xị	129
6.39	Tinh dầu hồi	130
6.40	Tinh dầu tràm trà /	131
6.41	Tinh dầu thym	132
6.42	Tinh dầu thông /	133
6.43	Tinh dầu vani /	134
6.44	Tinh dầu hương lau	134
6.45	Tinh dầu ngọc lan tây /	135
<i>Chương 7</i>	<i>GIỚI THIỆU CHUNG VỀ HƯƠNG LIỆU</i>	138
7.1	Nguyên liệu cơ bản	139
7.2	Một số khái niệm liên quan đến hương liệu	140
7.3	Một số khái niệm liên quan đến hương dầu	146
7.4	Một số khái niệm có liên quan đến tính bốc hơi của hương	148
7.5	Sự giữ hương	149
<i>Chương 8</i>	<i>XÂY DỰNG HỢP HƯƠNG</i>	152
8.1	Các bước xây dựng	152
8.2	Một số hương có mùi hoa đơn giản	155
8.3	Khảo sát những công thức đã được công bố	157

8.4 Phân tích và tìm điều kiện thích nghi	161
8.5 Hòa tan hương liệu	165
8.6 Sự hòa hợp của hương	166
Chương 9 CÁC DẠNG HƯƠNG LIỆU ĐẶC TRƯNG	169
9.1 Hương liệu dạng dung dịch cồn	169
9.2 Hương liệu dạng nhũ	179
9.3 Hương liệu dạng rắn	188
Phần 2 HÓA MỸ PHẨM	195
Chương 10 SINH LÝ CƠ BẢN CỦA CÁC ĐỐI TƯỢNG MỸ PHẨM	197
10.1 Đối tượng da	197
10.2 Đối tượng môi	204
10.3 Đối tượng tóc	206
10.4 Đối tượng móng	213
10.5 Đối tượng răng và miệng	214
Chương 11 NGUYÊN LIỆU CƠ BẢN DÙNG TRONG MỸ PHẨM	217
11.1 Dầu - mỡ - sáp	217
11.2 Chất hoạt động bề mặt	225
11.3 Chất giữ ẩm	233
11.4 Chất sát trùng	236
11.5 Chất bảo quản	245
11.6 Chất chống oxy hóa	254
11.7 Chất màu dùng trong mỹ phẩm	258
Chương 12 SỬ DỤNG NƯỚC TRONG CÔNG NGHỆ MỸ PHẨM	260
12.1 Tính chất và công dụng của nước trong ngành mỹ phẩm	260
12.2 Thành phần của nước	260
12.3 Một số yếu tố ảnh hưởng lên chất lượng nước trong sản xuất mỹ phẩm	261

12.4 Xử lý, làm sạch nước cấp	262
12.5 Hệ thống cung cấp nước	269
Chương 13 NHŨ MỸ PHẨM	273
13.1 Định nghĩa chung	273
13.2 Lý thuyết về nhũ	275
13.3 Tính chất của nhũ	282
13.4 Tính chất biến dạng và chảy của nhũ	287
13.5 Tác nhân tạo nhũ	292
13.6 Phương pháp sản xuất nhũ	297
Chương 14 VỆ SINH VÀ BẢO QUẢN TRONG MỸ PHẨM	314
14.1 Giới thiệu vi sinh vật	314
14.2 Vi khuẩn	315
14.3 Vi nấm	320
14.4 Các yếu tố bên ngoài tác động đến sinh vật	323
14.5 Sự khử trùng và các phương pháp khử trùng	327
14.6 Vệ sinh trong sản xuất mỹ phẩm	331
14.7 Bảo quản mỹ phẩm	341
Chương 15 CÁC SẢN PHẨM ĐẶC TRƯNG	353
15.1 Các sản phẩm chăm sóc da	353
15.2 Các sản phẩm chăm sóc môi	368
15.3 Các sản phẩm chăm sóc móng	377
15.4 Các sản phẩm chăm sóc răng và miệng	382
15.5 Các sản phẩm chăm sóc tóc	391
Chương 16 TỔNG QUAN VỀ KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỸ PHẨM	411
16.1 Giới thiệu tổng quát về sản xuất mỹ phẩm	411
16.2 Quá trình phối trộn các sản phẩm mỹ phẩm	412
Chương 17 KIỂM TRA VÀ ĐÁNH GIÁ MỸ PHẨM	432
17.1 Tổng quan về kiểm tra và đánh giá mỹ phẩm	432
17.2 Kiểm tra mỹ phẩm	434

Chương 18 BAO BÌ VÀ ĐÓNG GÓI SẢN PHẨM MỸ PHẨM	446
18.1 Chức năng bao bì mỹ phẩm	446
18.2 Nguyên liệu cho sản xuất bao bì	448
18.3 Nguyên tắc sản xuất bao bì	451
18.4 Các dạng bao bì	451
18.5 Kiểm tra bao bì	454
Phụ lục 1 MỘT SỐ HỢP HƯƠNG VÀ HỢP CHẤT ĐỊNH HƯƠNG THÔNG DỤNG	457
Một số hợp hương thông dụng	457
Một số hợp chất định hương tổng hợp và tự nhiên	474
Bảng tóm tắt tên thương phẩm của tinh dầu	477
Phụ lục 2 PHƯƠNG PHÁP THỬ TINH DẦU	487
Lấy mẫu	487
Xác định chỉ tiêu cảm quan	489
Xác định chỉ tiêu lý- hóa	489
Phụ lục 3 MỘT SỐ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐƯỢC SỬ DỤNG NHIỀU TRONG PHỐI CHẾ DẦU GỘI	510
TÀI LIỆU THAM KHẢO	514

LỜI NÓI ĐẦU

Trong những năm gần đây, mức sống ở nước ta được nâng cao, ngoài chuyện ăn mặc, nhân dân bắt đầu quan tâm nhiều đến hình thức bên ngoài. Đây là yếu tố giúp cho ngành công nghệ hương liệu - mỹ phẩm ở nước ta phát triển. Nhiều nhà sản xuất trong nước tập trung đầu tư vào lĩnh vực này vì hấp lực siêu lợi nhuận của chúng. Bên cạnh các công ty trong nước, các tập đoàn đa quốc gia, các công ty nước ngoài cũng tham gia vào thị trường mỹ phẩm Việt Nam như: Unilever, P&G... Các công ty nước ngoài hầu như chiếm lĩnh thị trường sản phẩm chăm sóc cá nhân ở Việt Nam.

Từ sự phát triển đó, thị trường lao động xuất hiện nhu cầu về nhân lực cho ngành công nghệ mỹ phẩm và hương liệu. Xuất phát từ đòi hỏi thực tế, việc đào tạo kỹ sư - kỹ thuật viên chuyên ngành đã và đang nhận được nhiều sự quan tâm trong các trường cao đẳng và đại học kỹ thuật.

Dựa theo đề cương môn học “Chuyên đề Hóa Hương liệu và Mỹ phẩm” - Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, HƯƠNG LIỆU MỸ PHẨM được biên soạn sẽ trình bày những kiến thức cơ bản liên quan đến việc sản xuất các loại sản phẩm hương liệu và sản phẩm chăm sóc cá nhân. Nội dung gồm hai phần:

- Phần lý thuyết, một số chương sinh viên tự đọc dựa theo hướng dẫn gợi ý trọng tâm của giáo viên và một số chương sẽ được giảng dạy tường tận.

- Phần bài tập, sẽ được cụ thể hóa dựa theo một số sản phẩm chăm sóc cá nhân hiện có trên thị trường, dựa vào phần lý thuyết đã học để tìm hiểu việc sử dụng nguyên liệu, thay đổi nguyên liệu khi cần, các vấn đề liên quan đến việc tạo, phát triển, nâng cao và bảo vệ sản phẩm.

Từ ý đó, người viết muốn lồng các kiến thức cần thiết cho ngành nên phần ví dụ có tính dẫn dụ tổng quát hóa. Do vậy, nếu

cần chi tiết cho một loại sản phẩm chăm sóc cá nhân nào đó, sinh viên có thể tham khảo thêm các tài liệu trình bày ở phần tài liệu tham khảo.

Lần đầu xuất bản, nội dung cuốn sách này chắc chắn sẽ còn một số hạn chế và thiếu sót, vì trong quá trình biên soạn cũng còn quá ít tài liệu chuyên ngành để tham khảo. Hơn nữa ở nước ta và cả ở nước ngoài ngành công nghệ hương liệu và mỹ phẩm được ghiệp chung với các ngành khác nên phần nội dung được trình bày ở đây dựa vào một số tài liệu của các chuyên gia đã từng làm trong ngành viết thống kê lại. Vì vậy người viết rất mong nhận được ý kiến đóng góp, phê bình của các chuyên gia trong ngành, các đồng nghiệp, và độc giả.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về địa chỉ:

Vương Ngọc Chính, Bộ môn Hóa hữu cơ - Khoa Công nghệ
Hóa học và Dầu khí, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia
TP Hồ Chí Minh, số 268 Lý Thường Kiệt, Q.10.

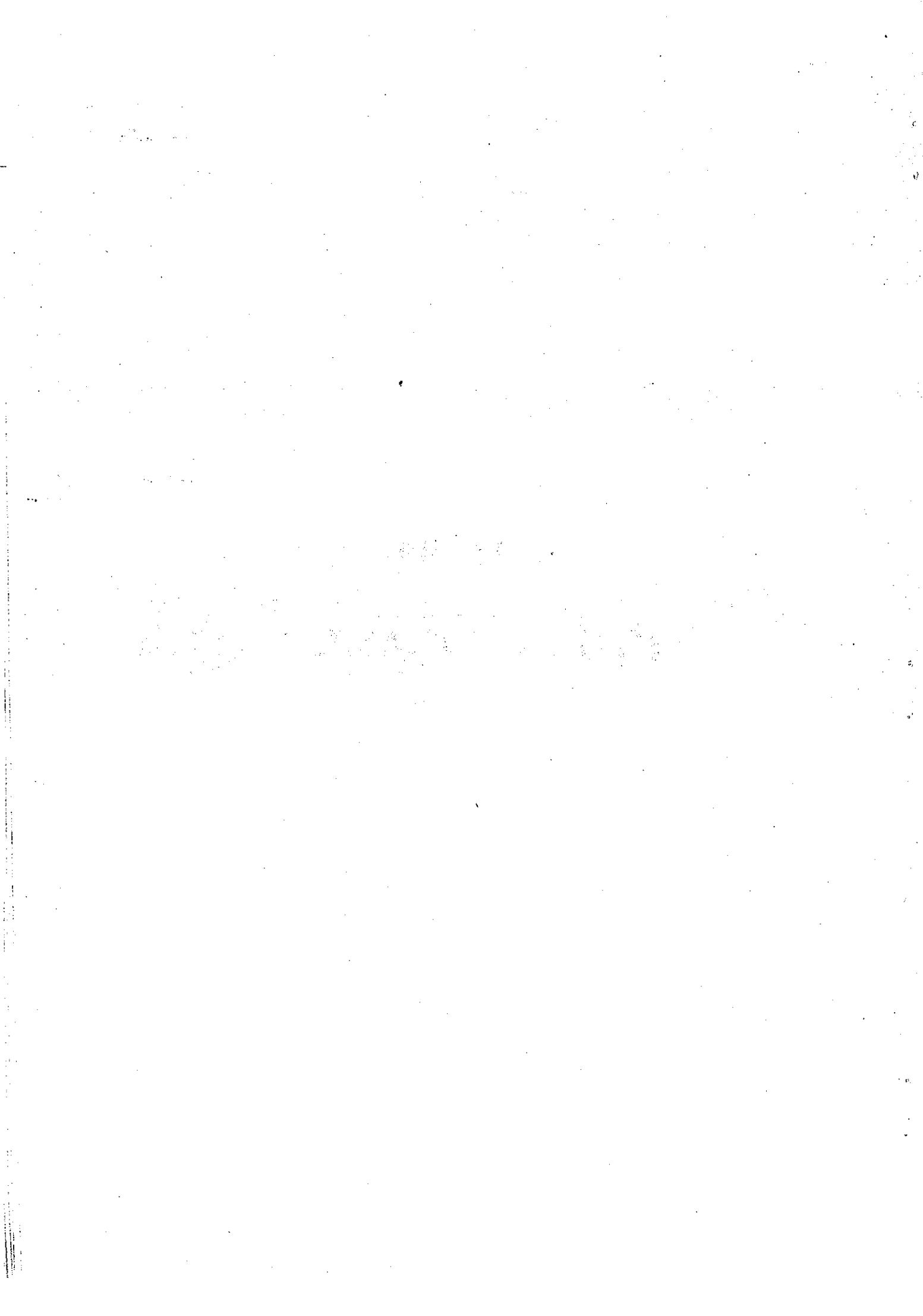
Điện thoại: 8 647 256 - 5681

Tác giả

CN Vương Ngọc Chính

PHẦN 1

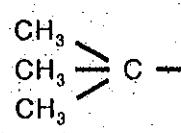
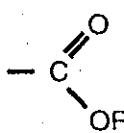
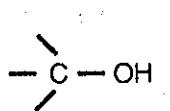
HÓA HƯƠNG LIỆU



ĐẠI CƯƠNG VỀ MÙI

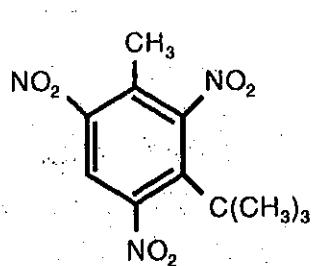
1.1 GIỚI THIỆU

Trong hơn hai triệu hợp chất hữu cơ, có khoảng 400.000 hợp chất có mùi. Đa số mùi đặc trưng do nguyên tử hoặc các nhóm mang mùi quyết định. Một số nhóm mang mùi cơ bản như:

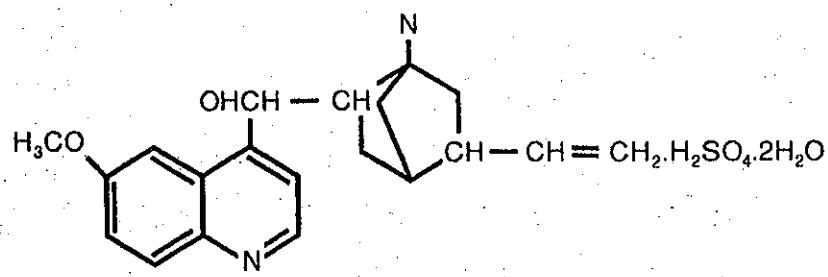


Mùi của một hợp chất có thể được tăng cường, làm giảm yếu hoặc chuyển sang một mùi khác bằng cách cho tương tác với một chất khác.

Ví dụ, có thể làm mất mùi hương của trinitro-tert-butyltoluen bằng một lượng nhỏ quinin sulfate.



Trinitro-tert-butyltoluen



Quinin sulfate

Một số chất không có mùi ở nhiệt độ thấp, chẳng hạn như vani, nhưng khi thêm một lượng nhỏ coumarin thì mùi của vani phát rất mạnh.

Mùi của một số chất còn phụ thuộc vào nồng độ của nó trong không khí.

Ví dụ, mùi của ionon đậm đặc giống như mùi của bá hương nhưng khi ở trạng thái loãng lại giống mùi hoa tím.

1.2 THUYẾT HÓA HỌC VỀ MÙI

Hiện nay, các giả thiết về cơ chế tiếp nhận mùi của khứu giác vẫn còn đang bàn cãi. Chúng tôi xin giới thiệu một số giả thiết để độc giả tham khảo.

1.2.1 Giả thiết của Léopold Rujit

Chất có mùi khi vào mũi sẽ lan ra trong chất lỏng bao phủ vùng khứu giác. Sau đó, chất có mùi liên kết với chất tiếp nhận mùi tương ứng, tạo ra một phức không bền. Phức này tác động đến đầu cuối của dây thần kinh khứu giác rồi nhanh chóng phân hủy.

Cần lưu ý là mỗi chất tiếp nhận chỉ có thể tác dụng với một mùi nhất định. Trong trường hợp có một mùi rất mạnh thì dần dần tất cả các chất tiếp nhận mùi đều bị các phân tử của mùi kết hợp, khi đó mùi không còn được thụ cảm nữa.

Giả thiết này không giải thích được phản ứng nào đã xảy ra trong vùng khứu giác và cơ chế tác động của phức đến đầu cuối dây thần kinh.

1.2.2 Giả thiết của R. Moncrip

Giả thiết này cho rằng trong mũi có một vài kiểu tế bào cảm giác chuyên tiếp nhận mùi. Mỗi kiểu tế bào cảm giác chỉ tác dụng với mùi cơ bản nhất định theo quy tắc chìa khóa với ổ khóa. Mỗi mùi phức tạp có thể chia thành nhiều mùi cơ bản.

1.2.3 Giả thiết của Emuasel

Theo giả thiết này tồn tại bảy mùi sơ cấp và khi phôi trộn chúng theo những tỷ lệ nhất định sẽ thu được một mùi bất kỳ. Bảy mùi sơ cấp đó là:

- Mùi long não
- Mùi xạ hương
- Mùi của phenyl methyl ethyl carbinol

- Mùi bạc hà
- Mùi eter của dichloro etylen
- Mùi hăng cay của acid formic
- Mùi thối của butyl mercaptan.

Giả thiết này cũng cho rằng các mùi sơ cấp có hình dáng lập thể nhất định.

Ví dụ, mùi long não có dạng hình cầu đường kính 7Å, mùi xạ hương hình đĩa có đuôi, mùi eter hình gậy, mùi bạc hà có hình cái chêm tròn... Trên bề mặt của vỏ tế bào khứu giác có những hố, rãnh, khe có hình dáng và kích thước tương ứng với mùi sơ cấp. Tùy theo hình dáng mà phân tử chất đó có mùi được đặt vào hố theo kiểu này hoặc kiểu khác hay theo kiểu chìa khóa đặt vào ổ khóa. Lúc đó tế bào khứu giác sẽ được mở và bị kích thích, từ đó phát sinh dòng điện sinh học đi vào não, truyền cho trung tâm khứu giác cung cấp các thông tin về bản chất và cường độ mùi.

Đa số phân tử chất mùi có hình dáng phức tạp, có thể thích ứng với nhiều kiểu hố khác nhau của các tế bào khứu giác. Kết quả sẽ phát sinh không phải một mùi đơn giản, sơ cấp mà là một mùi hỗn hợp.

1.3 THUYẾT LÝ HỌC VỀ MÙI

Theo thuyết lý học về mùi, nguyên nhân của mùi không phải do hình dáng của phân tử mà do khả năng phát sóng điện từ của phân tử.

Các hợp chất có mùi đều phát ra tia hồng ngoại một cách mạnh mẽ, mỗi hợp chất có một phổ phát xạ riêng. Các tế bào thần kinh khứu giác được xem như một máy thu các tia này, gây nên sự phân bố lại điện tích trong mô thần kinh, dẫn đến sự rung động thần kinh, cho tín hiệu về mùi.

1.4 THUYẾT SINH HỌC VỀ MÙI

(Richard Axel và Linda B.Buck - giải Nobel 2004)

Có khoảng 1000 protein đóng vai trò phần tử thụ cảm mùi. Các phần tử thụ cảm này nằm trong các tế bào khứu giác tập trung thành một vùng nhỏ ở lớp ngoài của biểu bì mô mũi, chúng sẽ tiếp xúc với các phân tử mùi. Mỗi phần tử thụ cảm mùi chỉ có thể nhận biết một số lượng hạn chế phân tử mùi khác nhau. Một hợp hương có nhiều phân tử mùi khác nhau, các phân tử này kích hoạt đồng thời các phần tử thụ cảm mùi ở tế bào khứu giác, gây nên những tín hiệu về những trung tâm xử lý sơ bộ là các glomeguli nằm trong các hạch khứu giác. Từ đây thông tin được chuyển tiếp về các khu vực khác nhau của não, não tiếp nhận, xử lý và phối hợp các thông tin nhận được, từ đó hình thành những cảm nhận có liên quan đến mùi.

Các tế bào cảm nhận mùi ở người có thể nhận biết và ghi nhớ khoảng 10000 phân tử mùi khác nhau nên con người có thể nhận biết rất nhiều mùi hương, kể cả những mùi hương chưa từng gặp trước đó.

CÁC NGUỒN HƯƠNG LIỆU THIÊN NHIÊN

2.1 TINH DẦU

Hương liệu tự nhiên chủ yếu có nguồn gốc từ các loại tinh dầu. Tinh dầu đã được con người sử dụng từ rất lâu bằng các phương pháp tách cổ điển. Ngày nay, hàng năm thế giới sản xuất ra khoảng 20.000 tấn tinh dầu thiên nhiên.

2.1.1 Phân bố tinh dầu trong thiên nhiên

Các loại cây có tinh dầu được phân bố rộng trong thiên nhiên. Kết quả thống kê cho thấy có khoảng 2500 loài cây có chứa tinh dầu.

Trữ lượng tinh dầu trong cây phụ thuộc vào điều kiện khí hậu, thổ nhưỡng. Cây mọc ở vùng nhiệt đới có trữ lượng tinh dầu cao hơn cây ở vùng ôn đới. Ngay trong một cây, thành phần và lượng tinh dầu trong các bộ phận khác nhau cũng khác nhau. Ngoài ra lượng tinh dầu thu được còn phụ thuộc vào điều kiện, phương pháp thu hoạch, bảo quản, tách chiết.

Về phân bố lượng tinh dầu, đặc biệt có nhiều trong họ long não, họ hoa môi, họ cam, họ sim, họ hoa tán.

Tinh dầu có trong các bộ phận khác nhau của cây, như ở hoa (hồng, nhài, cam, chanh...); ở lá (bạch đàn, bạc hà, hương nhu...); ở vỏ cây (quế); ở thân cây (hương đàn, pera...); ở rễ (hương bài, gừng, nghệ, xuyên khung...).

Ở các cây khác nhau, tinh dầu chứa trong các bộ máy tiết khác nhau, như tế bào tiết (họ long não, họ gừng); biểu bì tiết (họ hoa hồng, họ đại); óc tiết (họ hoa tán, họ thông); túi tiết (họ sim, họ cam).

10003C98

Trong cây, tinh dầu có thể ở dạng có sẵn hoặc chỉ tạo thành trong một điều kiện nhất định nào đó. Khi đó, tinh dầu không phải là những thành phần bình thường trong cây mà chỉ xuất hiện trong những điều kiện nhất định khi một số bộ phận bị chết. Chẳng hạn như tinh dầu hạt mơ, hạt đào xuất hiện do tác dụng của men emulsin trên một heterozit gọi là amygdalin; tinh dầu hạt cải xuất hiện do tác dụng của men merosin lên sinigroxit.

Hàm lượng tinh dầu trong những cây khác nhau cũng rất khác nhau: hoa hồng hàm lượng tinh dầu vào khoảng 0,25%; bạc hà hàm lượng khoảng 1%; quả hồi và nụ đinh hương thì hàm lượng tinh dầu tương ứng có thể đạt giá trị 5% và 15%.

2.1.2 Thành phần hóa học

1- Hydrocarbon

Các hydrocarbon thường gặp trong tinh dầu là những terpen ($C_{10}H_{16}$)_n mạch hở hoặc vòng.

a- Monoterpen ($n = 1$)

Các monoterpen mạch hở: Tiêu biểu là miroxen, oximen, có trong tinh dầu hoa houblon, nguyệt quế.



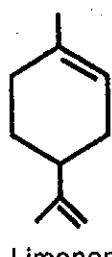
Mioxen



Oximen

Các dẫn xuất chứa oxy của chúng là linalol, geraniol, citronelol, citronelal, citral.

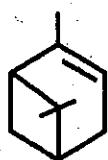
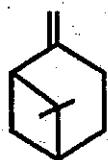
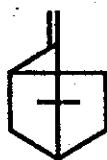
Monoterpen một vòng: Phổ biến là limonen, có trong tinh dầu cam, chanh, thông...



Limonen

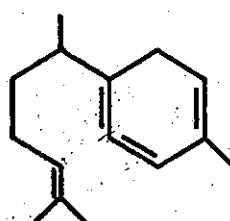
Các dẫn xuất chứa oxy của nó là menthol, piperiton, carvon, menthon.

Monoterpen hai vòng: Tiêu biểu là pinen (có trong tinh dầu thông) và camphen (có trong tinh dầu chanh, oải hương).

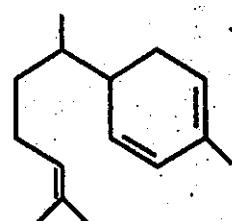
 α -pinen β -pinen

Camphen

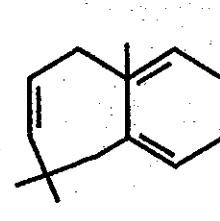
b- Sesquiterpen ($n = 1,5$): Các sesquiterpen mạch thẳng và vòng tiêu biểu là farnesen (có trong tinh dầu cam, chanh); gingiberen (trong tinh dầu gừng); humulen (trong tinh dầu houblon); α - santalen; β - santalen (có trong tinh dầu đàn hương).



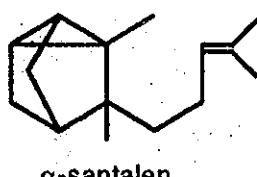
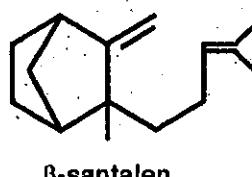
Farnesen



Gingiberen



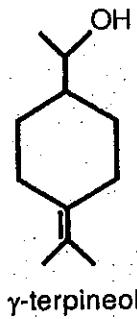
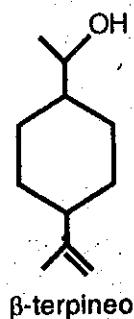
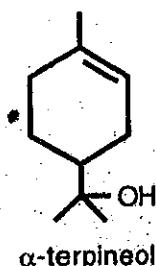
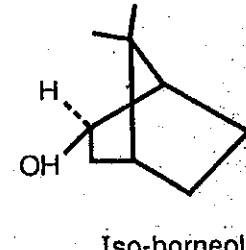
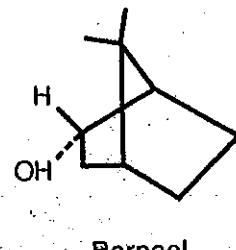
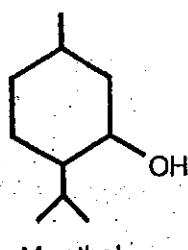
Humulen

 α -santalen β -santalen

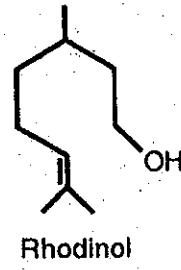
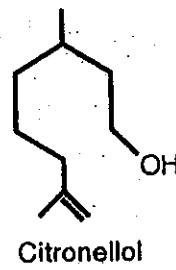
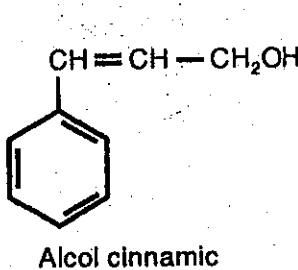
Các dẫn xuất chứa oxy của sesquiterpen có farnesol, nerolidol...

2- Alcol

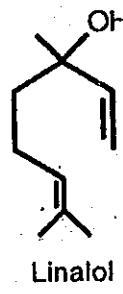
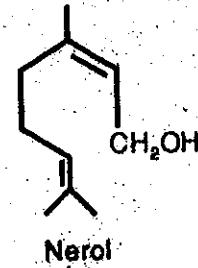
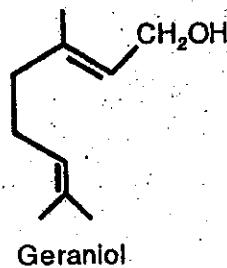
Một số alcol quan trọng trích từ tinh dầu thường gặp như: menthol (có trong tinh dầu bạc hà); borneol (trong tinh dầu cam, tùng hương, oải hương, long não...); terpineol (dạng α có trong đậu khấu, kinh giới, tràm, thông).



Alcol cinnamic có trong tinh dầu quế dạng ester với CH_3COOH ; citronellol trong tinh dầu hoa hồng, sả java (kèm geraniol); rhodinol trong tinh dầu phong lữ thảo (cùng với geraniol).



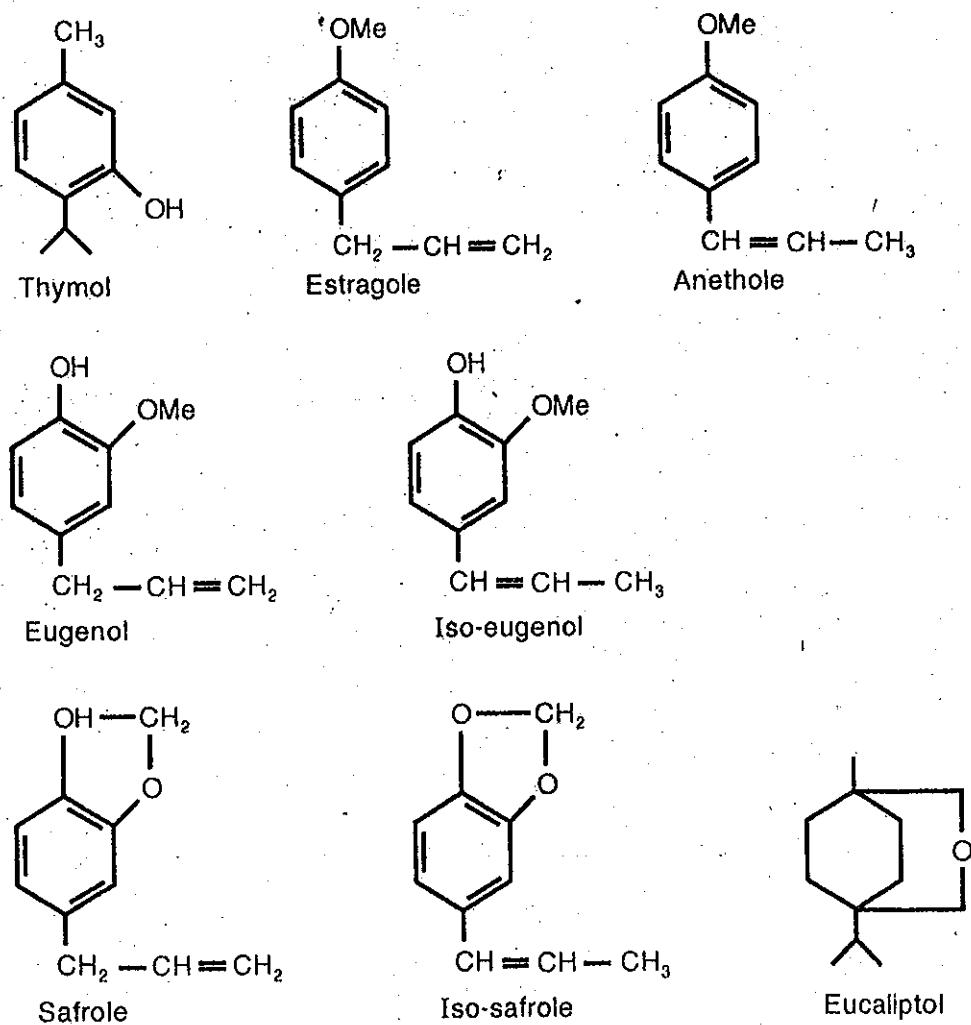
Geraniol có trong tinh dầu khuynh diệp, hoa hồng; nerol có trong tinh dầu hoa cam, hồng; linalol có trong tinh dầu hoa lan chuông, quýt, hồng...



Farnesol có trong tinh dầu cam, chanh, hồng (chất hấp dẫn do côn trùng đực tiết ra); nerolidol có trong tinh dầu hoa cam, nhựa thơm perou.

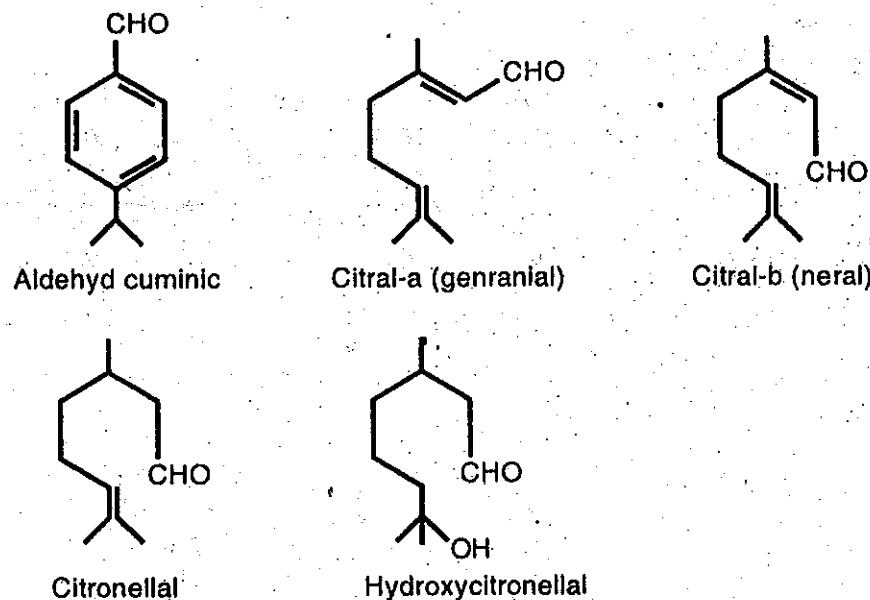
3- Phenol và ethophenol

Một số hợp chất phenol trích từ các loại tinh dầu như: thymol có trong tinh dầu bách lý hương; estragol trong tinh dầu húng quế; anethol trong tinh dầu hồi; eugenol trong tinh dầu đinh hương, hương nhu, húng quế; iso-eugenol trong tinh dầu linh lan, hạt đậu khấu; safrole có trong tinh dầu xá xị, long não; iso-safrole có trong tinh dầu linh lan; eucaliptol có trong tinh dầu tràm, khuynh diệp.



4- Aldehyd

Trong tinh dầu có rất nhiều aldehyd, các aldehyd này đóng vai trò quan trọng hàng đầu trong hương liệu. Tuy nhiên, hiện nay đa số các aldehyd đều thu được qua đường tổng hợp hóa học. Chỉ có các aldehyd như aldehyd cuminic (có trong tinh dầu thì là, quế xây lan, hoa nhục quế; citral (có trong tinh dầu sả chanh, mã tiền thảo, chanh...) và citronelal được trích ly từ nguyên liệu thiên nhiên.

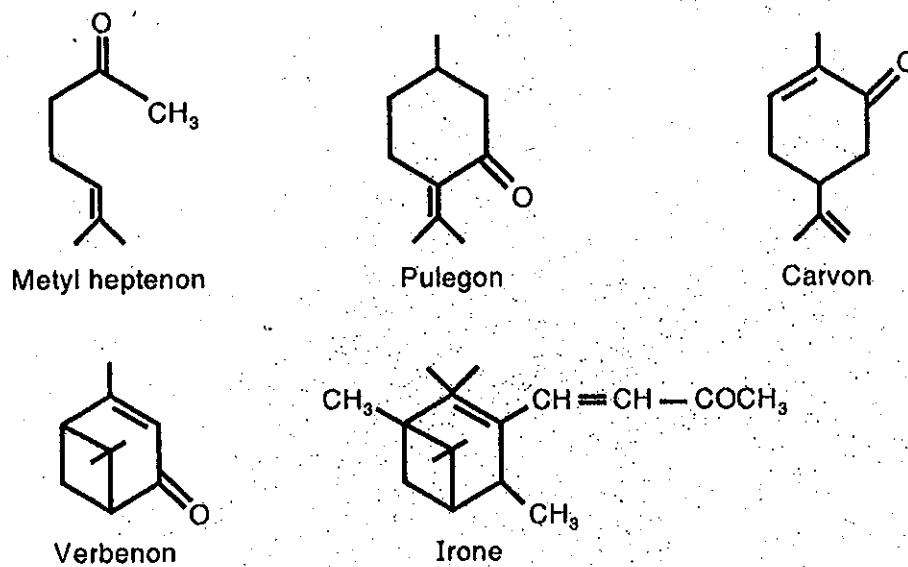


Đặc biệt, khi hydrat hóa với acid yếu, citronellal cho hydroxycitronellal có mùi hoa linh lan rất đặc trưng.

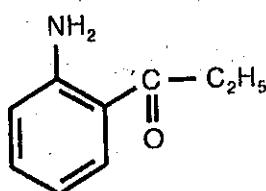
5- Ceton

Cũng như alcol và aldehyd, ceton tạo thành nhóm hương liệu quan trọng trong tinh dầu.

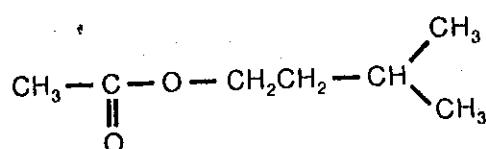
Các ceton quan trọng là: methyl heptenon (trong tinh dầu sả chanh); pulegon (trong tinh dầu bạc hà); carvon (có trong tinh dầu phòng phong); verbenon (có trong tinh dầu mã liên thảo); irone trong tinh dầu diên vĩ.



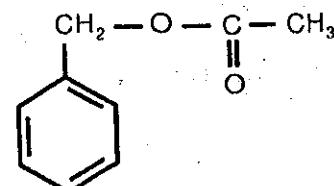
6- Ester: Các ester bốc nhanh và tạo độ ngát cho hợp hương, ví dụ ethyl nonylate có trong dịch dứa, chuối, táo... isoamyl acetate tìm thấy trong phần dễ bốc hơi trong quả chuối, trong hạt cacao; ethyl anthranilate trong nho; benzyl propionate trong dâu; linalyl acetate tìm thấy trong tinh dầu bergamot, lavender, lavandin. Benzyl acetate là cấu tử chính trong nhiều loại tinh dầu tuyệt đối như ylang ylang, neroli, jasmine, tuberose, hyacinth, gardenia...



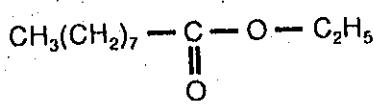
Ethyl anthranilat



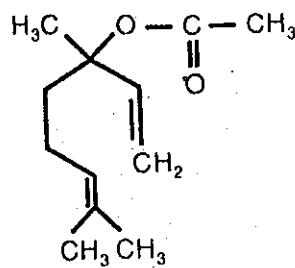
Isoamyl acetat



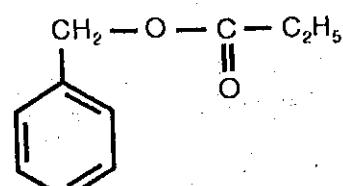
Benzyl acetat



Ethyl nonylat (pelargonat)



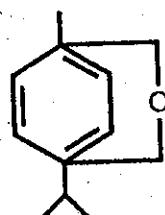
Linalyl acetat



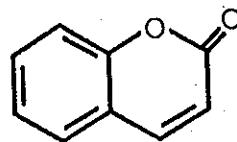
Benzyl propionat

7- Các hợp chất khác

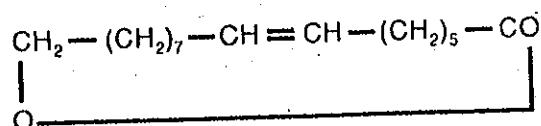
Ngoài các hợp chất nói trên, trong các loại tinh dầu còn có các hợp chất thuộc nhóm oxit như eucalyptol, các aminoacid mang hương như các dẫn xuất este của acid antranilic, các lacton như coumarin và ambretolit trích từ hạt xạ hương thảo, các hợp chất có lưu huỳnh như allyl isosulfocyanat, hợp chất có nitơ như methyl antranilat.



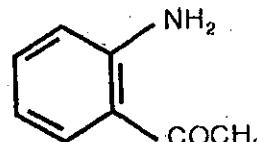
Eucalyptol



Coumarim



Ambretolit



Methyl antranilat

2.1.3 Tính chất lý - hóa của tinh dầu

1- Tính chất vật lý

Ở nhiệt độ thường, tinh dầu ở thể lỏng, trừ một số trường hợp đặc biệt như menthol, camphor... là ở thể rắn.

Tinh dầu gần như không tan trong nước và dễ bay hơi, do vậy có thể tách thu tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Tinh dầu rất ít tan trong nước, tan tốt trong cồn và các dung môi hữu cơ, các loại dầu mỡ, có thể tan một phần trong dung dịch kiềm...

Đa số tinh dầu không có màu hoặc màu vàng nhạt, một số tinh dầu có màu, như tinh dầu quế có màu nâu sẫm, tinh dầu thymus màu đỏ. Tinh dầu thường có vị cay và hắc.

Tỷ trọng của tinh dầu thường vào khoảng $0,85 \div 0,95$; có một số tinh dầu nặng hơn nước như tinh dầu đinh hương, tinh dầu quế. Tỷ trọng thay đổi theo thành phần hóa học. Nếu tinh dầu có thành phần chủ yếu là hydrocarbon terpenic thì tỷ trọng thấp, tinh dầu có hợp chất chứa oxy hoặc nhân thơm thì tỷ trọng cao hơn.

Tinh dầu thường có chỉ số khúc xạ vào khoảng $1,45 \div 1,56$. Chỉ số khúc xạ cao hay thấp tùy theo các thành phần các chất chứa trong tinh dầu là no, không no hoặc có nhân thơm. Nếu tinh dầu có nhiều thành phần có nhiều dây nối đôi thì có chỉ số khúc xạ cao.

Vì tinh dầu là một hỗn hợp nên không có độ sôi nhất định. Điểm sôi của tinh dầu thay đổi tùy theo thành phần hợp chất. Ví dụ, hợp chất terpen có điểm sôi là $150 \div 160^{\circ}\text{C}$, hợp chất sesquiterpen có điểm sôi cao hơn, khoảng $250 \div 280^{\circ}\text{C}$, còn các hợp chất polyterpen có điểm sôi trên 300°C . Từ đó, ta có thể tách riêng các thành phần khác nhau trong tinh dầu bằng phương pháp chưng cất phân đoạn.

Khi hạ nhiệt độ một số tinh dầu có thể kết tinh như tinh dầu hồi, tinh dầu bạc hà, tinh dầu xá xị...

2- **Tính chất hóa học**

Dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, ánh sáng, không khí, nước, tinh dầu dễ bị oxy hóa và có thể bị nhựa hóa một phần. Alcol trong tinh dầu bị oxy hóa biến thành aldehyd, aldehyd biến thành acid.

Các hợp chất có nối đôi dễ bị oxy hóa hoặc tham gia vào phản ứng cộng hợp.

Các hợp chất ceton và aldehyd dễ bị aldol hóa tạo nhựa khi có sự hiện diện của kiềm.

Nhiều thành phần có các nhóm chức khác nhau có thể tham gia các phản ứng hóa học, làm thay đổi tính chất của tinh dầu.

2.2 NHỰA THƠM

2.2.1 Nhựa thơm thiên nhiên

Nhựa thơm thiên nhiên bao gồm nhựa sinh lý chảy ra tự nhiên từ cây cối và nhựa bệnh lý chảy ra từ các vết thương của cây. Có rất nhiều loại cây có nhựa thơm như họ thông, họ tràm, họ trầm... tuy nhiên có một số loại như thông phải chích vào cây mới thu được nhiều nhựa.

Nhựa thơm chia thành các loại sau:

Nhựa là những chất rắn vô định hình, ở nhiệt độ thường có trạng thái cứng, khi gia nhiệt sẽ chảy mềm ra, không thể dùng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước để lấy nhựa.

Nhựa dầu là hỗn hợp của nhựa và tinh dầu, ở nhiệt độ thường có trạng thái mềm nửa lỏng, chẳng hạn như nhựa dầu của thông, của cà na... có thể thu phần hơi của nhựa dầu bằng phương pháp chưng cất hơi nước.

Bom là nhựa dầu chứa nhiều acid benzoic, cinnamic ở dạng tự do và kết hợp, chẳng hạn như bom tolu, bom peru...

2.2.2 Thành phần hóa học

Nhựa thơm chứa các thành phần gồm các nhóm chất alcol, aldehyd, acid, ester. Nhựa bao gồm nhiều hợp chất có cấu tạo phức tạp tạo thành do sự trùng hợp hay oxy hóa hoàn toàn tinh dầu. Chính vì vậy, thành phần của nhựa thơm thường gồm nhiều vòng phức tạp.

2.2.3 Tính chất lý hóa

Nhựa thơm là các chất vô định hình có màu, có mùi thơm. Khi tăng nhiệt độ, nhựa chảy mềm ra, trong suốt hoặc sủi bọt.

Nhựa thơm không tan trong nước, tan trong cồn, độ tan của nhựa khác nhau tùy thuộc vào các dung môi hữu cơ.

2.3 HỢP CHẤT THƠM TỪ ĐỘNG VẬT

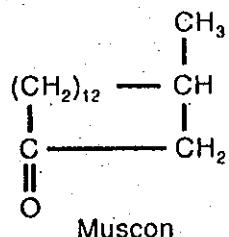
Một số loại động vật có các tuyến hormon tiết ra các chất có mùi thơm như cá voi, chồn hương, mèo, cú, hươu... Các hợp chất thơm này được chiết tách để dùng trong hương liệu mỹ phẩm.

2.3.1 Xạ hương

Xạ hương thiên nhiên được chiết ra từ túi xạ của hươu xạ đực. Túi xạ có hình tròn, dẹt, trên có phủ lông. Túi xạ chứa khoảng $30 \div 50\text{g}$ xạ hương.

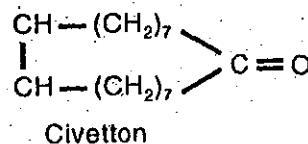
Khi còn tươi, xạ hương ở trạng thái sệt, có mùi hắc nhưng khi pha loãng đến nồng độ 10^{-12} sẽ tỏa ra mùi xạ.

Xạ hương chứa $0,5 \div 2\%$ tinh dầu, trong đó chất hoạt hương là muscon. Xạ hương dùng làm chất định hương rất tốt.



2.3.2 Cây hương

Cây hương được tiết ra từ giống cây hương châu Phi, chứa 0,1% scatol và 2,5 ÷ 3,5% civetton.



2.3.3 Castoreum

Loại này được lấy từ chồn castor fiber hay được trích ra từ giống hải ly sống ở ao hồ Canada, Xiberia. Castoreum có mùi hắc, người ta thường sử dụng nó dưới dạng dịch chiết castoreum có mùi thơm giống da, khi pha loãng sẽ có mùi ngọt, được sử dụng làm chất định hương.

2.3.4 Civet absolute

Loại này được lấy từ loài mèo civet sống ở Etiopia, có mùi hôi, khi pha loãng sẽ có mùi động vật và mùi này rất mạnh, được dùng trong loại mùi thơm cao cấp.

2.3.5 Long diên hương

Long diên hương được trích ra từ ruột và bao tử của cá nhà táng Physteter macrocephalus. Chất hoạt hương của nó là ambrein có công thức $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$, đây là một alcol triterpen tricyclic bậc 3 có hai nối đôi, ngoài ra nó còn có 10% ceton 3 - caprostanon.

Chương 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP TÁCH HỢP CHẤT THƠM THIÊN NHIÊN

3.1 GIỚI THIỆU

Việc lựa chọn phương pháp tách hợp chất thơm thiên nhiên phụ thuộc vào từng loại tinh dầu, nhựa thơm, giá trị thương mại, khả năng tách, độ bền nhiệt và dạng nguyên liệu ban đầu.

Nói chung, các phương pháp được dùng để tách hợp chất thơm cần phải thỏa mãn được những yêu cầu cơ bản sau:

- Giữ cho hợp chất thơm (sản phẩm) mùi vị tự nhiên ban đầu.
- Đơn giản, thích hợp, thuận tiện và nhanh chóng.
- Tách tương đối triệt để, khai thác được hết tinh dầu có trong nguyên liệu với chi phí thấp.

Do vậy, khi khai thác hợp chất thơm từ động vật, thực vật, người ta thường dùng một trong các phương pháp sau:

- Phương pháp cơ học
- Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước
- Phương pháp trích ly bằng dung môi dễ bay hơi
- Phương pháp trích ly bằng dung môi không bay hơi và các chất hấp phụ rắn
- Phương pháp lên men
- Các phương pháp khác như trích ly bằng CO_2 lỏng và tách bằng kỹ thuật vi sóng...

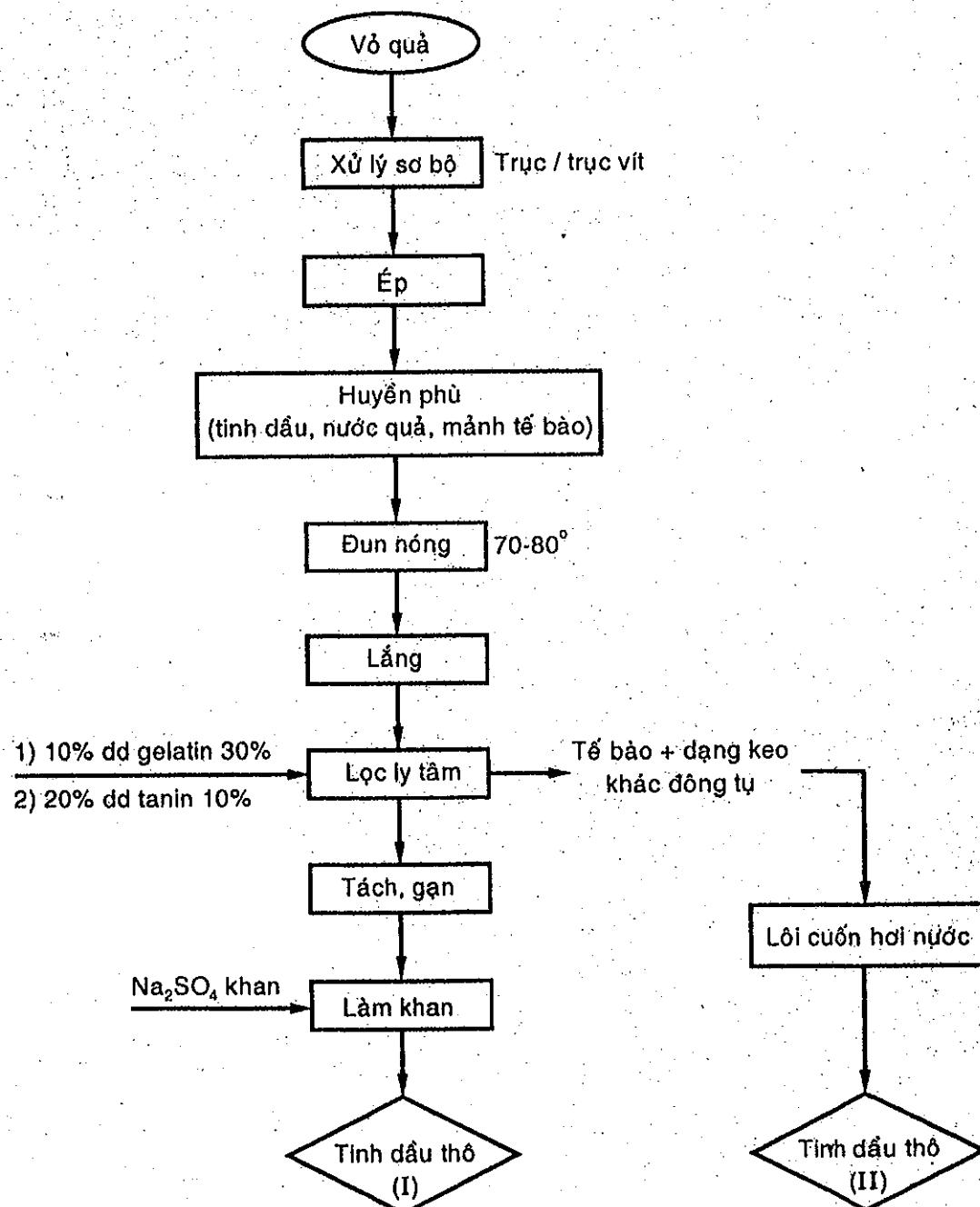
3.2 PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC

3.2.1 Nguyên tắc

Đây là phương pháp tương đối đơn giản dùng để tách tinh dầu ở dạng tự do bằng cách tác dụng lực cơ học lên nguyên liệu (thường là ép). Phương pháp này được dùng phổ biến đối với các

loại vỏ quả cam, chanh, quýt, bưởi... vì ở những loại nguyên liệu này tinh dầu thường phân bố chủ yếu ở lớp tế bào mỏng trong biểu bì. Khi có lực tác dụng lên vỏ quả, các tế bào có chứa tinh dầu bị vỡ ra giải phóng tinh dầu. Sau khi ép, trong phần bã bao giờ cũng còn khoảng 30 ÷ 40% tinh dầu, người ta tiếp tục sử dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước hoặc trích ly để tách hết phần tinh dầu còn lại.

3.2.2 Quy trình



3.2.3 Nhận xét

Phương pháp ép có nhiều ưu điểm như: tinh dầu giữ nguyên được mùi vị thiên nhiên ban đầu, các thành phần trong tinh dầu ít bị biến đổi.

Nhược điểm của phương pháp ép là sản phẩm bị lẫn nhiều tạp chất, chủ yếu là các hợp chất hữu cơ hòa tan từ vật liệu đem ép.

3.3 PHƯƠNG PHÁP CHUNG CẤT LÔI CUỐN HƠI NƯỚC

3.3.1 Nguyên tắc chung

Phương pháp chưng cất lôi cuốn tinh dầu bằng hơi nước được dựa trên nguyên lý của quá trình chưng cất một hỗn hợp không tan lẫn vào nhau là nước và tinh dầu. Khi hỗn hợp này được 加熱, hai chất đều bay hơi. Nếu áp suất của hơi nước cộng với áp suất của tinh dầu bằng với áp suất môi trường, thì hỗn hợp sôi và tinh dầu được lấy ra cùng với hơi nước.

Phương pháp này có ưu điểm về mặt năng lượng do nhiệt độ sôi của hỗn hợp thấp hơn nhiệt độ sôi của nước (100°C) và nhiệt độ sôi của tinh dầu ($> 100^{\circ}\text{C}$) ở áp suất khí quyển.

Ví dụ, khi chưng cất lôi cuốn tinh dầu thông bằng hơi nước ở áp suất khí quyển, nhiệt độ sôi của dầu thông là 158°C nhưng nhiệt độ sôi của hỗn hợp khoảng 95°C .

Chưng cất lôi cuốn hơi nước không đòi hỏi nhiều thiết bị phức tạp, nhưng có khả năng tách triệt để tinh dầu có trong nguyên liệu. Ngoài ra dùng phương pháp này còn cho phép phân ly các cấu tử trong tinh dầu thành những phần riêng biệt có độ tinh khiết cao hơn dựa vào sự khác biệt về tính chất bay hơi.

3.3.2 Chưng cất lôi cuốn hơi nước trực tiếp

Nguyên liệu và nước được cho vào trong cùng một thiết bị, đun sôi, hơi nước bay ra sẽ lôi cuốn theo hơi tinh dầu, sau đó làm lạnh ngưng tụ hơi, ta sẽ thu được tinh dầu sau khi phân ly tách nước ra. Thiết bị sử dụng tương đối đơn giản, rẻ tiền, phù hợp với sản xuất nhỏ ở địa phương, nhất là ở những nơi mới bắt đầu khai thác tinh dầu, bước đầu chưa có điều kiện đầu tư vào sản xuất.

Phương pháp này có những nhược điểm sau:

- Chất lượng tinh dầu sản phẩm không cao.
- Nguyên liệu dễ bị cháy, khét, do bị thiếu nước, bị dính vào thành thiết bị.
- Khó điều chỉnh các thông số kỹ thuật (nhiệt độ, áp suất), thời gian chưng cất kéo dài.
- Tiêu tốn nhiều năng lượng.

3.3.3 Chưng cất cách thủy

Trong phương pháp chưng cất cách thủy, nguyên liệu và nước được cho chung vào một thiết bị, nhưng nguyên liệu không tiếp xúc trực tiếp với nước mà được ngăn cách bằng một lớp vỉ. Hơi nước từ phần dưới đi qua lớp vỉ, sau đó đi vào lớp nguyên liệu và kéo theo hơi tinh dầu đi ra thiết bị làm lạnh.

Ưu điểm của phương pháp này là nguyên liệu bớt cháy khét do không bị tiếp xúc trực tiếp với đáy nồi đốt. Tuy nhiên, phẩm chất của tinh dầu và việc điều khiển các thông số kỹ thuật chưa được cải thiện đáng kể. Ngoài ra, phương pháp này đòi hỏi nhiều công lao động.

3.3.4 Chưng cất lôi cuốn hơi nước gián tiếp

Phương pháp chưng cất gián tiếp sử dụng nồi bốc hơi riêng hoặc sử dụng chung hệ thống hơi nước từ một lò hơi chung cho các thiết bị khác.

Do bộ phận chưng cất không bị gia nhiệt trực tiếp nên phương pháp khắc phục được tình trạng nguyên liệu bị khê khét, màu sắc và phẩm chất của tinh dầu thu được tốt hơn.

Do hơi nước cấp từ bên ngoài nên dễ dàng khống chế và điều chỉnh các yếu tố như lưu lượng, áp suất cho phù hợp với từng loại nguyên liệu, giúp nâng cao hiệu suất cũng như chất lượng tinh dầu thu được.

Để thu được tinh dầu với hiệu suất cao hơn, người ta cho hồi lưu lượng nước ngưng tụ do còn một lượng khá lớn tinh dầu tan trong nước chưa tách ra được, sau đó tinh dầu được đem đi chưng cất phân đoạn ở áp suất thấp để nâng cao hàm lượng các cấu tử cần thiết.

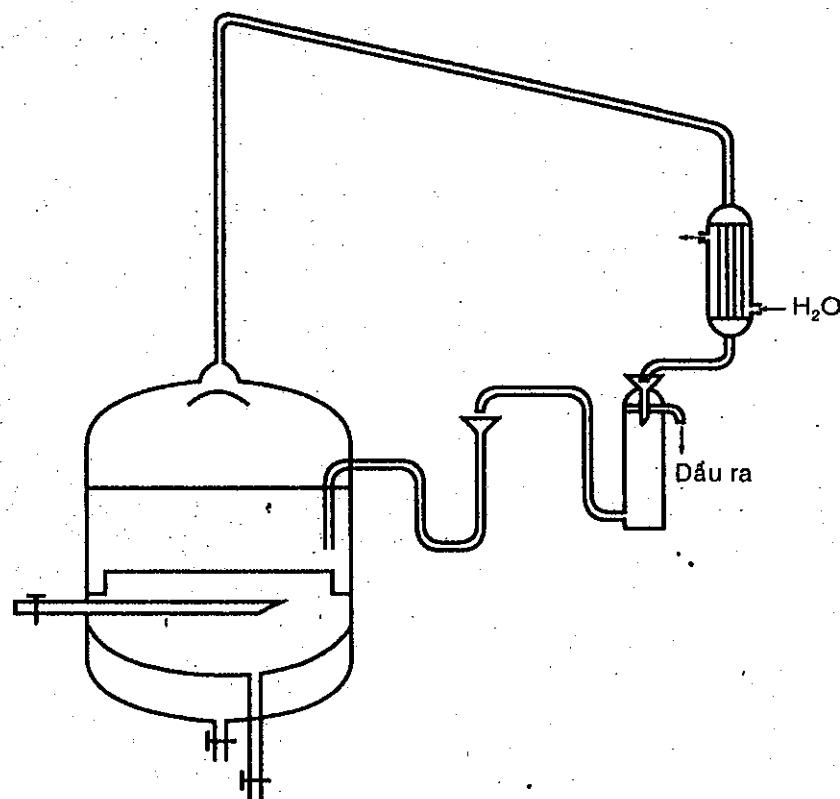
3.3.5 Ưu nhược điểm của các phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước gián tiếp

1- *Ưu điểm*

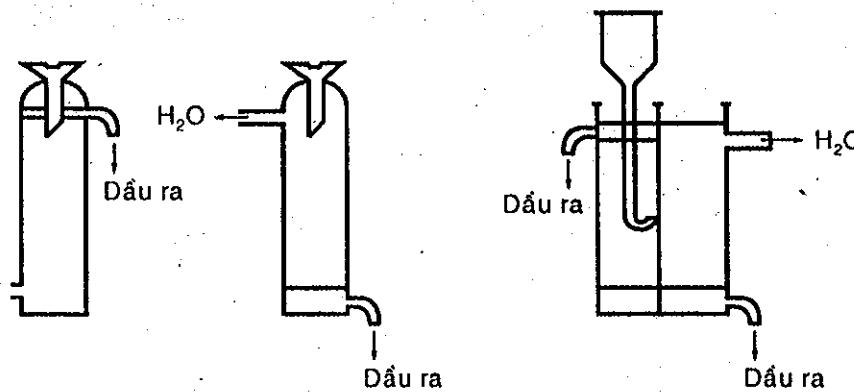
- Quy trình tiến hành đơn giản hơn so với các phương pháp tách tinh dầu khác.
- Thiết bị gọn nhẹ, dễ chế tạo.
- Có thể nâng cao hàm lượng hoặc tách riêng từng cụm cấu tử trong hỗn hợp hơi.
- Không sử dụng nhiều vật liệu phụ nhiều như phương pháp trích ly hoặc hấp phụ.
- Thời gian chưng cất tương đối nhanh. Với các thiết bị chưng gián đoạn chỉ cần $5 \div 10$ giờ/1 mẻ, với các thiết bị liên tục chỉ cần 30 phút $\div 1$ giờ/1 đơn vị nguyên liệu.
- Có thể tiến hành sử dụng đối với các cấu tử có nhiệt độ sôi trên 100°C .

2- *Nhược điểm*

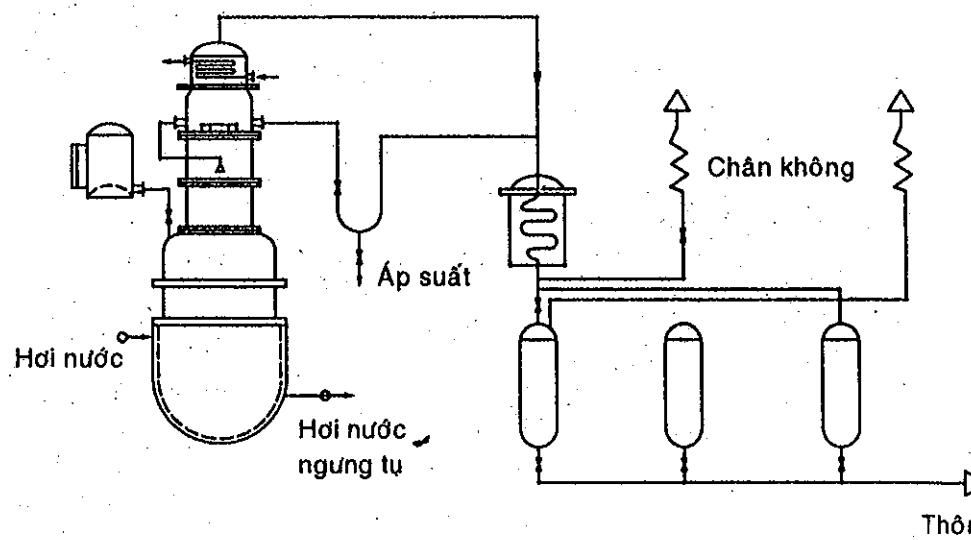
- Chỉ dùng khi nguyên liệu có hàm lượng tinh dầu cao, không sử dụng được đối với các loại nguyên liệu cho hàm lượng tinh dầu thấp.
- Một số cấu tử có trong thành phần tinh dầu có thể bị phân hủy trong quá trình chưng cất.
- Không thể tách được các loại nhựa và sáp có trong nguyên liệu, mặc dù nhựa và sáp rất cần thiết để dùng làm các định hương có giá trị.
- Lượng tinh dầu hòa tan trong nước khá lớn và rất khó tách riêng.
- Tiêu tốn một lượng nước ngưng tụ lớn.



Hình 3.1 Sơ đồ hệ thống chung cất lôi cuốn hơi nước



Hình 3.2 Bình tách phần lỏng sau ngưng tụ



Hình 3.3 Sơ đồ hệ thống chung cất phân đoạn tinh dầu ở áp suất thấp

3.4 PHƯƠNG PHÁP TRÍCH LY BẰNG DUNG MÔI DỄ BAY HƠI

3.4.1 Nguyên tắc

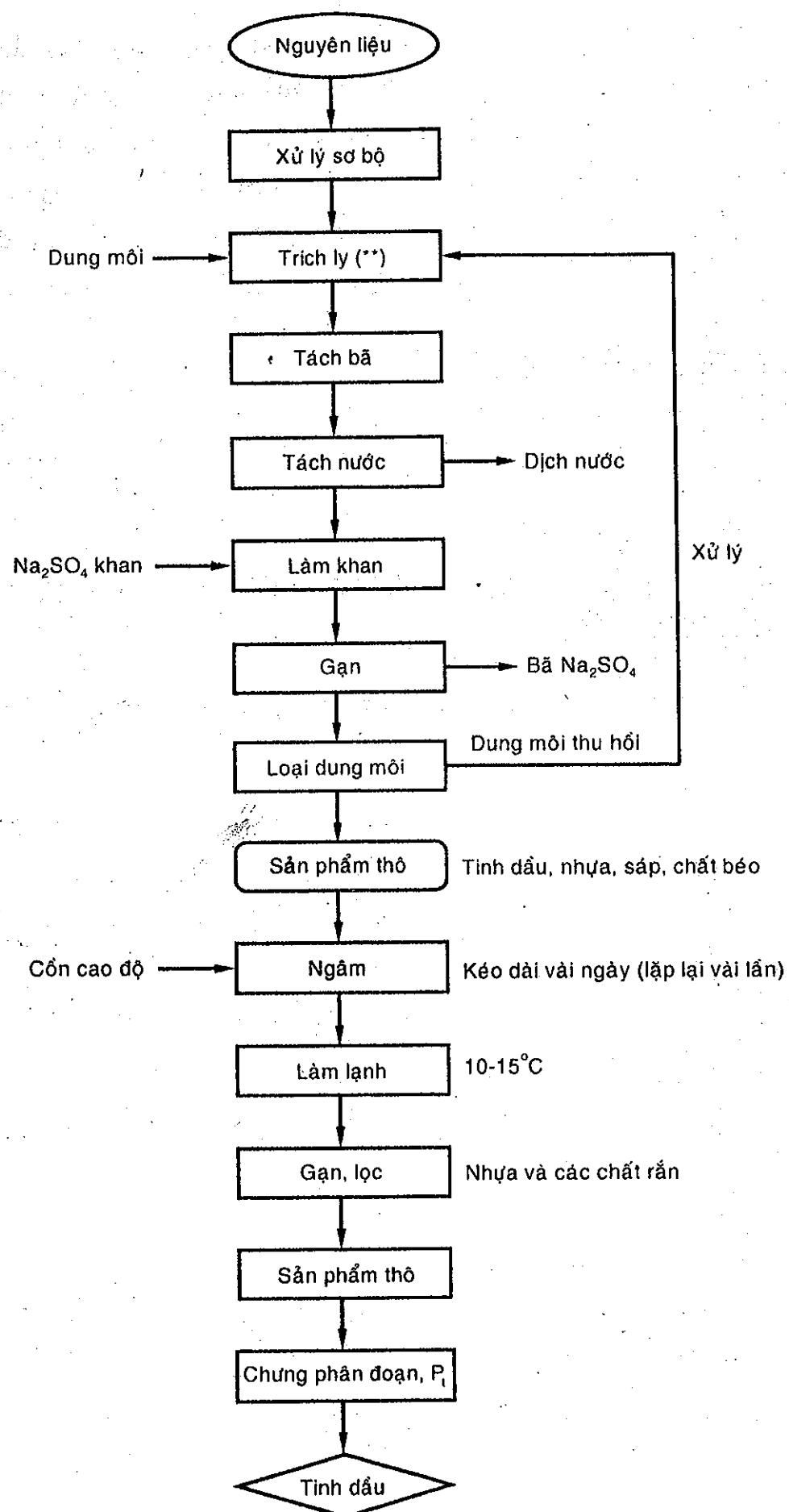
Phương pháp này dựa trên nguyên tắc sử dụng dung môi thích hợp để hòa tan những cấu tử mang hương trong nguyên liệu đã được xử lý thành dạng thích hợp, ở nhiệt độ phòng. Dung môi chiết sẽ ngấm qua thành tế bào của nguyên liệu, các hợp chất trong tế bào sẽ hòa tan vào dung môi, sau đó sẽ xuất hiện quá trình thẩm thấu giữa dịch chiết bên trong với dung môi bên ngoài do chênh lệch nồng độ. Sau khi trích ly phải thực hiện quá trình tách dung môi ở áp suất thấp để thu tinh dầu.

3.4.2 Yêu cầu của dung môi

Chất lượng của tinh dầu, hiệu quả trích ly, các điều kiện kỹ thuật của phương pháp phụ thuộc chủ yếu vào dung môi trích. Dung môi sử dụng phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- Có nhiệt độ sôi thấp, nhưng không thấp quá để hạn chế tổn thất dung môi và thuận lợi trong việc ngưng tụ hơi dung môi.
- Không tương tác hóa học đối với tinh dầu.
- Có khả năng thu hồi tái sử dụng.
- Độ nhớt thấp để không làm giảm tốc độ khuếch tán.
- Có khả năng hòa tan tinh dầu lớn, nhưng ít hòa tan tạp chất, không được hòa tan nước để tránh làm loãng dung môi và hạn chế khả năng hòa tan tinh dầu của dung môi.
- Dung môi phải tinh khiết, không được ăn mòn thiết bị, không gây mùi lạ đối với tinh dầu và ít độc hại với người.
- Khi bay hơi, dung môi không để lại cặn vì cặn còn lại từ dung môi có thể có ảnh hưởng xấu hoặc phá hủy mùi thơm của tinh dầu.
- Dung môi phải rẻ tiền và dễ kiếm.

3.4.3 Quy trình



3.4.4 Nhận xét

Hiện nay chưa có dung môi nào đáp ứng được đầy đủ các yêu cầu trên, tùy từng trường hợp cụ thể mà chọn dung môi thích hợp. Dung môi thường được sử dụng để tách tinh dầu hiện nay là eter dầu hỏa, hexan, benzen, diethyl ete, cloroform, rượu ethylic...

- Trong chiết bằng dung môi thì tỷ lệ hay dùng là 1:8 đến 1:12
- Chiết động: bỏ vào và khuấy (lắc) mạnh, thời gian chiết ngắn lại, nhưng nhược điểm là có O₂ vào dung dịch nên có thể oxy hóa các hợp chất dễ bị oxy hóa.
- Chiết tĩnh (ngâm): khuấy nhẹ rồi để yên ngâm, thời gian kéo dài nhưng hạn chế được sự oxy hóa.
- Chiết động hay dùng cho các hợp chất khó đi qua thành tế bào.

3.5 TRÍCH LY BẰNG DUNG MÔI KHÔNG BAY HƠI VÀ CÁC CHẤT HẤP PHỤ RẮN

3.5.1 Phương pháp trích ly với dung môi không bay hơi

1- Nguyên tắc

Dựa vào tính chất có thể hòa tan trong chất béo động vật và thực vật của tinh dầu, người ta ngâm nguyên liệu vào dầu động vật hoặc thực vật, tinh dầu sẽ khuếch tán qua màng tế bào, hòa tan vào dầu, sau đó tách riêng dầu để thu tinh dầu.

Ngâm nguyên liệu trong dầu thực chất là phương pháp trung gian giữa hấp phụ và trích ly.

Phương pháp ngâm chủ yếu sử dụng đối với những loại nguyên liệu dễ hỏng như hoa...

2- Yêu cầu của dung môi

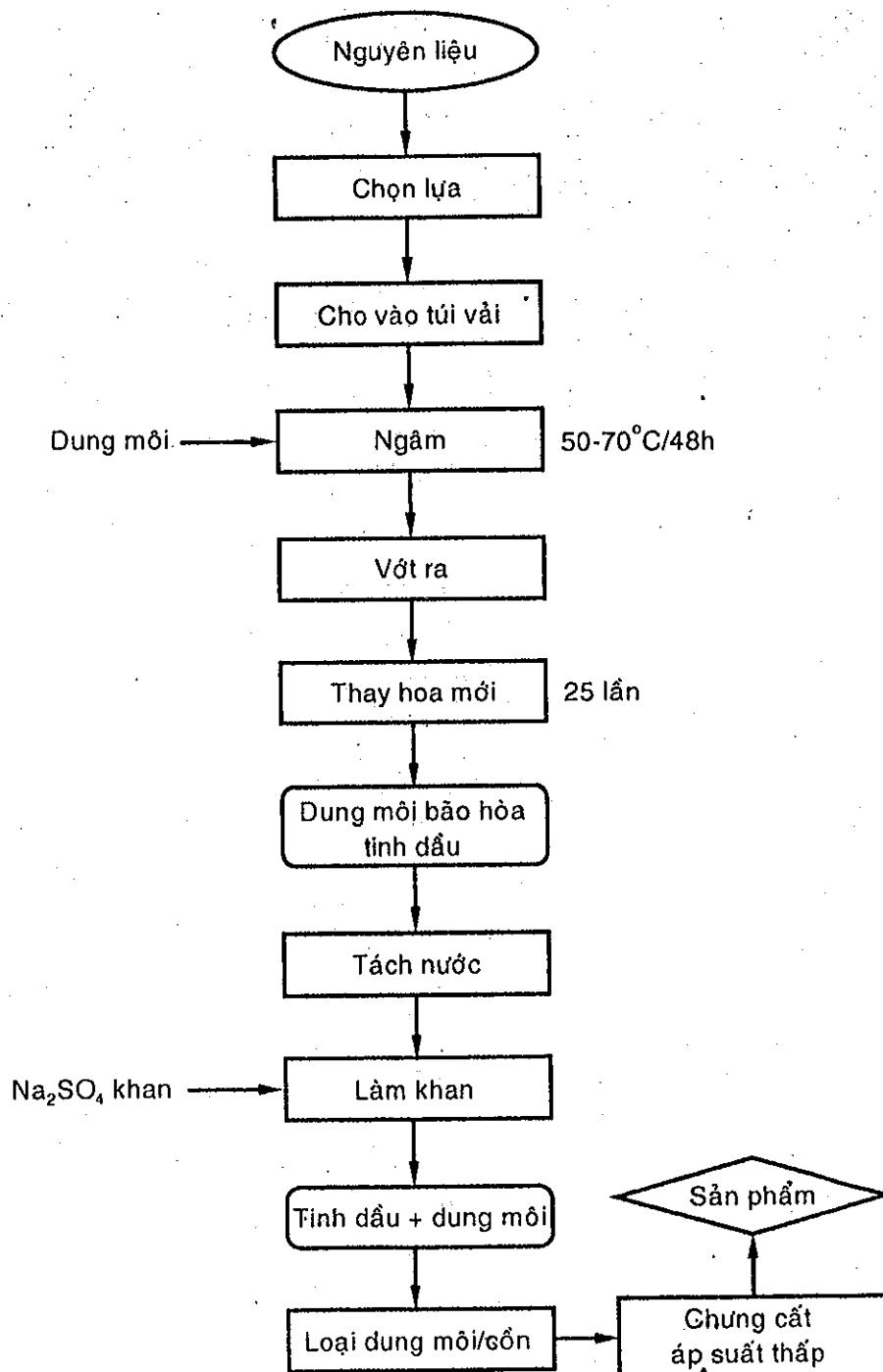
Kết quả quá trình tách tinh dầu phụ thuộc nhiều vào chất lượng dầu béo, do vậy dầu béo phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- Không mùi
- Độ nhớt tương đối thấp để tăng cường sự tiếp xúc với nguyên liệu

- Không tương tác với nguyên liệu
- Dễ tách lấy tinh dầu từ hoa.

Dung môi phải dùng ở đây là chất béo động vật hay thực vật như: mỡ bò, mỡ cừu, mỡ lợn, vaselin, paraffin, dầu ôliu, dầu hạnh nhân... Thực nghiệm đã chứng minh rằng một phần mỡ bò với hai phần mỡ lợn đã tinh chế là dung môi thích hợp nhất cho quá trình này.

3- Quy trình



4- Nhận xét

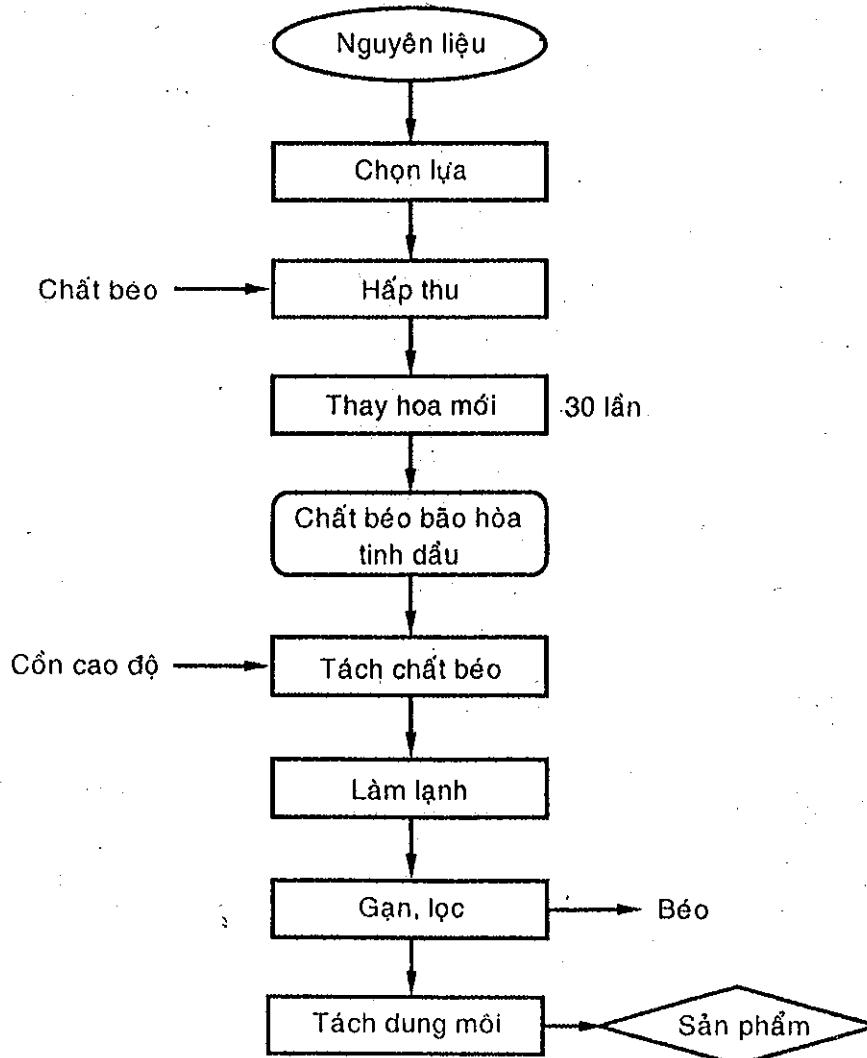
Phương pháp ngâm bằng dung môi không bay hơi có nhiều ưu điểm hơn phương pháp trích ly bằng dung môi dễ bay hơi ở chỗ thu được dầu ít tạp chất hơn. Tuy nhiên, phương pháp này rất thủ công, khó cơ giới hóa và có nhược điểm lớn là chất béo dùng làm dung môi rất khó bảo quản và chế biến, giá thành cao. Chính vì vậy hiện nay phương pháp này rất ít được sử dụng.

3.5.2 Phương pháp hấp phụ bằng chất béo

1- Nguyên tắc

Chất béo ngoài khả năng hòa tan tinh dầu còn có khả năng hấp phụ các chất thơm, dựa vào tính chất này, người ta sử dụng chất béo trong tách tinh dầu. Khác với phương pháp ngâm, phương pháp hấp phụ dựa trên hiện tượng hấp phụ ở hai pha hơi - rắn.

2- Quy trình



3- Nhận xét

Phương pháp này có thể dùng để tách tinh dầu ở nhiều loại hoa, đặc biệt là các loại hoa mà ngoài phần tinh dầu có sẵn còn có tinh dầu được tạo ra sau khi hái. Đối với những loại hoa tạo ra tinh dầu sau khi thu hoạch, cần tìm biện pháp để hoa tươi trong một thời gian tương đối dài.

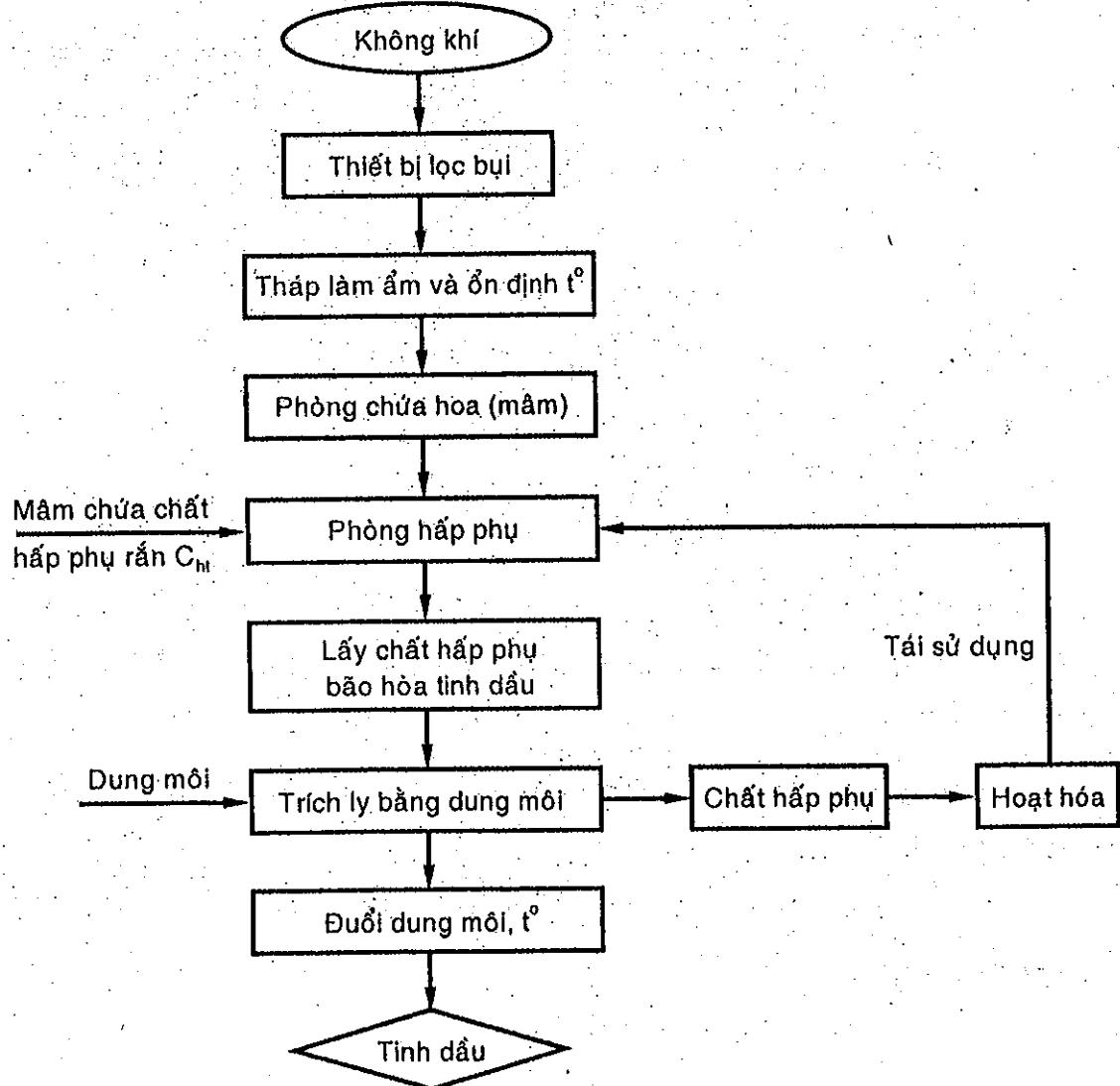
Quy trình kỹ thuật đơn giản, có thể tiến hành ở nhiệt độ thường, nhưng chủ yếu là thực hiện thủ công, công việc nặng nhọc khó cơ giới hóa, chất béo khó bảo quản.

3.5.3 Phương pháp dùng chất hấp phụ rắn

1- Nguyên tắc

Phương pháp này sử dụng các chất hấp phụ rắn như than gỗ, than xương (than hoạt tính)... để hấp phụ tinh dầu.

2- Quy trình



3- Nhận xét

Phương pháp dùng chất hấp phụ rắn có qui trình tương đối đơn giản, dễ điều kiện để cơ giới hóa các khâu sản xuất. Ngoài ra, phương pháp này còn cho hiệu suất thu tinh dầu lớn và tinh dầu thu được có độ tinh khiết cao.

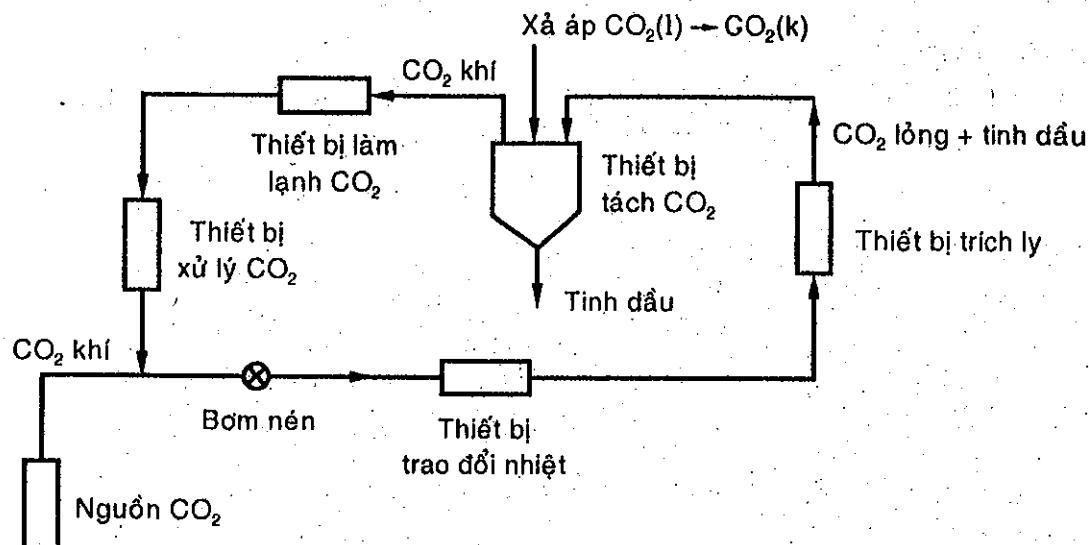
3.6 CÁC PHƯƠNG PHÁP TRÍCH LY KHÁC

3.6.1 Phương pháp trích ly bằng CO₂

1- Nguyên tắc

Lợi dụng tính chất khí CO₂ có thể hóa lỏng ở áp suất cao, dùng CO₂ lỏng chiết tinh dầu ra khỏi nguyên liệu.

2- Quy trình



3- Nhận xét

Phương pháp trích ly dùng CO₂ lỏng được sử dụng nhiều trong công nghiệp trong thời gian gần đây do có nhiều ưu điểm như:

- Dung môi CO₂ có tính chọn lựa tốt, nhất là với nhựa có trong nguyên liệu.
- CO₂ không có tác dụng độc hại đối với con người như các loại dung môi khác.
- Dễ loại và không để lại vết dung môi.

- Khi loại dung môi không cần sử dụng nhiệt, vì vậy giữ được mùi thơm của tinh dầu mà không sợ tinh dầu bị phân hủy.

- Quá trình kín ít bị hao tổn.

Tuy nhiên, phương pháp này đòi hỏi các thiết bị phức tạp có áp lực cao, chi phí cho CO₂ lỏng còn đắt, nên chưa được phổ biến.

3.6.2 Phương pháp vi sóng

Phương pháp dùng kỹ thuật sóng tăng động năng cho các phân tử tinh dầu, làm tăng quá trình khuếch tán của tinh dầu ra bề mặt mà không sử dụng nhiệt độ. Nhiệt tạo ra trong quá trình phá vỡ các túi tinh dầu nhỏ, thời gian thực hiện ngắn nên không gây ra phân hủy tinh dầu. Phương pháp trích sử dụng vi sóng có nhiều ưu điểm nhưng hiện nay vẫn đang ở quy mô phòng thí nghiệm.

3.6.3 Phương pháp sinh học

Phương pháp này được ứng dụng cho các nguồn nguyên liệu có tinh dầu ở trạng thái kết hợp (glucozit). Để phân lập tinh dầu, người ta phải xử lý bằng cách lên men hoặc dùng enzyme, sau đó kết hợp với chưng cất hay trích ly để thu tinh dầu giống như các loại vật liệu chứa hợp chất thơm khác.

Chương 4

MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP THÔNG DỤNG TÁCH HỢP CHẤT QUAN TRỌNG TRONG TINH DẦU

4.1 TÁCH HỢP CHẤT ALCOL BẰNG PHƯƠNG PHÁP CaCl_2

Phương pháp này được sử dụng để tách các alcol trong tinh dầu như geraniol, linalol, borneol... Các alcol này có thể ở dạng tự do hay ở dạng ester (trong thực tế chúng chủ yếu nằm ở dạng ester).

Về nguyên tắc, các alcol này được tách ra khỏi tinh dầu dưới dạng muối calci, sau đó muối được thủy phân trở về dạng alcol ban đầu, và được thu hồi bằng cách sử dụng các phương pháp tinh chế thích hợp.

4.1.1 Tách geraniol từ tinh dầu xả

1- Giới thiệu về geraniol

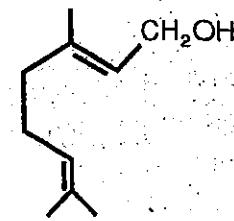
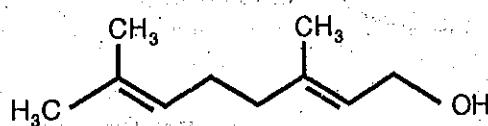
Geraniol có mặt trong tự nhiên ở trạng thái tự do cũng như dưới dạng ester. Geraniol có trong tinh dầu khuynh diệp, tinh dầu hoa hồng, tinh dầu xả...

Nguồn geraniol chủ yếu là từ tinh dầu xả hồng.

Geraniol còn gọi là lemonol có tên khoa học là 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol hay 2,6-dimethyl-2,6-octadien-8-ol.

Công thức phân tử là $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, trọng lượng phân tử 154,24 và có thành phần các nguyên tố như sau: 77,86% C; 11,76% H; 10,37% O.

Công thức cấu tạo của geraniol có thể được viết dưới hai dạng:



Geraniol là một chất lỏng sánh như dầu, nhiệt độ sôi ở 757mm Hg là 229 ÷ 230°C; nhiệt độ sôi ở 12mm Hg là 114 ÷ 115°C; tỷ trọng ở 20°C là 0,8894; chiết suất ở 20°C là 1,4766; không tan trong nước, có thể tan trong các dung môi hữu cơ như etanol, metanol, ester...

Khi đun nóng trong nồi hấp nhiệt, nó chuyển thành dạng đồng phân khác là linalol, có mùi thơm dịu.



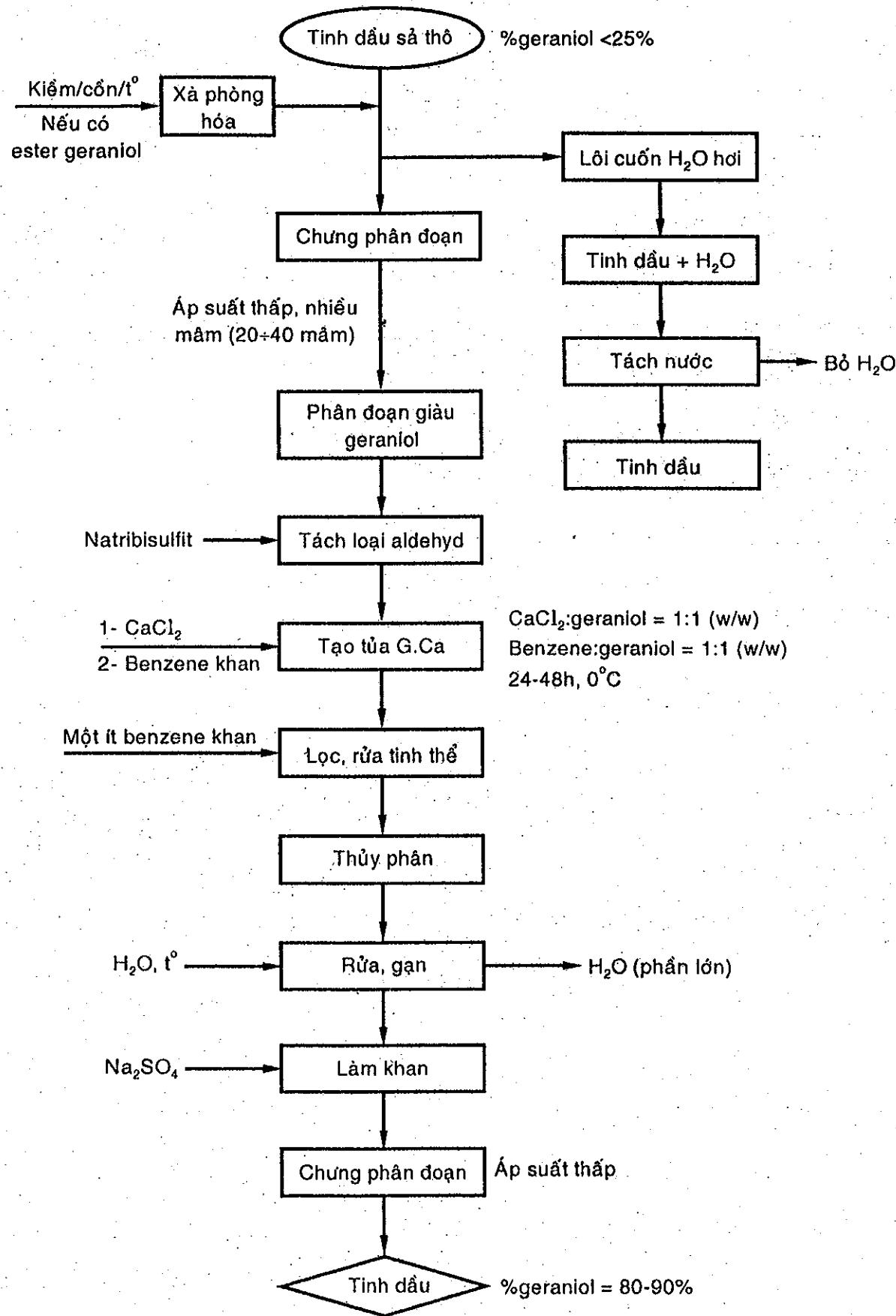
Các ester của geraniol đều có mùi của hoa, chẳng hạn geranyl acetat có mùi hoa hồng và hoa cam hương, geranyl butyrat hay geranyl format cũng có mùi hoa hồng, khi trộn lẫn geraniol và citronellol cũng cho một hỗn hợp có mùi hoa hồng. Các ester này được sử dụng nhiều trong nước hoa hay các chất lôi cuốn côn trùng...

2. Tách geraniol từ tinh dầu sả java

Trong tinh dầu sả java, geraniol nằm ở dạng alcol tự do, hàm lượng tương đối thấp, dưới 25%. Do đó trước hết phải làm giàu geraniol bằng phương pháp chưng cất phân đoạn, sau đó tinh dầu giàu geraniol sẽ được tách loại aldehyde (chủ yếu là citronellal, citral a và citral b) bằng phương pháp natri bisulfit.

Tinh dầu đã loại aldehyde được xử lý bằng CaCl₂, thu lấy tinh thể muối calci của geraniol, đem thủy phân và tinh chế để thu geraniol tinh.

Quy trình tách

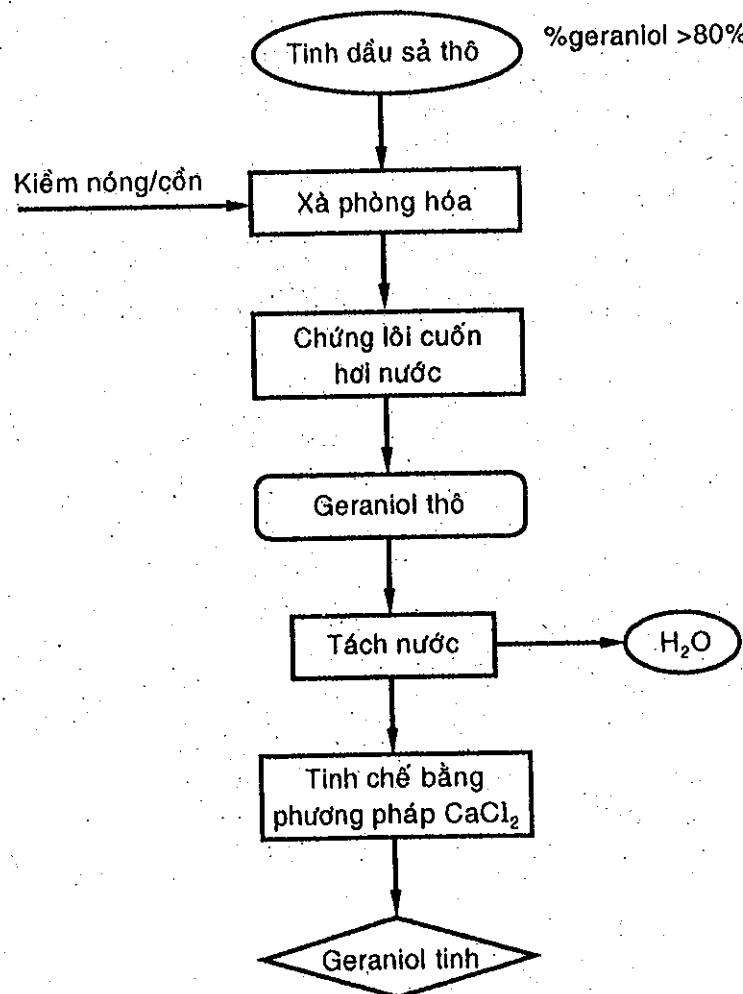


Giai đoạn quyết định là giai đoạn tạo tủa với CaCl_2 , cần chú ý làm lạnh kỹ để thu được tủa geraniolat calci bền và dễ loại các chất khác khi lọc, rửa, cần sử dụng lượng vừa đủ bisulfit và benzen để sản phẩm thu được tinh hơn. Sau quá trình tinh chế, thực tế ta không thu được geraniol tinh (100%) mà hàm lượng geraniol trong sản phẩm chỉ đạt khoảng 80÷90%.

4.1.2 Tách geraniol từ tinh dầu sả palmarosa

Ở tinh dầu sả palmarosa, geraniol có hàm lượng khá lớn, trên 80% nhưng chủ yếu nằm ở dưới dạng ester. Đầu tiên người ta phải chuyển dạng ester về dạng alcol tự do, sau đó mới tách geraniol bằng phương pháp thích hợp. Trong quy trình, để chuyển hóa ester về alcol cần phải thêm giai đoạn xà phòng hóa bằng kiềm nóng trong cồn.

Quy trình tách



4.2 TÁCH HỢP CHẤT PHENOL

Nguyên tắc chung của phương pháp tách các hợp chất của phenol là chuyển chúng thành dạng phenolat dễ kết tinh, tinh thể tách ra sẽ được xử lý bằng acid để hoàn nguyên lại hợp chất phenol. Sau đó tùy từng trường hợp cụ thể mà sử dụng các phương pháp thích hợp để tinh chế sản phẩm.

4.2.1 Tách thymol từ tinh dầu kinh giới

1- Sơ lược về thymol

Thymol còn có thêm tên khác là thymecamphor hay m-thymol, tên khoa học: 5-methyl-2,1 (1-methyl ethyl) phenol; 5-methyl-2-iso propyl-1-phenol; 1-methyl-3-hydroxy-4-iso propyl benzene; 3-p-cymenol hay 3-hydroxy-p-cymene.

Công thức phân tử $C_{10}H_{14}O$; khối lượng phân tử 150,21;

Thành phần các nguyên tố: C: 79,95%; H: 9,39%; O: 10,65%.

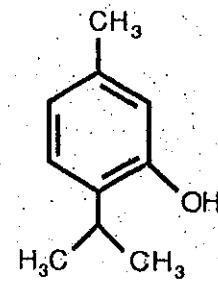
Công thức cấu tạo của thymol:

Thymol kết tinh thành tinh thể hình kim, có nhiệt độ nóng chảy là 51,5°C; nhiệt độ sôi ở áp suất thường vào khoảng 233°C; tỷ trọng ở 25°C là 0,9699; chiết suất ở 20°C và 25°C lần lượt là 1,5227 và 1,5204.

Thymol có độ sôi hơi cao, có mùi đặc trưng của tinh dầu bách lý hương, ít tan trong nước. Độ tan của thymol trong các dung môi khác nhau như sau: 1g thymol hòa tan được trong 1000ml nước; 1ml cồn; 0,7ml cloroform; 1,5ml ester; 1,5ml dầu oliu (ở 25°C). Thymol tan tốt trong acid acetic băng, các dung dịch kiềm.

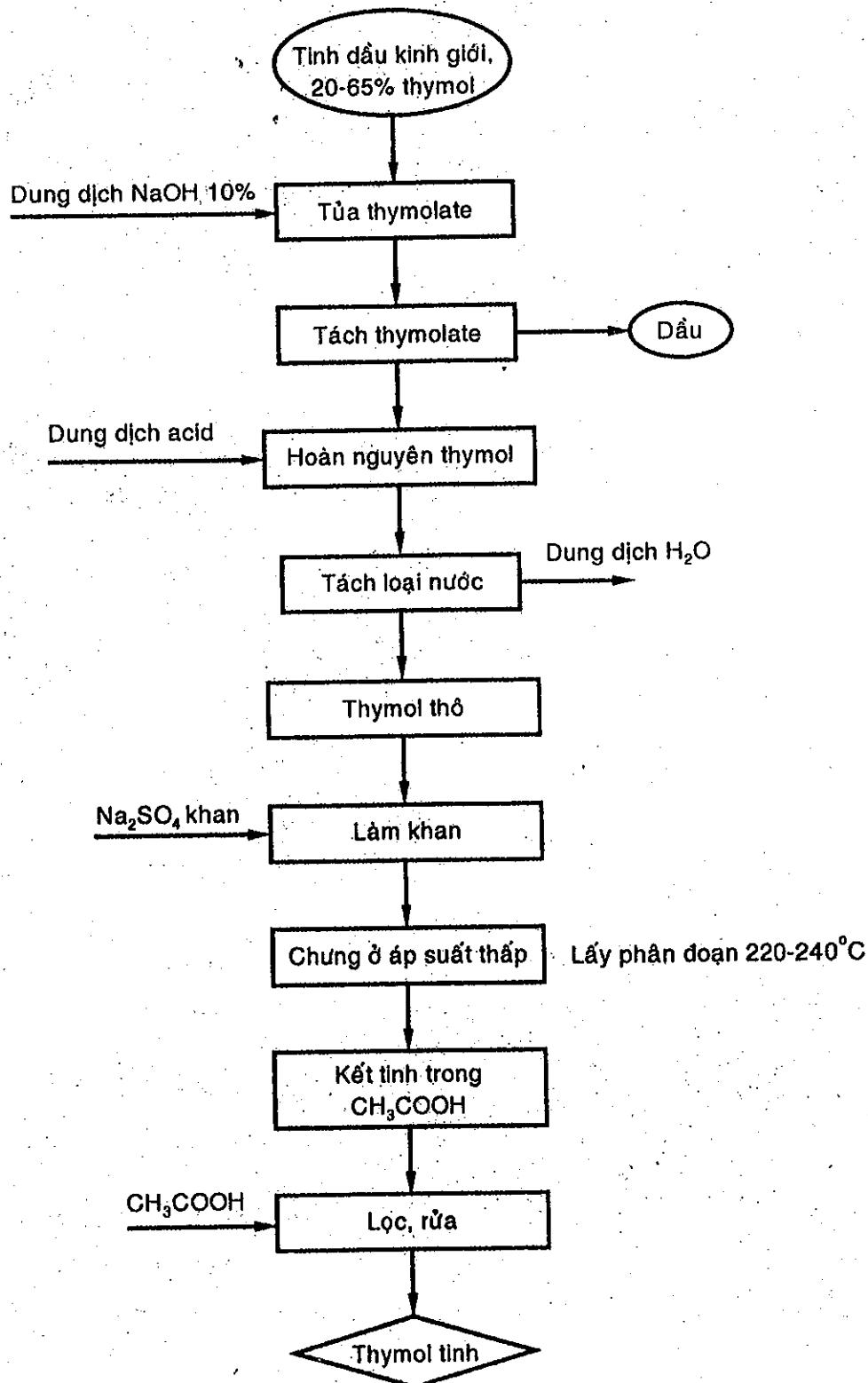
Thymol là một sôi chất sát khuẩn mạnh (có nhóm OH), có thể dùng làm chất trị giun sán, chất diệt nấm, bảo quản giấy tờ, ngoài ra nó còn được sử dụng làm chất ổn định (chống oxy hóa) cho trichloroethylene, halothane.

Tinh dầu kinh giới chứa khoảng 20 ÷ 65% thymol. Trước hết tinh dầu kinh giới được xử lý bằng xút 10% để chuyển thymol



thành dạng thymolat kết tinh (thymolate cũng có thể tan trong dung dịch) và tách ra khỏi các hydrocarbon. Sau đó dung dịch được acid hóa để phóng thích thymol tự do. Thymol thô được làm khan và đem đi chưng cất, thu phân đoạn có nhiệt độ sôi $220 \div 240^{\circ}\text{C}$, sau đó kết tinh lại trong CH_3COOH .

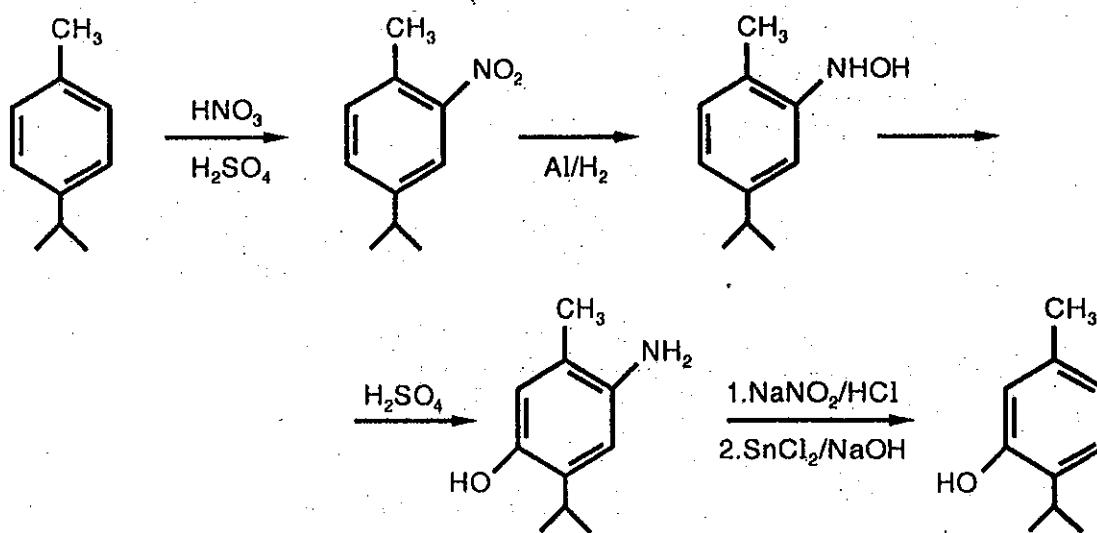
2- Quy trình tách thymol từ tinh dầu kinh giới



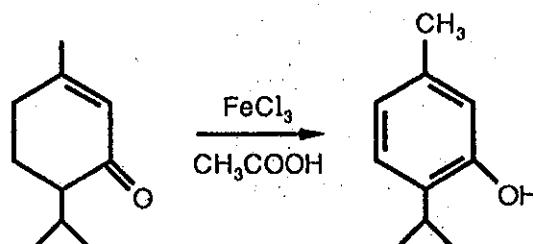
Bên cạnh đó, thymol còn có thể được điều chế bằng nhiều phương pháp hóa học như:

- Phương pháp đi từ m - cresol, trong đó nhóm isopropyl được gắn vào nhân thơm bằng cách sử dụng isopropanol với xúc tác H_3PO_4 đậm đặc, hoặc sử dụng propylen ở nhiệt độ cao, áp suất cao. Sự chuyển hóa m - cresol thành thymol cũng có thể được thực hiện bằng phản ứng ngưng tụ của m - cresol với clorua isopropyl xúc tác là $AlCl_3$ ở $-10^{\circ}C$ hay dùng phản ứng ngưng tụ của cresol với aceton.

- Phương pháp đi từ cimen qua một loạt các phản ứng sau:



- Phương pháp khử piperiton bằng $FeCl_3$ trong CH_3COOH :



4.2.2 Tách eugenol từ tinh dầu đinh hương

1- Sơ lược về eugenol

Eugenol có mặt trong tinh dầu đinh hương, hương nhu, lá quế và nhiều loại cây khác. Trong tinh dầu đinh hương, eugenol chiếm tỷ lệ khá cao khoảng 78 ÷ 95%.

Eugenol là chất lỏng, sánh như dầu, không tan trong nước, tan tốt trong cồn, có mùi đinh hương, có nhiệt độ sôi $255^{\circ}C$ ở áp suất thường. Eugenol không màu hoặc màu vàng nhạt, tuy nhiên khi tiếp xúc với không khí sẽ hóa nâu và đông đặc lại.

Eugenol còn được gọi là alkylguaiacol, có tên khoa học là: 2 - methoxy - 4 - (2 - propenyl) phenol hay 4 - alkyl - 2 - methoxyphenol.

Công thức phân tử $C_{10}H_{10}O$; trọng lượng phân tử 164,20;

Thành phần nguyên tố như sau: C: 73,14%; H: 7,3%; O: 19,49%.

Công thức cấu tạo như sau:

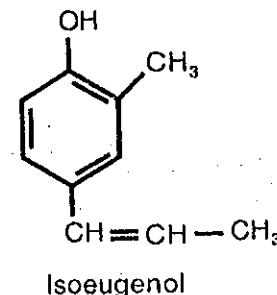
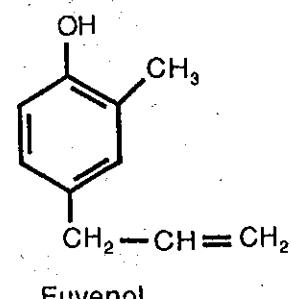
Dung dịch eugenol trong cồn cho màu xanh với dung dịch $FeCl_3$, trong môi trường acid cho màu vàng với vanilin. Khi oxy hóa eugenol bằng $KMnO_4$ sẽ thu được vanilin.

Dung dịch kali trong cồn chuyển eugenol thành đồng phân iso - eugenol, có công thức cấu tạo như sau:

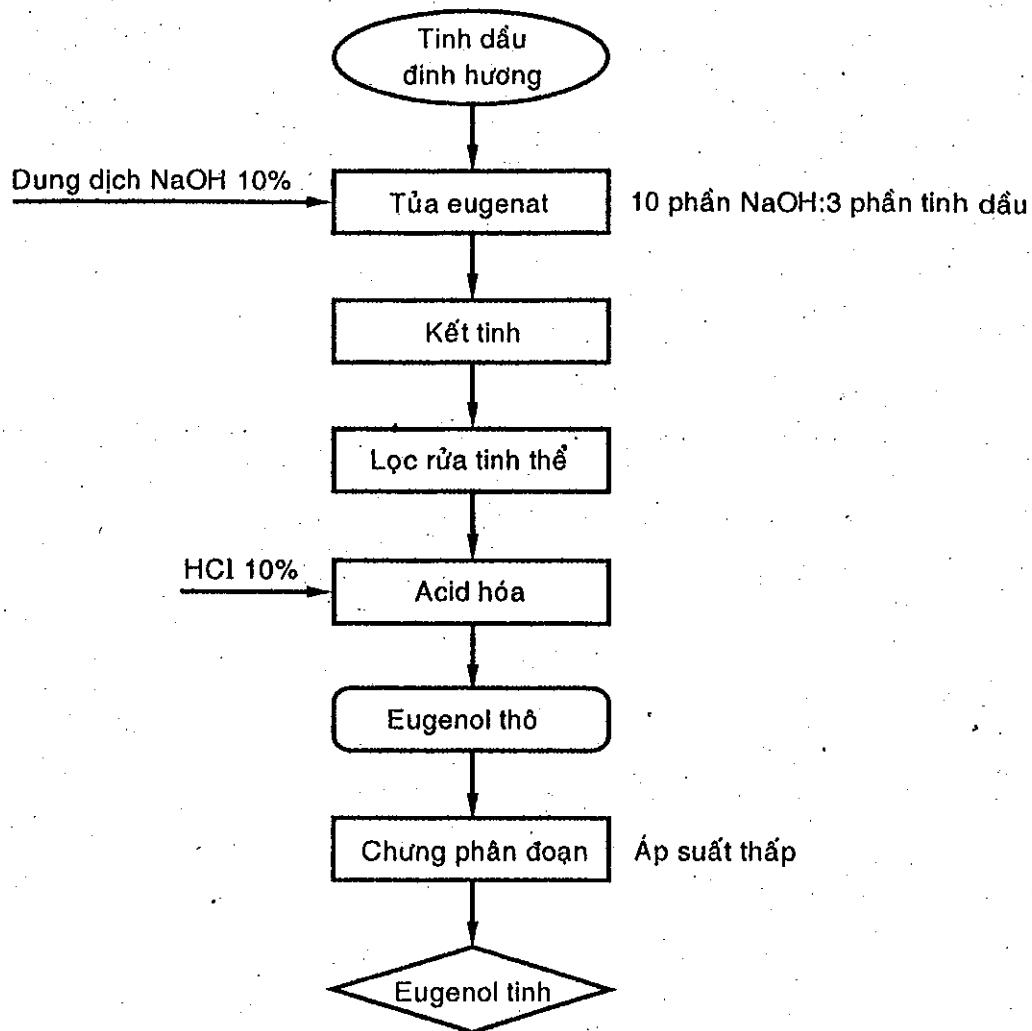
Eugenol được dùng trong công nghiệp chất thơm, trước đây còn dùng làm nguyên liệu bán tổng hợp vanilin, hiện nay dùng để điều chế iso-eugenol, methyleugenol. Methyl eugenol là chất nhũ ruồi. Ngoài ra, eugenol còn được dùng trong nha khoa, làm thuốc sát trùng gây tê, chữa sốt.

2- Quy trình tách eugenol từ tinh dầu đinh hương

Thành phần chủ yếu trong tinh dầu đinh hương là 78 ÷ 95% eugenol; 2 ÷ 3% acetyl eugenol, một số hydrocarbon trong đó chủ yếu là sesquiterpen có tên gọi là caryophyllen, một ít dẫn xuất ceton (methyl amyl ceton - ảnh hưởng tới mùi của tinh dầu) và một số ester. Tinh dầu được xử lý bằng NaOH 10% (theo tỷ lệ 10 phần NaOH 10%: 3 phần tinh dầu đinh hương) để chuyển eugenol thành dạng tủa eugenolate, tủa tách cho tác dụng với HCl hoặc H_2SO_4 để giải phóng eugenol.



Quy trình tách eugenol như sau:



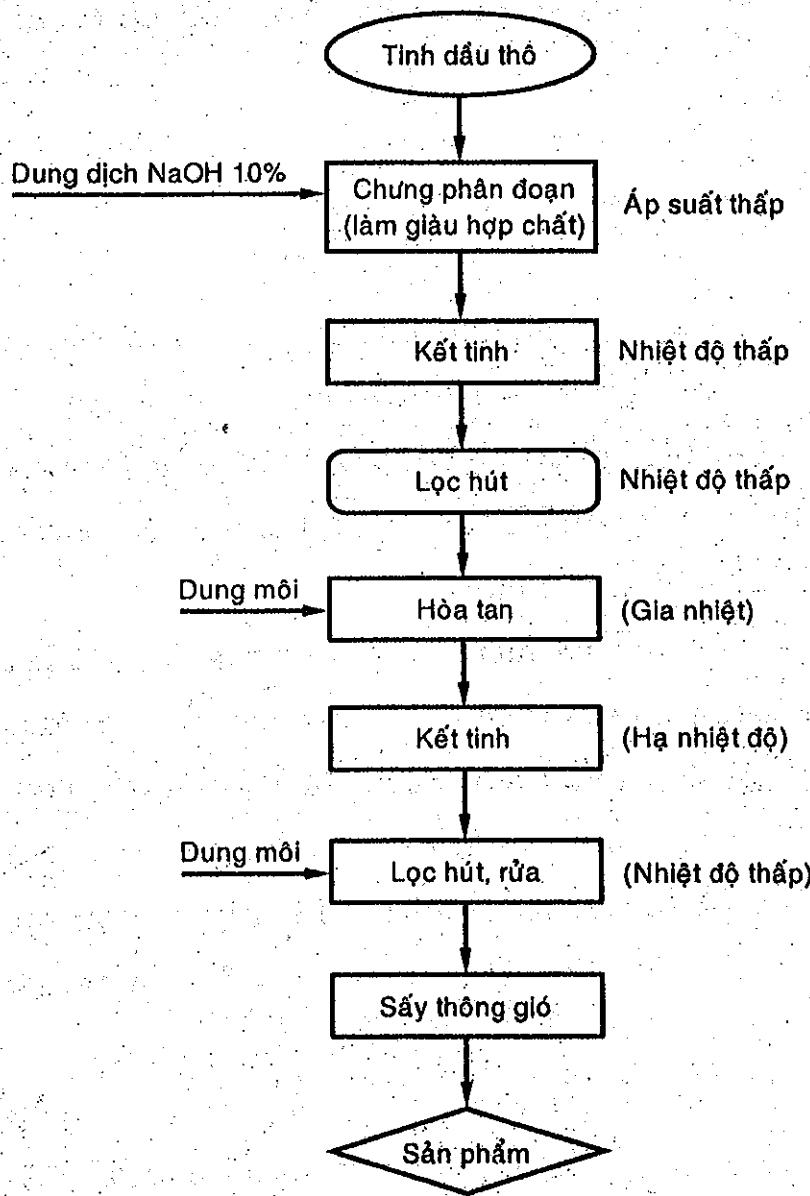
4.3 TÁCH HỢP CHẤT DỄ KẾT TINH Ở NHIỆT ĐỘ THẤP

4.3.1 Nguyên tắc chung

Như tên gọi, phương pháp này chỉ được dùng để tách những cấu tử trong tinh dầu dễ kết tinh ở nhiệt độ thấp.

Nguyên tắc của phương pháp tương đối đơn giản, nếu hợp chất cần tách ra có hàm lượng cao và ở trạng thái tự do thì chỉ cần làm lạnh tinh dầu, kết tinh cấu tử. Sau đó lọc lấy tinh thể, hòa tan lại trong một dung môi thích hợp để tinh chế, kết tinh lại. Nếu hàm lượng của chất cần tách tương đối thấp, trước khi làm lạnh để kết tinh cần phải chưng phân đoạn để làm giàu.

Quy trình tách như sau:



Phương pháp này thường được ứng dụng để tách menthol từ tinh dầu bạc hà, tách anetol từ tinh dầu hồi, tách safrol từ tinh dầu xá xị.

4.3.2 Giới thiệu sơ lược về menthol

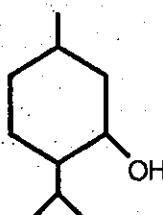
Menthol còn gọi là 3-p-menthanol hay 1-menthol hay hexahydrothymol hay peppermint camphor. Tên khoa học là $(1\alpha, 2\beta, 5\alpha)$ - 5 - methyl - 2 - (1 - methylethyl) - cyclohexanol.

Công thức phân tử: $C_{10}H_{20}O$

Trọng lượng phân tử 156,26

Thành phần nguyên tố: C: 76,86%; H: 12,90%; O: 10,24%.

Công thức cấu tạo của menthol được viết như sau:



Menthol ở dạng tinh thể không màu hình sáu cạnh, có mùi và vị bạc hà. Các chỉ số hóa lý của menthol: tỷ trọng 0,890; điểm nóng chảy $41 \div 43^\circ\text{C}$; nhiệt độ sôi 212°C ; chiết suất ở 25°C là 1,458.

Menthol tan ít trong nước, tan tốt trong cồn, cloroform, ether, ether dầu hỏa, acid acetic băng.

Khi tiếp xúc với da menthol gây cảm giác mát lạnh và tê cục bộ do hiện tượng bay hơi, chính vì vậy menthol thường được dùng để xoa vào nơi đau nhức hay ngứa. Menthol cũng cho hiện tượng như vậy trên niêm mạc, đôi khi có tác dụng kích thích. Trên niêm mạc họng, do phản xạ, menthol có thể gây những hiện tượng ức chế có thể làm ngừng thở. Một số tai nạn đã xảy ra đối với trẻ em do nhỏ dung dịch 1/100 menthol trong dầu vào mũi.

Menthol được dùng rộng rãi trong công nghiệp kẹo, nước uống, kem đánh răng, dược phẩm. Menthol còn là chất sát trùng, dùng ngoài da ở dạng xông hay đắp nhưng khi dùng liều quá cao có thể gây kích ứng.

Ngoài ra, menthol còn là nguồn nguyên liệu để điều chế ester boric, ester valerianic, ester etylglycolic, ester salicylic...

4.3.3 Sơ lược về anethole

Anethole là thành phần chủ yếu của tinh dầu hồi, tinh dầu dương hồi hương và tinh dầu tiểu hồi. Anethole còn được gọi là anise camphor.

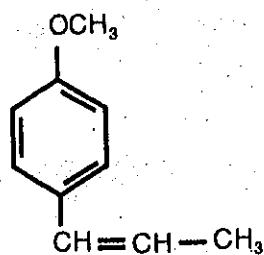
Tên khoa học là 1-methoxy - 4-(1-propenyl) benzene.

Công thức phân tử $C_{10}H_{12}O$

Trọng lượng phân tử trung bình 148,20

Thành phần nguyên tố: C: 81,04%; H: 8,16%; O: 10,80%.

Công thức cấu tạo của anethole được viết dưới dạng:



Anethole ở dạng tinh thể hình phiến, không màu, có các chỉ số hóa lý như sau: nhiệt độ nóng chảy $20 \div 21^\circ C$; nhiệt độ sôi $232 \div 234^\circ C$; tỷ trọng ở $25^\circ C$ khoảng từ $0,984 \div 0,986$; không có tác dụng với ánh sáng phân cực.

Anethole hầu như không tan trong nước, tan tốt trong cồn. Trong tinh dầu thiên nhiên anethole thường ở dạng trans, dạng cis thường hiếm gặp. Anethole dạng cis độc gấp $10 \div 14$ lần dạng trans.

Anethole là một chất thơm thông dụng và quý. Khi sử dụng với liều nhỏ, anethole có tác dụng kích thích sự tiêu hóa, nhưng khi dùng với liều cao thì lại gây độc đối với hệ thần kinh trung ương.

Anethole được sử dụng trong quá trình điều chế rượu mùi, rượu khai vị, nguyên liệu để điều chế aldehyd anisic có mùi sơn tra, bán tổng hợp tạo các chất gây động dục.

4.3.4 Giới thiệu về safrol

Safrol là cấu tử có trong nhiều loại tinh dầu, đặc biệt trong tinh dầu xá xị với hàm lượng 75%.

Tên khoa học là 5-(2-propenyl)-1,3-benzodioxole hay 4-allyl-1,2-methylenedolybenzene.

Công thức nguyên tử: $C_{10}H_{10}O_2$

Khối lượng phân tử 162,18.

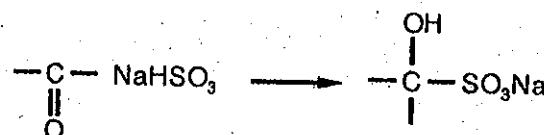
Safrole không màu hay có màu ánh vàng, mùi xá xị, $d^{20} = 1,096$; nhiệt độ nóng chảy ~ 11°C; nhiệt độ sôi 232 ÷ 234°C; $n_{D}^{20} = 1,5383$; không tan trong nước, rất tan trong ethanol.

Safrole được dùng làm nguyên liệu chính để tổng hợp heliotropine. Một số báo cáo cho rằng, safrole là một trong những cấu tử tinh dầu gây ung thư.

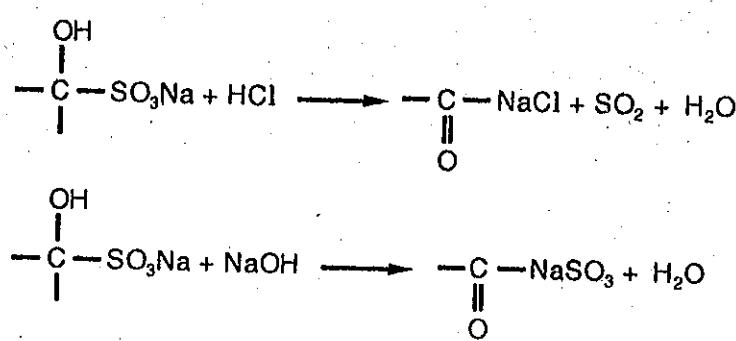
4.4 TÁCH HỢP CHẤT ALDEHYD VÀ CETON

4.4.1 Nguyên tắc chung

Phương pháp này dựa vào nguyên tắc các hợp chất aldehyde và ceton cho phản ứng cộng hợp với natri bisulfit tạo sản phẩm cộng hợp dễ kết tinh ở nhiệt độ thường.



Sản phẩm cộng hợp là những chất rắn không tan trong nước ở pH trung tính, nhưng bị thủy phân trở lại dạng ban đầu trong acid loãng hay bazơ loãng.



4.4.2 Tách citral từ tinh dầu sả chanh

1- Giới thiệu sơ lược về citral

Citral là thành phần thơm trong tinh dầu sả java, sả chanh, trong tinh dầu màng tang, tinh dầu bạch đàn chanh và nhiều tinh dầu khác như tinh dầu gừng, tinh dầu cam quýt...

Trong những tinh dầu đó, citral ở dưới hai dạng đồng phân là citral a và citral b. Thường thì dạng citral a chiếm chủ yếu.

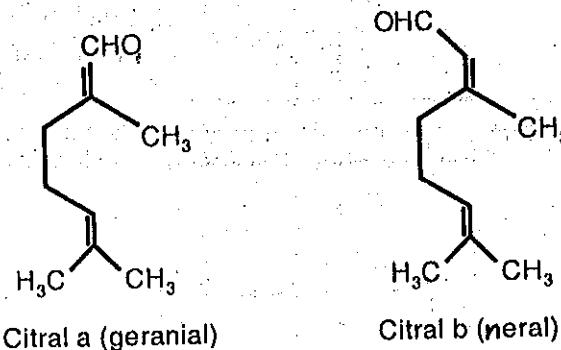
Citral có tên khoa học là 3,7-dimethyl-2,6-octadienal

Công thức phân tử $C_{10}H_{16}O$

Trọng lượng phân tử 152,23

Thành phần nguyên tố như sau: C: 78,89%; H: 10,59%; O: 10,51%.

Công thức cấu của citral:



Citral là một chất lỏng sánh như dầu, màu hơi vàng nhạt, mùi chanh rất thơm, ở áp suất thường sôi ở 228 – 229°C; tỷ trọng ở 22°C là 0,8844.

Citral chiết từ các nguồn tinh dầu khác nhau hơi khác biệt về các tỷ số hóa lý, chẳng hạn citral trong tinh dầu sả chanh sôi ở 110 – 111°C (12mm Hg); tỷ trọng ở 15°C là 0,893; còn citral trong tinh dầu chanh sôi ở 92 – 93°C (5mm Hg); tỷ trọng ở 15°C là 0,8926.

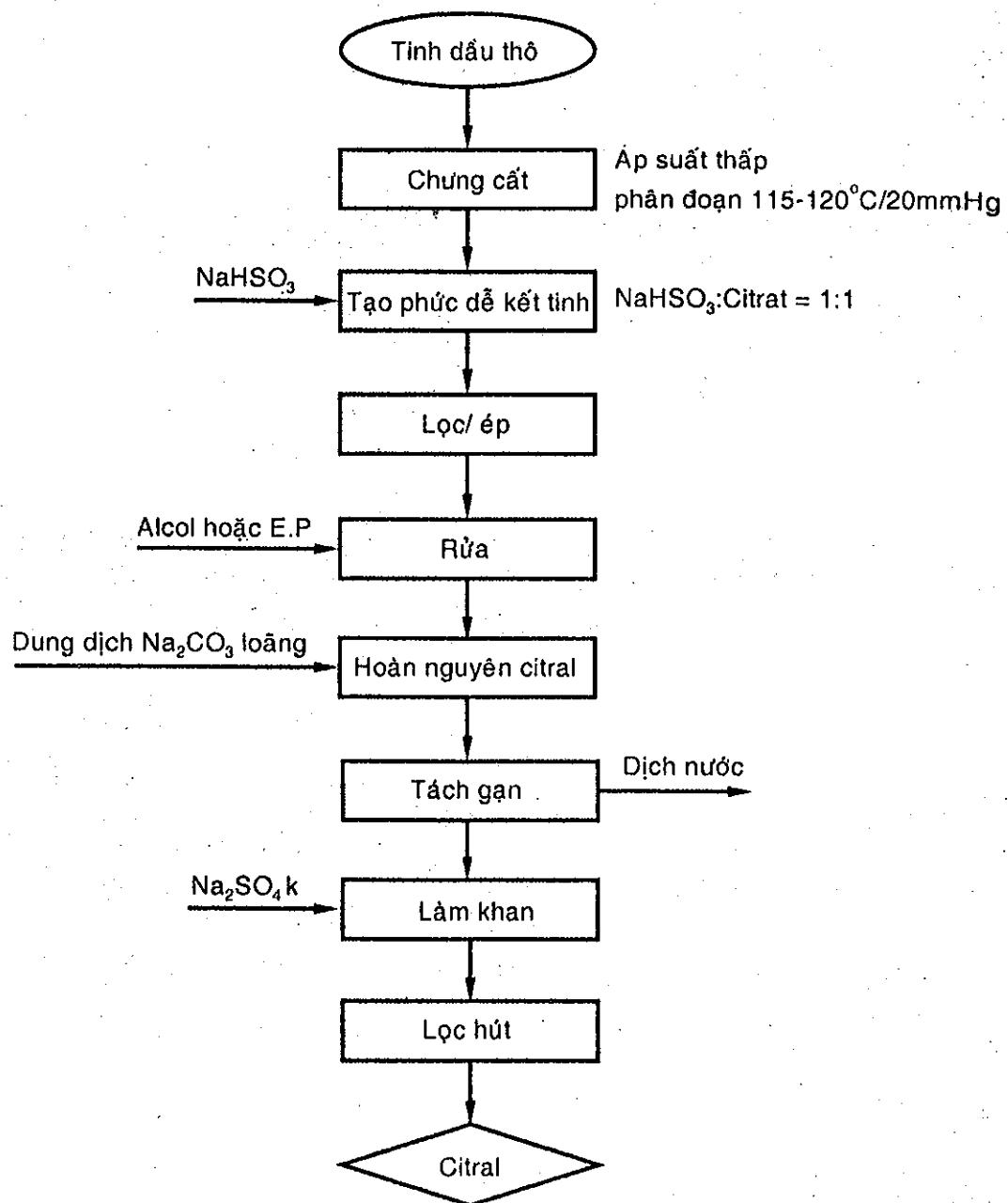
Citral được sử dụng để tăng cường hương chanh nhưng mùi của nó không dịu bằng chanh, công dụng chính của nó là làm nguyên liệu để tổng hợp ionon.

4.4.3 Quy trình tách citral từ tinh dầu sả chanh

Tinh dầu sả chanh chứa 70 – 85% citral. Trước hết tinh dầu được chưng cất dưới áp suất thấp, lấy phân đoạn 115 – 120°C ở 20mm Hg, sau đó để citral được tách ra qua dạng trung gian là phức với natri bisulfit dạng tinh thể. Sau đó rửa tinh thể bằng cồn hay ether, hoàn nguyên citral bằng cách xử lý với Na₂CO₃.

Người ta cũng có thể điều chế citral bằng cách oxy hóa geraniol bằng hỗn hợp cromic, hiệu suất của phương pháp này đạt khoảng $30 \div 40\%$.

Quy trình tách như sau:



TỔNG HỢP VÀ BÁN TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT CÓ HƯƠNG TÍNH

5.1 HỢP CHẤT DẠNG ESTER

5.1.1 Giới thiệu một số ester có hương tính

Ester thường là những hợp chất thơm có mùi quả thiên nhiên, được sử dụng phổ biến do giá rẻ và dễ điều chế.

1. Một số ester có mùi quả và rượu

- Ethyl acetate [1]; ethyl formiate [2]: mùi rượu Rhum
- Ethyl oenantate [3]; ethyl pelargonate (ethyl nonanoate) [4]: mùi cognac
- Isoamyl acetate [5]: mùi lê (chuối)
- Isoamyl butyrate [6]: mùi dứa
- Ethyl butyrate [7]: mùi mơ
- Ethyl isovalerate [8]: mùi khóm
- Isoamyl valerate [9]: mùi táo, bôm
- Isoamyl isovalerate [10]: mùi táo, bôm.

Các ester trên đều là chất lỏng, tỷ trọng $0,86\pm0,88$, không tan trong nước, có nhiệt độ sôi cao, thường được sử dụng trong công nghệ rượu, bánh kẹo, nước giải khát...

2. Một số ester của acid benzoic

- Methyl benzoate [11] (tinh dầu niobe), E = 199°
- Ethyl benzoate [12] (tinh dầu niobe), E = 209°

Hai ester trên thường dùng trong những sản phẩm dược phẩm để che mùi thuốc.

3. Một số ester của acid acetic và rượu terpen

- Linalyl acetate [13]: mùi cam ngọt
- Geranyl acetate [14]: mùi cam ngọt, nhưng thơm hơn so với [13]

- Terpinyl acetate [15]: mùi cam ngọt, nhưng kém thơm hơn so với [13].

Hai ester dầu thường dùng phối trong các hợp hương cao cấp, ester thứ ba thường dùng trong công nghệ xà phòng hay trong các hương phẩm rẻ tiền.

4- Một số ester của rượu thơm

- Benzyl acetate [16]: mùi hoa lài
- Phenyl ethyl acetate [17]: mùi mật và mơ
- Cinnamyl acetate [18]: mùi hoa dạ hương.

Tất cả các ester trên đều có phân tử lớn, nhiệt độ sôi cao trên 200°C, tỷ trọng lớn hơn 1, có mùi rất dễ chịu. [16] được dùng nhiều trong các hợp chất thơm có mùi hoa lài, hoa đồng thảo, hoa thủy tiên, có thể làm dung môi trong sơn dầu.

Từ [17] có thể điều chế một số este khác có mùi đào, dứa, cam hồng, dùng trong xà phòng thơm cao cấp.

Ester [18] dùng trong các tổ hợp hương có mùi thơm của hoa, chất ổn định trong hương linh lan và lài.

5- Một số ester của acid salicylic

- Methyl salicylate [19]: mùi xá xị
- Ethyl salicylate [20]: mùi xá xị
- Isoamyl salicylate [21]: mùi phong lan
- Benzyl salicylate [22]: mùi phong lan.

Tất cả các ester này đều ở dạng lỏng, có nhiệt độ sôi cao hơn 200°C và tỉ trọng 1.

Ester [19] có mùi thơm nhẹ, thường dùng trong các loại nước hoa, chypre và trong y học.

Ester [20] có mùi giống [19] thường có thể dùng thay thế trong các hợp hương.

Ester [19] không dùng được trong thực phẩm, nhưng ester [20] dùng trong hương xá xị.

Ester [21], [22] có mùi thơm hoa lan, dùng trong các hợp hương của xà phòng.

6- Một số ester của acid anthranilic

Methyl anthranilate [23]: mùi ngọt đặc trưng của cam ngọt, lài, nguyệt hương, y lan, $t_s = 127^\circ/11mmHg$.

Ethyl anthranilate [24] và một số dẫn xuất ester khác cũng có mùi đặc trưng, ngọt của các loài hoa và thường dùng làm chất định hương dạng lỏng trong các hợp hương mùi hoa, có tính chất chống nắng.

7- Một số ester của acid cinnamic

- Methyl cinnamate [25]: mùi trầm, $t_s = 263^\circ C$

- Ethyl cinnamate [26]: mùi trầm, $t_s = 271^\circ C$

8- Một số ester khác

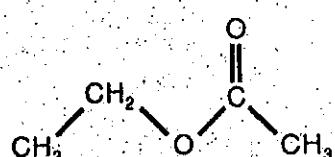
- Phenyl ethyl acetate [27]: mùi hồng, $t_s = 273^\circ C$

- Phenyl isobutyl acetate [28]: mùi mật, $t_s = 247^\circ C$

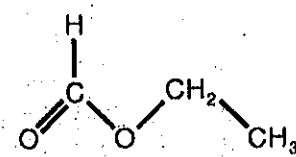
- Octin carbonat methyl [29]: mùi hoa tím, $t_s = 122^\circ C$

(ở $p = 19mmHg$).

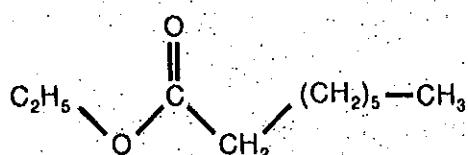
Công thức hóa học của các ester mang hương trên:



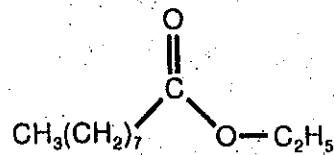
[1] Ethyl acetate ($C_4H_8O_2$)



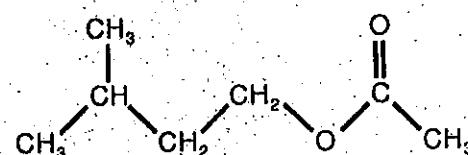
[2] Ethyl formate ($C_3H_6O_2$)



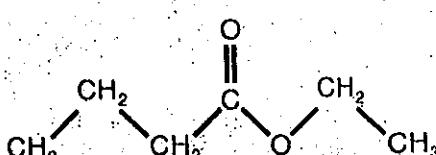
[3] Ethyl pelargonate ($C_9H_{18}O_2$)



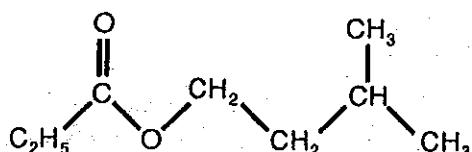
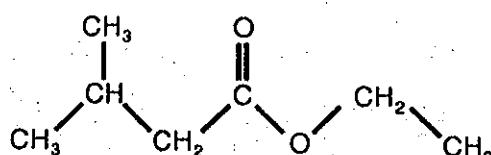
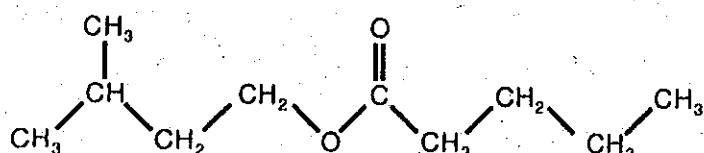
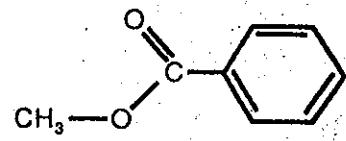
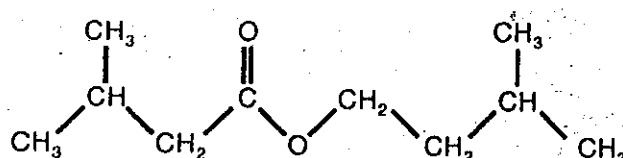
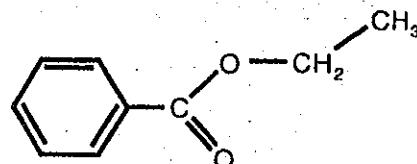
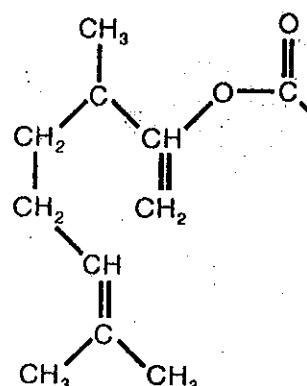
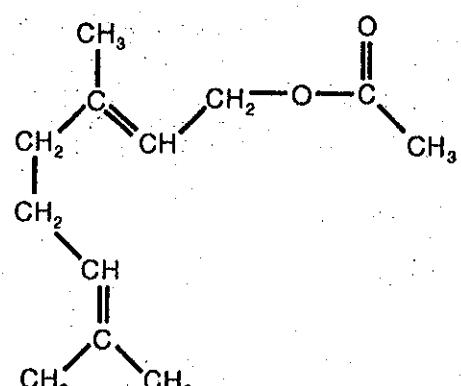
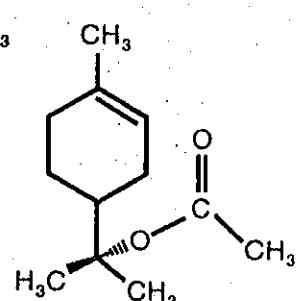
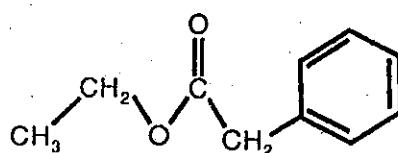
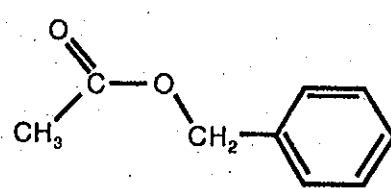
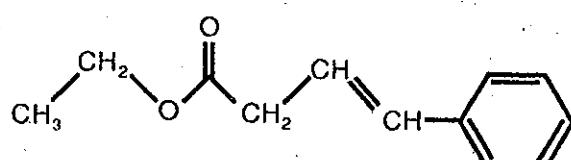
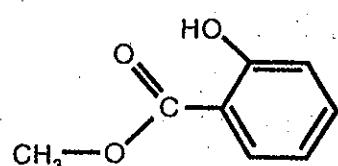
[4] Ethyl nonanoate ($C_{11}H_{22}O_2$)

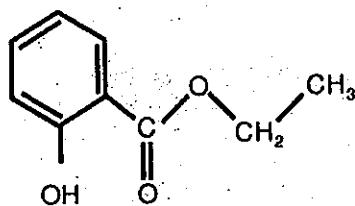
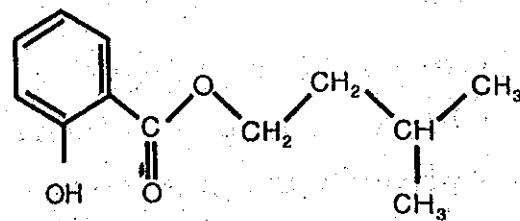
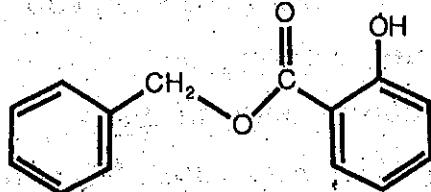
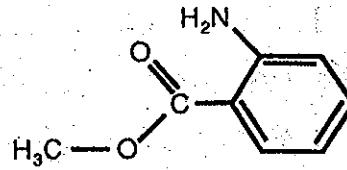
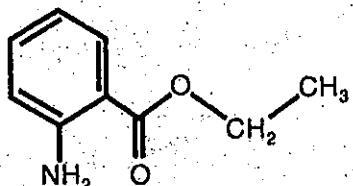
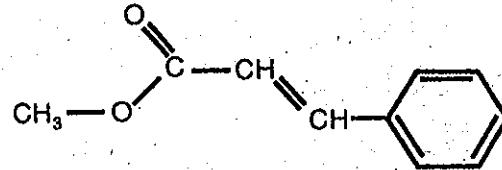
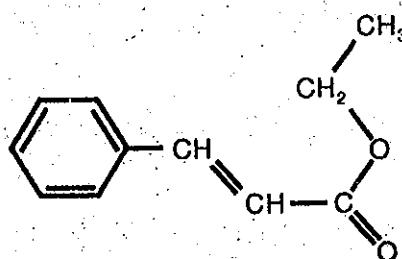
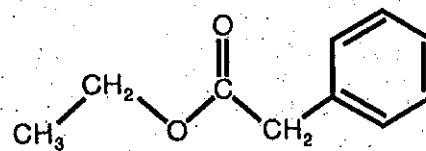
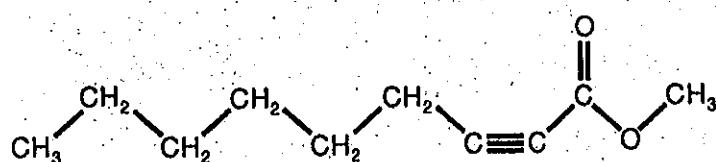
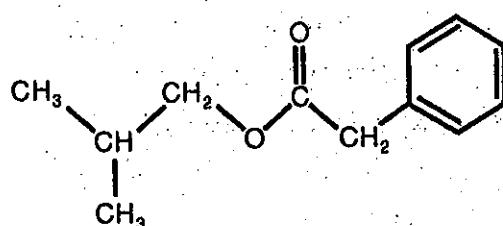


[5] Isoamyl acetate ($C_7H_{14}O_2$)



[6] Ethyl butyrate ($C_9H_{18}O_2$)

[7] Isoamyl butyrate ($C_8H_{12}O_2$)[8] Ethyl isovalerate ($C_7H_{14}O_2$)[9] Isoamyl valerate ($C_{10}H_{20}O_2$)[11] Methyl benzoate ($C_8H_8O_2$)[10] Isoamyl isovalerate ($C_{10}H_{20}O_2$)[12] Methyl benzoate ($C_9H_{11}O_2$)[13] Linalyl acetate ($C_{12}H_{20}O_2$)[14] Geranyl acetate ($C_{12}H_{20}O_2$)[15] Terpinyl acetate ($C_{12}H_{20}O_2$)[17] Phenyl ethyl acetate ($C_9H_{10}O_2$)[16] Benzyl acetate ($C_9H_{10}O_2$)[18] Cinnamyl acetate ($C_{11}H_{22}O_2$)[19] Methyl salicylate ($C_8H_8O_3$)

[20] Ethyl salicylate ($C_9H_{10}O_3$)[21] Isoamyl salicylate ($C_{12}H_{16}O_3$)[22] Benzyl salicylate ($C_{14}H_{12}O_3$)[23] Methyl anthranilate ($C_8H_{10}NO_2$)[24] Ethyl anthranilate ($C_9H_{10}NO_2$)[25] Methyl cinnamate ($C_{10}H_{10}O_2$)[26] Ethyl cinnamate ($C_{11}H_{22}O_2$)[27] Phenyl ethyl acetate ($C_{10}H_{12}O_2$)[28] Octin carbonat methyl ($C_{18}H_{16}O_2$)[29] Phenyl isobutyl acetate ($C_{10}H_{16}O_2$)

5.1.2 Phương pháp điều chế

Ester có thể được điều chế từ phản ứng của rượu với

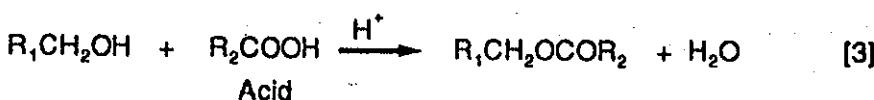
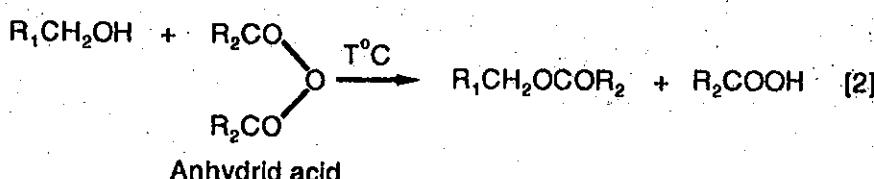
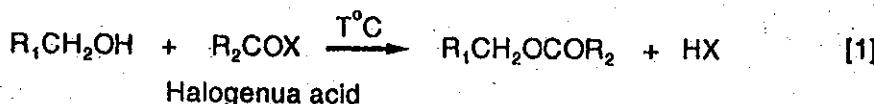
- Chloroanhydrid acid tương ứng [1]
- Anhydrid acid tương ứng [2]
- Acid tương ứng với sự có mặt của xúc tác acid vô cơ [3].

Trong đó các phương pháp [1] và [2] cho hiệu suất cao, nhưng nguyên liệu đắt hoặc không thông dụng. Phương pháp [3] cho hiệu suất thấp hơn nhưng rẻ, dễ tìm nên thường được sử dụng.

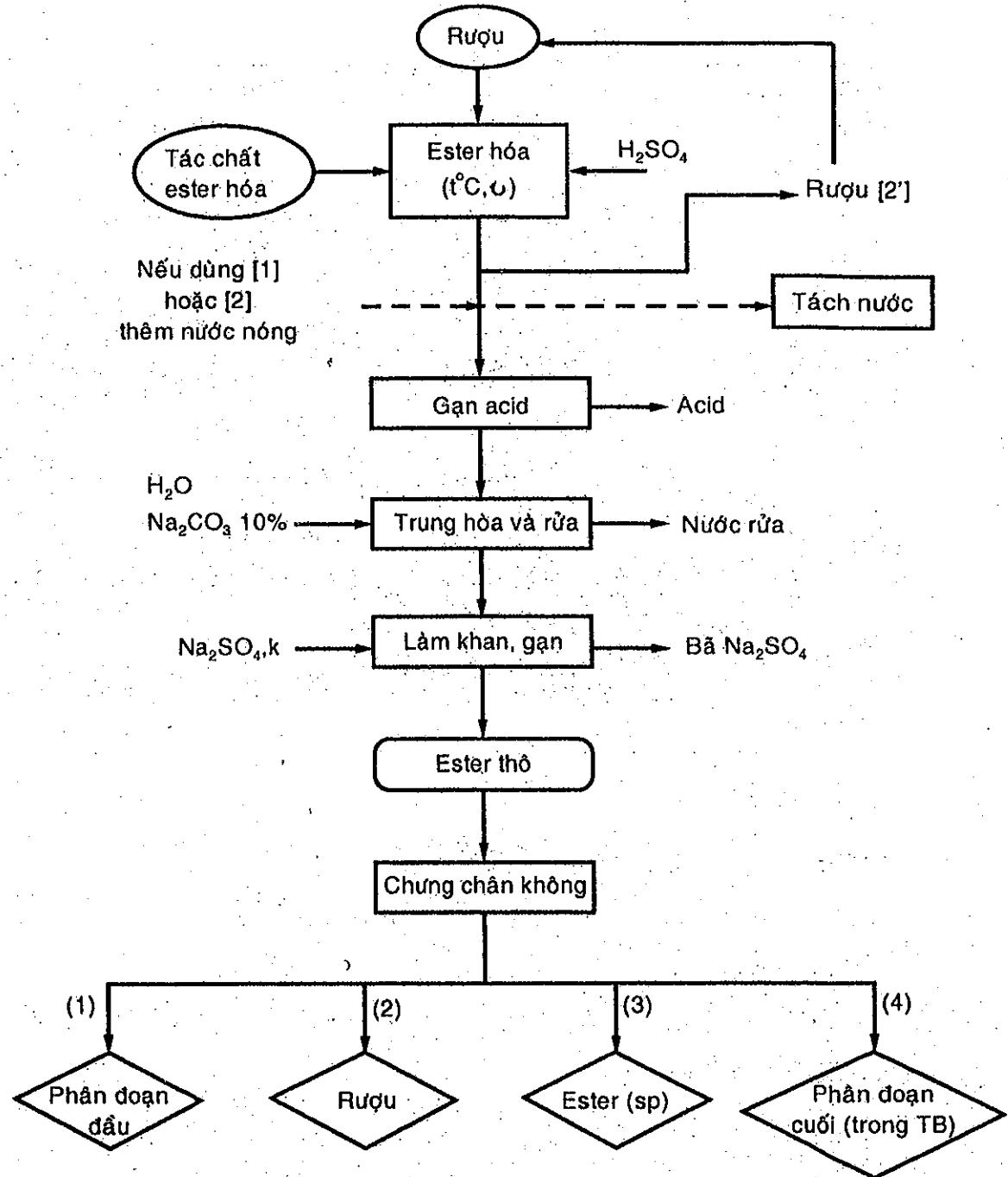
Lưu ý khi thực hiện phản ứng tổng hợp ester bằng phương pháp [3]

- Xúc tác acid là H_2SO_4 đậm đặc.
- Ở $120^{\circ}C$, H_2SO_4 đậm đặc có thể kết hợp với 40% H_2O tính theo trọng lượng.
- Nếu có kết hợp loại nước thì lượng H_2SO_4 đậm đặc chỉ cần dùng khoảng 2-3% so với tổng lượng rượu.
- Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp thì lượng H_2SO_4 đậm đặc được sử dụng nhiều hơn.
- Tốc độ phản ứng ester hóa giảm khi bậc carbon tăng, phản ứng ester hóa phenol xảy ra rất chậm.
- Tốc độ phản ứng giảm khi khối lượng phân tử tác chất tăng.
- Nên loại nước để tăng tốc độ phản ứng, có thể dùngtoluen hay benzen để tạo hỗn hợp đẳng phítoluen - nước hay benzen - nước để loại nước ra khỏi hỗn hợp phản ứng. Nếu rượu tạo hỗn hợp đẳng phí với nước thì nên sử dụng dư để nâng cao hiệu suất phản ứng.

1- Phương trình phản ứng



2- Sơ đồ điều chế chung



Lưu ý:

- Các phân đoạn (1), (2), (3) và (4) tiến hành tùy thuộc vào nhiệt độ sôi của từng sản phẩm
 - Nếu dùng tác chất acid, không sử dụng đường -----
 - Nếu loại rượu trước (2'), thì trong các phân đoạn sau chưng cất không có (2).

5.1.3 Điều chế một số ester

1- Điều chế một số ester mùi quả

a- *Isoamyl acetate*: mùi lê, chuối, $t_s^o = 124^\circ\text{C}$

Điều kiện:

- Tỷ lệ tác chất: 1mol ROH: 1,3mol RCOOH
- Xúc tác: H_2SO_4 đậm đặc: 1,5% lượng ROH
- Nhiệt độ phản ứng: 100 °C

b- *Isoamylbutyrate*: mùi dứa, $t_s^o = 178^\circ\text{C}$

Điều kiện:

- Tỷ lệ tác chất: 1,1mol ROH: 1mol RCOOH
- Xúc tác: H_2SO_4 đậm đặc: 8÷9% lượng ROH

Thường dùng dư rượu isoamylic để tránh nhiệt độ lên cao làm hạn chế phản ứng.

Acid hữu cơ rất dễ bị hao hụt do dễ hòa tan và dễ bay hơi.

c- *Isoamylvalerate*: mùi táo, $t_s^o = 204^\circ\text{C}$

Điều kiện:

- Tỷ lệ tác chất: 1mol ROH: 1mol RCOOH
- Xúc tác: H_2SO_4 đậm đặc: 8÷9% lượng ROH
- Thời gian phản ứng: 5÷10 giờ

Do acid valeric không tan trong nước nên ít bị hao hụt trong quá trình phản ứng.

2- Điều chế một số ester của acid acetic và rượu terpen

a- *Linalyl acetate*: mùi bergamot (cam ngọt), $t_s^o = 220^\circ\text{C}$

Phản ứng ở nhiệt độ thấp

Tỷ lệ tác chất:

- 1mol linalol: 1,2mol anhydric acetic (rẻ hơn rượu)
- Xúc tác H_3PO_4 : 0,5% theo khối lượng linalol

Nhiệt độ = 40°C. Thời gian phản ứng 24 giờ, sau đó để lắng 24 giờ ở nhiệt độ thường.

Khi tác dụng với acid hoặc anhydrid acid ở nhiệt độ cao, rượu bậc 3 dễ khử nước tạo alken, linalol rất dễ chuyển thành geraniol, làm sản phẩm thu được là một hỗn hợp phức tạp).

Điều kiện phản ứng ở nhiệt độ cao

Tỷ lệ tác chất:

- 1mol linalol: 1,1÷ 1,5 mol anhydric acetic
- Xúc tác Na_2CO_3 : 5% theo khối lượng linalol

Toluene: lượng tương đương linalol (tác dụng tách nước và dung môi cho phản ứng, tránh nhiệt cục bộ)

Thời gian phản ứng: 8 giờ

Nhiệt độ phản ứng: $110 \div 115^\circ\text{C}$

Hiệu suất thường khoảng $50 \div 55\%$.

Dựa trên khả năng tạo hỗn hợp đẳng phí của toluen với acid acetic (nhiệt độ sôi hỗn hợp đẳng phí $104,2^\circ\text{C}$) để loại bỏ acid acetic sinh ra, giúp tăng hiệu suất phản ứng.

Nhận xét chung

- Trong phản ứng điều chế linalyl acetate, hiệu suất phản ứng tăng theo nhiệt độ, do vậy người ta có thể điều chế geranylacetat từ linalol

- Điều chế terpinyl acetate dễ hơn geranyl acetate và linalyl acetate vì terpineol tương đối bền hơn, không bị đồng phân hóa

- Ba ester linalyl acetate, geranyl acetate, terpinyl acetate thường được điều chế từ rượu tương ứng, ở nhiệt độ thấp, để ngăn ngừa phản ứng đồng phân hóa cũng như phản ứng tạo alken, đôi khi còn phải hạn chế các phản ứng này bằng cách dùng thêm toluen để pha loãng.

3- Điều chế các ester của rượu thơm

Đây là phản ứng ester hóa rượu bậc 1 nên có thể dùng acid hữu cơ, anhydrid acid hoặc halogenua acid tương ứng. Tốc độ phản ứng lớn, trong quá trình phản ứng không xảy ra hiện tượng đồng phân hóa hoặc thủy phân hóa.

- Nếu tác nhân ester hóa là acid hữu cơ, sử dụng dư acid gây ra những phản ứng phụ không có lợi.
- Khi dùng tác nhân ester hóa là anhydrid acid, phản ứng xảy ra nhanh, không có phản ứng phụ.
- Tác nhân ester hóa là halogenua acid: phản ứng xảy ra dễ dàng, cho hiệu suất cao, và không có phản ứng phụ.

a- Benzyl acetate

Phản ứng ở nhiệt độ thường

Tỷ lệ tác chất:

- 1mol benzyl alcol: 1,5mol acid acetic
- Xúc tác H_2SO_4 đậm đặc: 35÷50% theo khối lượng rượu

Thời gian phản ứng: 2 giờ, thời gian lắng: 8 giờ

Hiệu suất phản ứng: 85÷93%

Phản ứng ở nhiệt độ cao

[1] Dùng acid acetic

- 1mol benzyl alcol: 1,3mol acid acetic
- Xúc tác H_2SO_4 đậm đặc
- Sử dụng dung môi benzen, 70%/benzyl alcol.

[2] Dùng anhydrid acetic

- 1mol benzyl alcol: 1mol anhydrid acetic
- CH_3CO_2Na : 3% tính theo benzyl alcol
- Gia nhiệt đến 100° , giữ trong 1 giờ, sau đó giữ ở $130^\circ \div 3$ giờ
- Hiệu suất phản ứng khoảng 90% tính theo benzylalcol.

[3] Dùng chloracetic acid

- 1mol benzyl alcol: 1mol cloracetic
- Xúc tác pyridin: 0,75mol
- Nhiệt độ phản ứng: $110^\circ C$
- Thời gian phản ứng: 3 giờ
- Hiệu suất phản ứng khoảng 90%

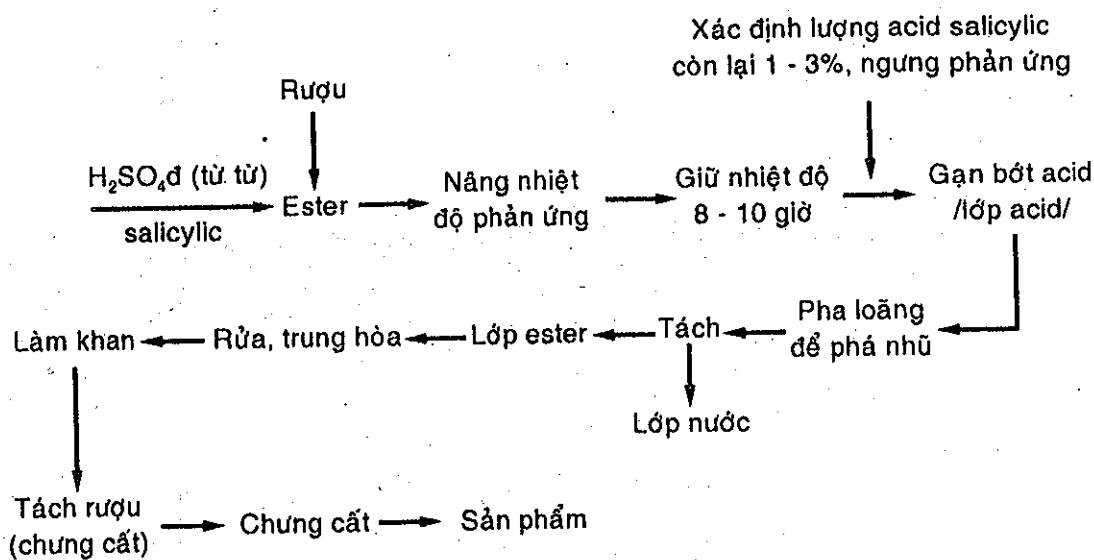
b- Phenyl ethyl acetate và cinnamyl acetate

Phenyl ethyl acetate và cinnamyl acetate trên chủ yếu được điều chế bằng phương pháp tác dụng giữa rượu và anhydrid acetic. Quá trình tiến hành tương tự các phương pháp tổng hợp ester nếu trên với dung môi là toluen, hiệu suất phản ứng khoảng 93÷95%.

4. Điều chế các este của acid salicylic

a- Kỹ thuật điều chế chung cho methylsalicylate và ethylsalicylate

Để điều chế các este này người ta thường dùng dư rượu so với lượng acid hữu cơ (từ 2 ÷ 7 lần so với lý thuyết, do alcol còn đóng vai trò dung môi hòa tan acid khó tan).

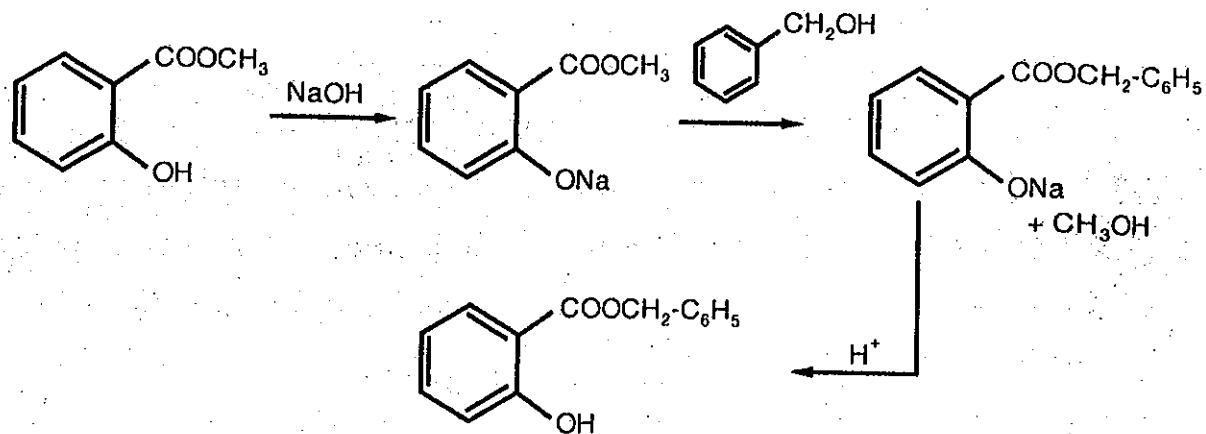


Không nên dùng quá nhiều xúc tác H_2SO_4 do nếu dung dịch phản ứng không được khuấy đều thì dễ sinh ra phản ứng phụ sulfon hóa acid salicylic:

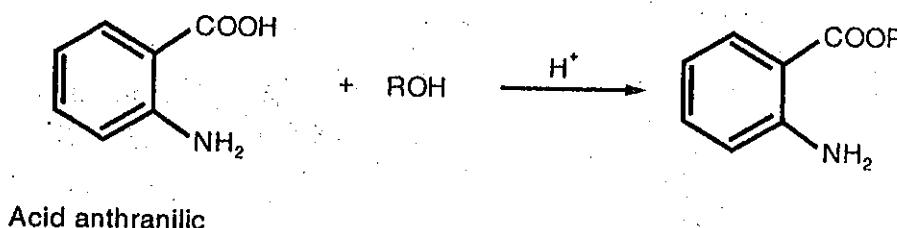


b- Điều chế benzyl salicylate

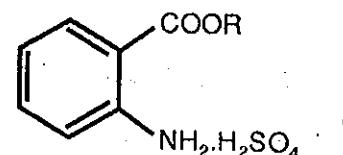
Benzyl salicylate được điều chế gián tiếp qua dạng phenolate của methylsalicylate.



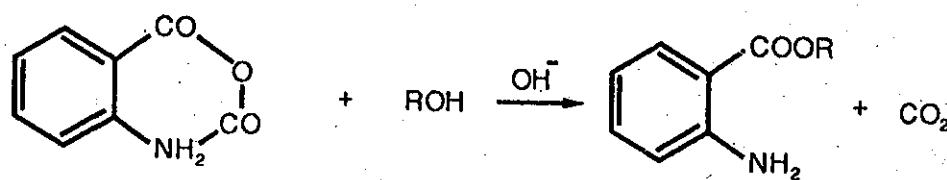
5- Điều chế các ester anthranilate (các ester C₁₀ có mùi hương rất khó phai và có tính chất chống nắng)



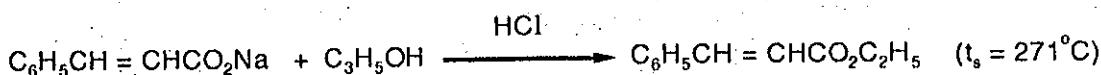
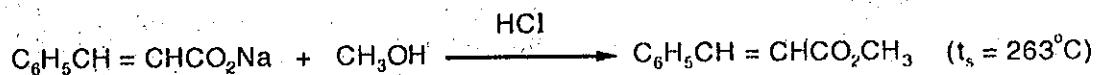
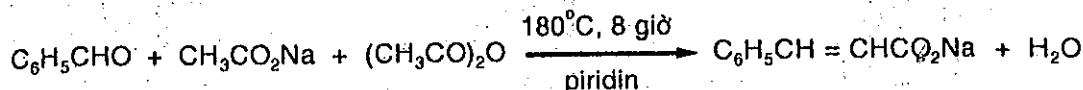
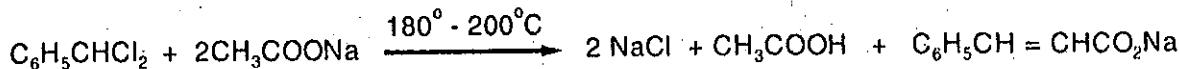
Theo lý thuyết, ester anthranilate được tổng hợp từ phản ứng giữa acid anthranilic và alcol tương ứng với xúc tác acid, tuy nhiên acid anthranilic (H₂N – C₆H₄ – COOH) có chứa nhóm – NH₂ dễ phản ứng với acid tạo tủa làm cản trở phản ứng và gây khó khăn cho việc tách sản phẩm chính. Trong thực tế, người ta tổng hợp ester anthranilate bằng cách cho anhydric isatoic, dẫn xuất của acid salicylic, tác dụng với alcol tương ứng, có mặt xúc tác kiềm, phản ứng xảy ra nhanh và hiệu suất cao.



Phương trình phản ứng tổng hợp ester anthranilate từ anhydrid isatoic



Anhydrid isatoic

6- Điều chế các ester cinnamic: methyl cinnamat, ethylcinnamat**a- Từ aldehyd benzoic****b- Từ benzyliden clorua**

sau đó tiến hành ester hóa tương tự trên.

c- Từ benzyliden aceton

sau đó tiến hành quá trình ester hóa.

5.2 HỢP CHẤT DẠNG ALDEHYD

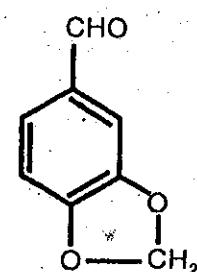
5.2.1 Giới thiệu một số aldehyd có hương tính

1- Aldehyd mạch thẳng

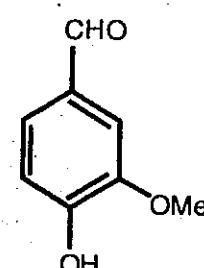
- Aldehyd nonylic $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$: mùi hồng dễ chịu
- Aldehyd decylic $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$: mùi hồng dễ chịu
- Aldehyd undecylic $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$: mùi hồng dễ chịu
- Aldehyd lauric $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$: mùi hoa đồng thảo.

2- Aldehyd có vòng thơm

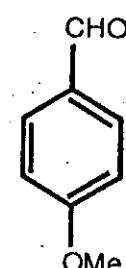
- Aldehyd benzoic $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$: mùi hạnh nhân
- Aldehyd cinnamic $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$: mùi vani
- Heliotropin: mùi vani, dùng trong mỹ phẩm



Heliotropin



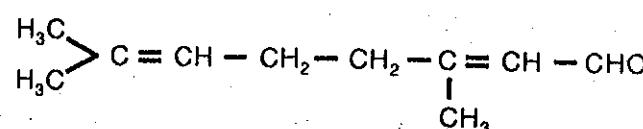
Vani (dùng trong thực phẩm)



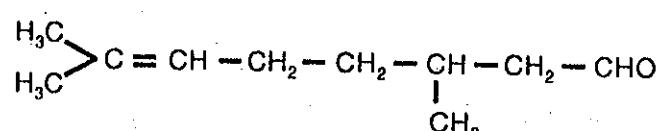
Obepin (mùi hoa sơn trà, hoa tường vi)

3- Aldehyd thuộc dây terpen

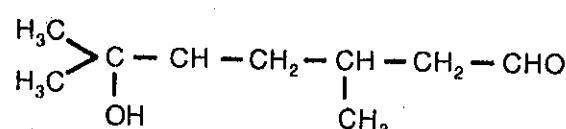
- Citral: mùi sả nhẹ



- Citronelal: mùi sả sօc

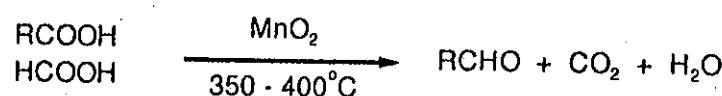


- Hydroxycitronelal: có mùi hương thích hợp cho nam giới



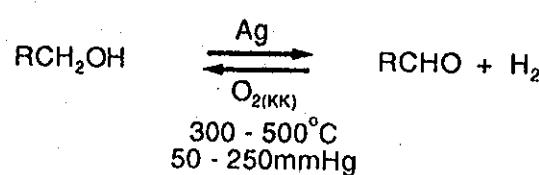
5.2.2 Phương pháp điều chế chung

1- Phân hủy acid

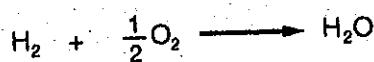


HCOOH là một acid mạnh, oxy hóa và khử cũng rất tốt (luồng tính), phương pháp này chỉ phù hợp cho RCOOH có dây thẳng.

2- Khử H của rượu



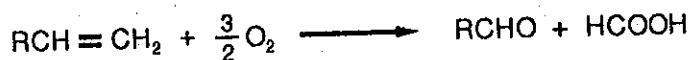
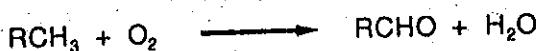
Để tăng cường phản ứng theo chiều thuận, sử dụng H_2 để loại O_2 dư:



Vì phản ứng xảy ra ở nhiệt độ cao nên rượu rất dễ mất nước cho hydrocacbon.

Ag xúc tác thường ở dạng lưới (không nên sử dụng ở dạng bột do dễ bị oxy hóa tạo Ag_2O).

3- Oxy hóa



Tác chất oxy hóa được dùng có thể là hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ có chứa oxy, oxy nguyên chất hoặc oxy trong không khí với sự hiện diện của chất xúc tác: $KMnO_4$ (môi trường acid, trung tính, kiềm), MnO_2 , $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$, HNO_3 , nitrobenzen ...

Ngoài ra còn một số phương pháp khác.

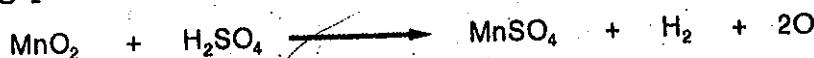
5.2.3 Một số ví dụ về điều chế các chất thơm aldehyd

Ví dụ 5.1 Điều chế benzaldehyd từtoluen (thực hiện trong phòng thí nghiệm).

Điều kiện:

- Tỷ lệ: 1mol toluen: 3mol H_2SO_4
- $AgNO_3$: 0,1% tính theo lượng H_2SO_4
- MnO_2 : 0,25mol (cho vào từ từ)
- Nhiệt độ phản ứng: 20°C

Trong phản ứng MnO_2 sẽ tác dụng với H_2SO_4 cho:



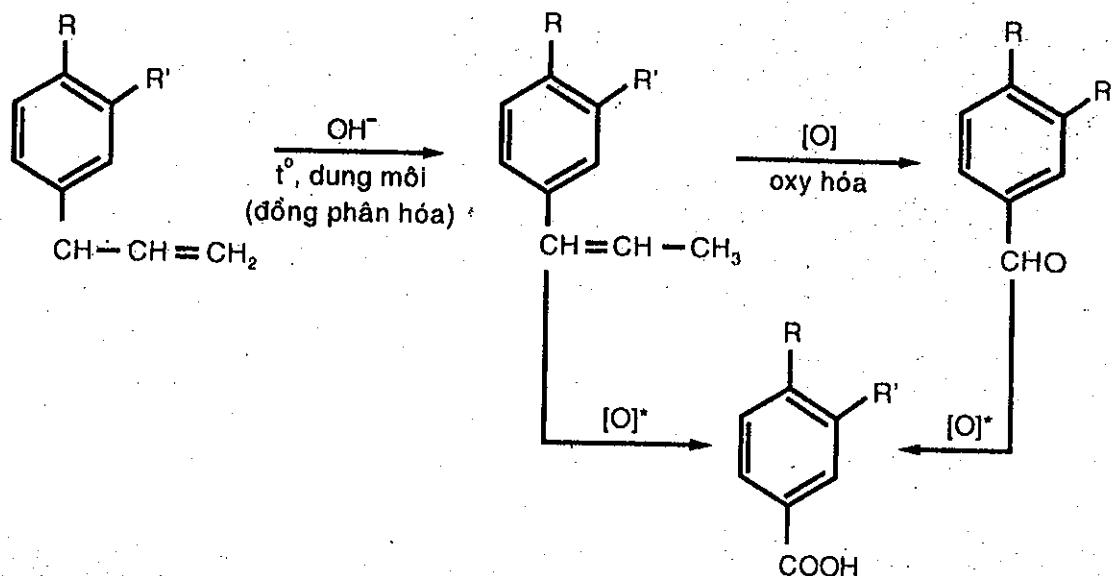
Oxy sinh ra oxy hóa nhóm $-CH_3$ của toluen

- Hiệu suất phản ứng khoảng 50÷60%

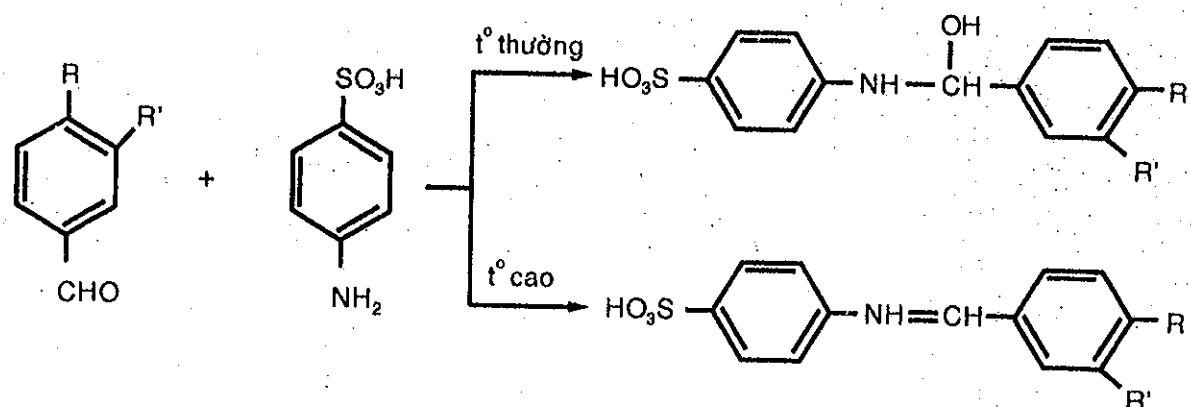
- Trong thực tế sản phẩm thường là hỗn hợp toluen và benzaldehyd nên phải dùng natri bisulfite để tách sản phẩm.

Ví dụ 5.2 Oxy hóa allylbenzen để điều chế một số aldehyd có giá trị hương phẩm cao.

Nguyên tắc chung

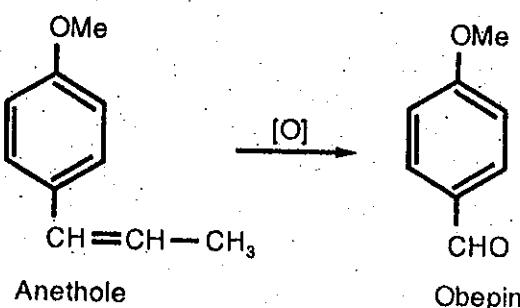


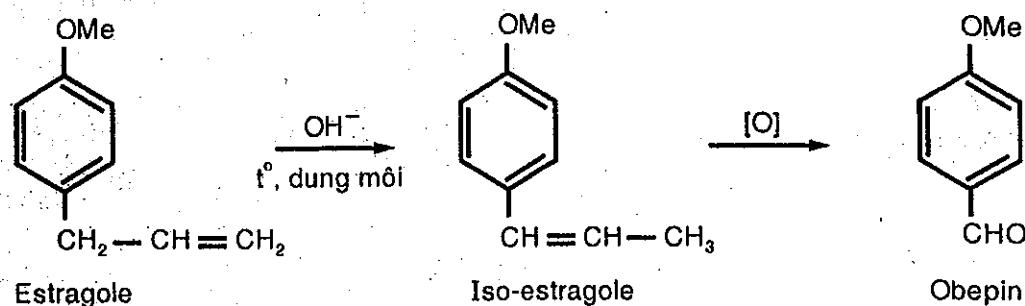
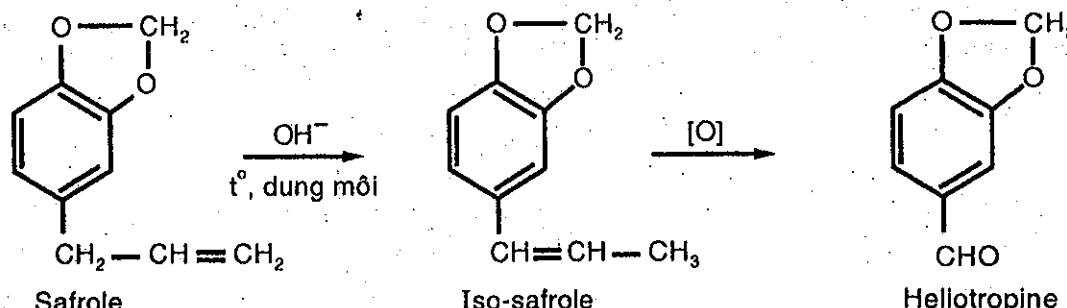
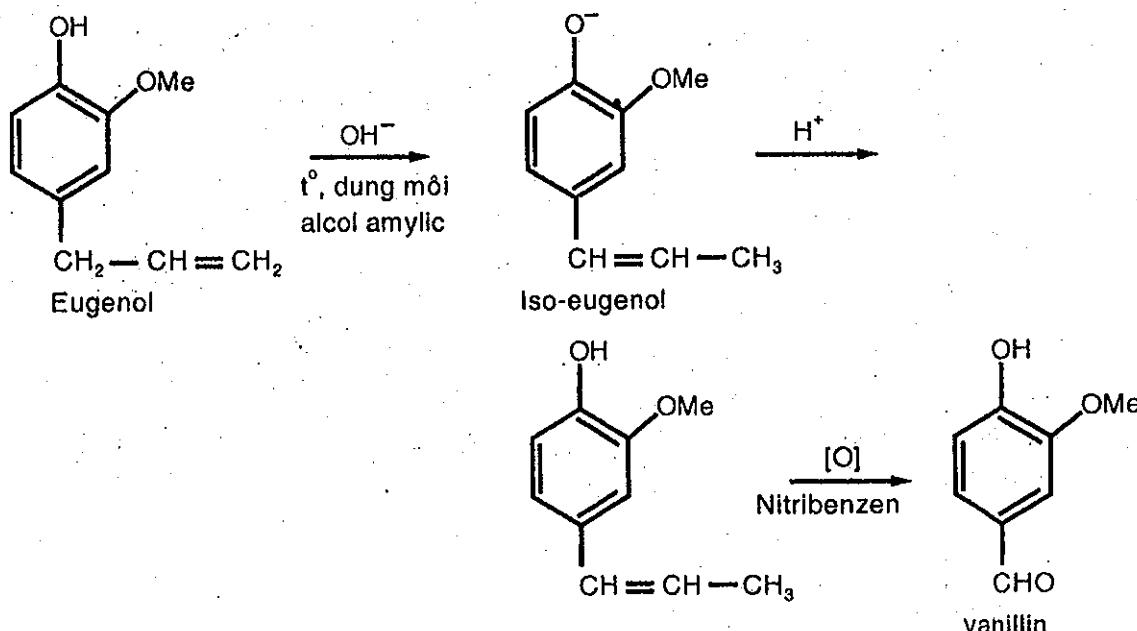
Hạn chế phản ứng phụ tạo thành acid bằng cách cho sản phẩm aldehyd kết hợp với acid sulfanilic:



Sau đó thu hồi aldehyd bằng cách thủy phân các sản phẩm trung gian trên.

Điều chế obepin từ anethole

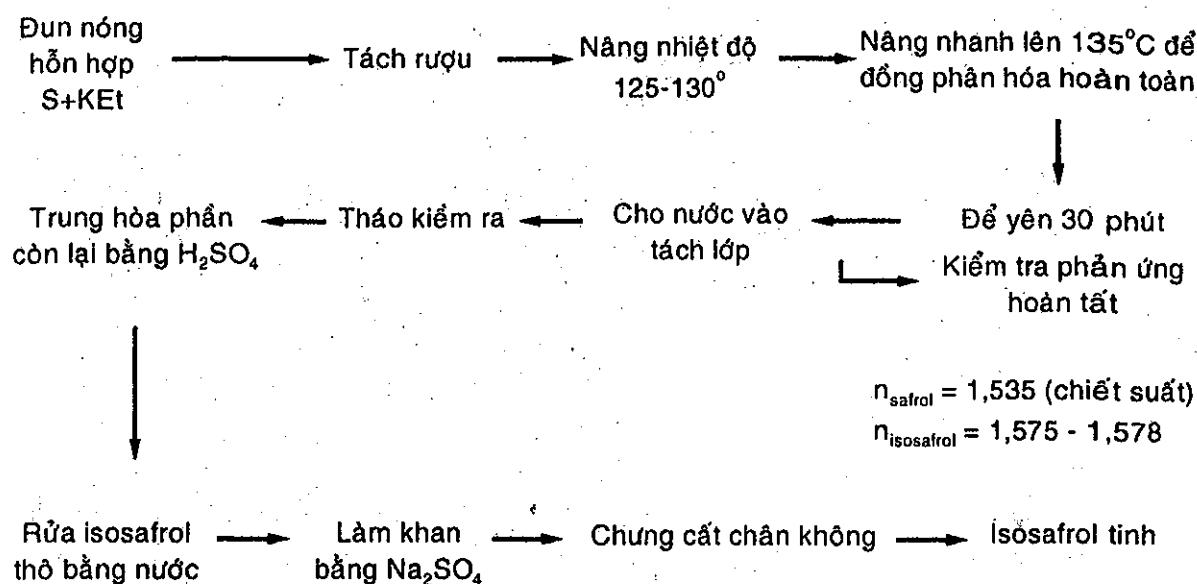


Điều chế obepin từ estragole**Điều chế heliotropine (piperonal) từ safrole****Điều chế vani từ eugenol****Ví dụ về điều chế heliotropin**

- Giai đoạn đồng phân hóa

Điều kiện phản ứng

- Tỷ lệ: 2mol safrol (S): 1 mol KOH (K)
- Rượu etylic 96°: 3,2 phần (Et), đóng vai trò dung môi để hòa tan KOH và safrol, sau đó loại bỏ để tiến hành phản ứng.

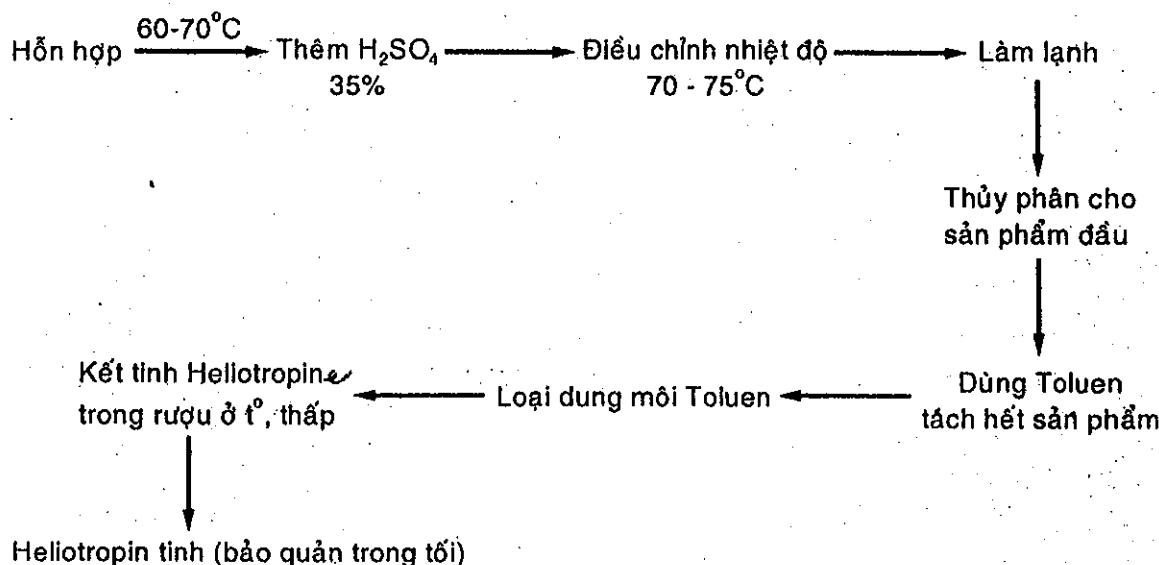


- Giai đoạn oxy hóa

Chuẩn bị hỗn hợp với tỷ lệ dung dịch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 20%: acid sulfanilic: isosafrol = 1,75:0,75:1.

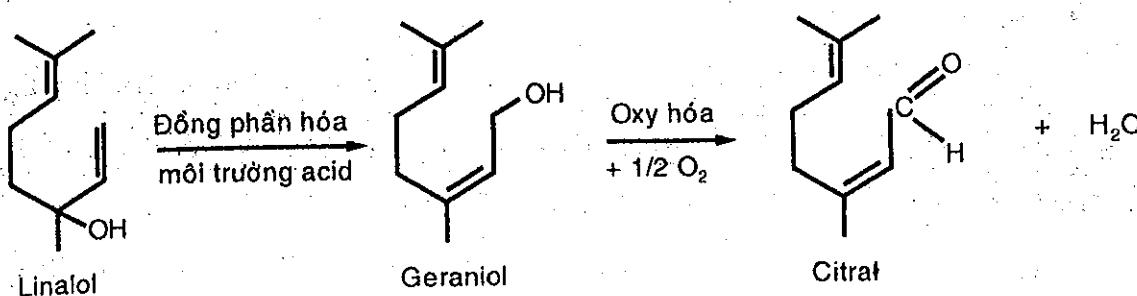
H_2SO_4 35%: tạo môi trường để tăng cường phản ứng oxy hóa.

Acid sulfanilic dùng để che nhóm CHO sinh ra.



Ví dụ về điều chế citral từ linalol

Nguyên tắc: Oxy hóa rượu bậc 3 bằng bicromat trong môi trường acid (trước khi oxy hóa, rượu bậc 3 được đồng phân hóa thành rượu bậc nhất).



Cách thực hiện:

Điều kiện:

- Sử dụng tinh dầu chứa 70% linalol
- Tỷ lệ linalol: bicromat: CH_3COOH : H: H_2SO_4 = 3: 2: 32
- H_2SO_4 được pha loãng bằng CH_3COOH để hạn chế tính oxy hóa
- Hiệu suất phản ứng đạt khoảng 50-70% (có thể đạt cao hơn nếu dùng HOAc)
- Nhiệt độ: $60\text{--}62^{\circ}\text{C}$
- Thời gian: 1,3-4 giờ
- Dùng $NaHSO_3$ tách citral

Lưu ý:

- Trong quá trình điều chế có thể xảy ra phản ứng oxy hóa sâu hơn cho acid geranic
- Khi oxy hóa, linalol và citral có các nối đôi nên cũng có thể bị đứt mạch tạo các phân tử có phân tử lượng thấp hơn.
- Khi dùng HOAc, HOAc sẽ tạo thành một số muối acid phức tạp, giúp dung dịch ổn định và phản ứng oxy hóa sẽ xảy ra tốt hơn.
- Tinh dầu linalol 75% còn có tác dụng làm dung môi, cho hiệu suất cao hơn so với dùng tác chất tinh khiết.

5.3 HỢP CHẤT DẠNG ALCOL

5.3.1 Giới thiệu một số rượu có hương tính

1- Alcol mạch thẳng

Alcol mạch thẳng ít được sử dụng ở dạng tự do (chỉ có C_2H_5OH hơi thơm).

2- Alcol có vòng thơm và alcol terpen

Benzyl alcol: $C_6H_5CH_2-OH$ mùi thơm dịu, thường được dùng ở dạng este benzyl acetate (trong tinh dầu lài) hoặc benzyl cinnamate và benzyl benzoate (trong chất định hương).

Phenyl etyl alcol: $C_6H_5CH_2-CH_2-OH$ có mùi thơm hoa hồng ($220\div222^{\circ}C$).

Phenyl propyl alcol: $C_6H_5CH_2-CH_2-CH_2-OH$ có mùi phong tín (nhiệt độ sôi là $235^{\circ}C$).

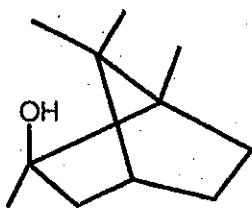
Alcol anisic: $HOCH_2-C_6H_4-OCH_3$ dùng làm chất định hương (nhiệt độ nóng chảy là $45^{\circ}C$).

Terpineol (α /thường) có trong tinh dầu đậu khấu, kinh giới, tràm, thông.

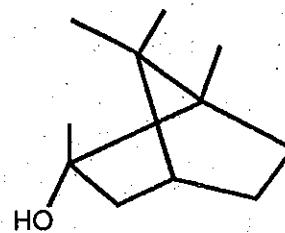
α - Terpineol có tính sát khuẩn cao



Borneol và isoborneol: dùng tắm nhang

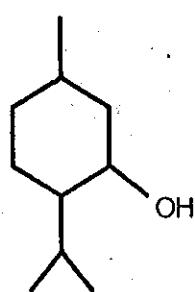


Isoborneol ($t_s = 212\div214^{\circ}C$)

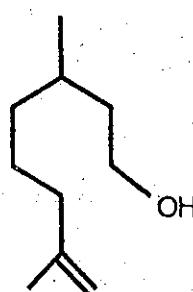


Borneol ($t_s = 203\div204^{\circ}C$)

Menthol: $t_s = 208\div212^{\circ}C$, có mùi bạc hà



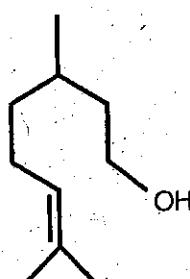
Menthol



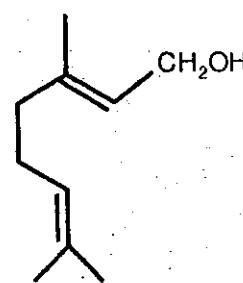
Citronellol

Citronellol: $t_s = 225\div226^{\circ}C$, có mùi hoa hồng

- Rhodinol (trong phong lữ thảo): $t_s = 225\div226^{\circ}C$, mùi hoa hồng, thơm dịu.

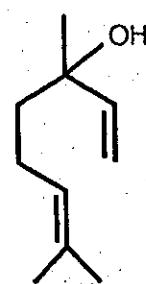


Rhodinol

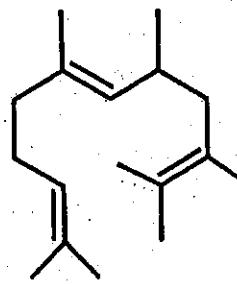


Geraniol

- Geraniol (trong tinh dầu sả): $t_s = 230^\circ\text{C}$, mùi hồng, thơm dịu.
- Linalol (trong tinh dầu hoa lan chuông): $t_s = 197 - 198^\circ\text{C}$



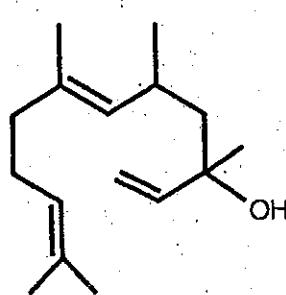
Linalol



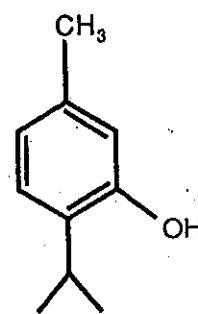
Farnesol

- Farnesol (trong tinh dầu cam, hồng): chất dẫn dụ do côn trùng đực tiết ra.

- Nerolidol (trong tinh dầu hoa cam, nhựa thơm Perou): dùng làm chất định hương.



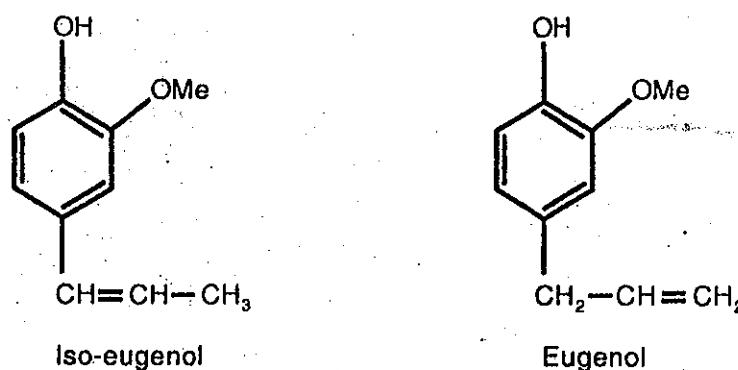
Nerolidol



Thymol

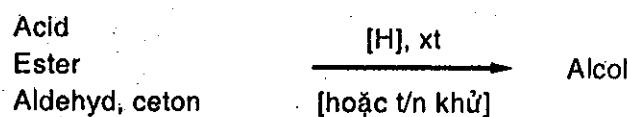
- Thymol (trong tinh dầu bách lý hương): mùi bách lý hương đặc trưng. Tinh thể hình kim, $t_{nc} = 51 - 55^\circ\text{C}$, $t_s = 232^\circ\text{C}$.

- Eugenol, $t_s = 252^\circ\text{C}$ và Isoeugenol, $t_s = 26^\circ\text{C}$, có mùi cẩm chướng (không phải cấu tử có trong tự nhiên).

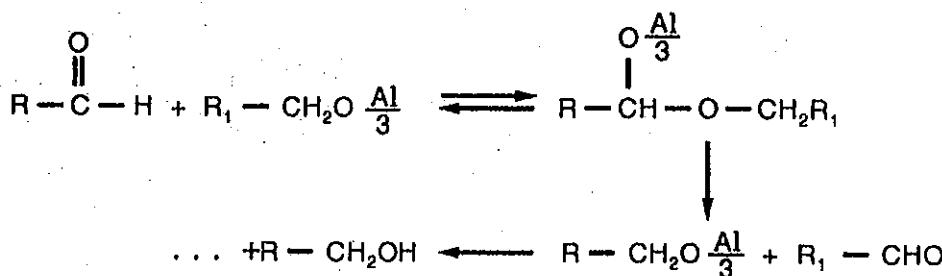


5.3.2 Phương pháp điều chế chung

1- Phản ứng khử hóa

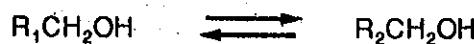


- Khử acid dùng xúc tác là CuO, Cr₂O₃, phản ứng xảy ra nhanh, ít phản ứng phụ.
 - Khử ester bằng Na/EtOH hoặc BuOH. (Không dùng Na cho ester có gốc acid formic).
 - Khử aldehyd bằng alcolat Al (phản ứng Claisen và Tixenco):
 - Alcolat Al ở dạng dung dịch sẽ bị thủy phân tạo Al(OH)₃ và rượu
 - Phản ứng thuận nghịch, để tăng hiệu suất nên dùng rượu, chủ yếu dùng isopropanol, để tạo thành aceton dễ tách loại.



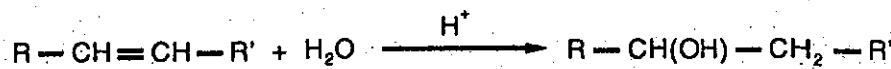
- Khử C₆H₅CHO bằng HCHO (phản ứng Kanizarro).

2- Đồng phân hóa dưới tác dụng nhiệt, áp suất xúc tác



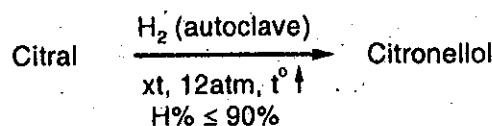
Thường gặp giữa các alcol đồng phân của nhau như geraniol, citronellol,...

3- Hydrat hóa các alken với xúc tác sulfuric



5.3.3 Một số ví dụ điều chế alcol

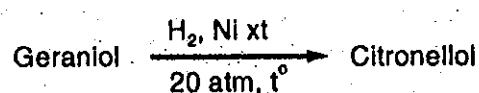
Ví dụ 5.3 Điều chế citronellol từ citral



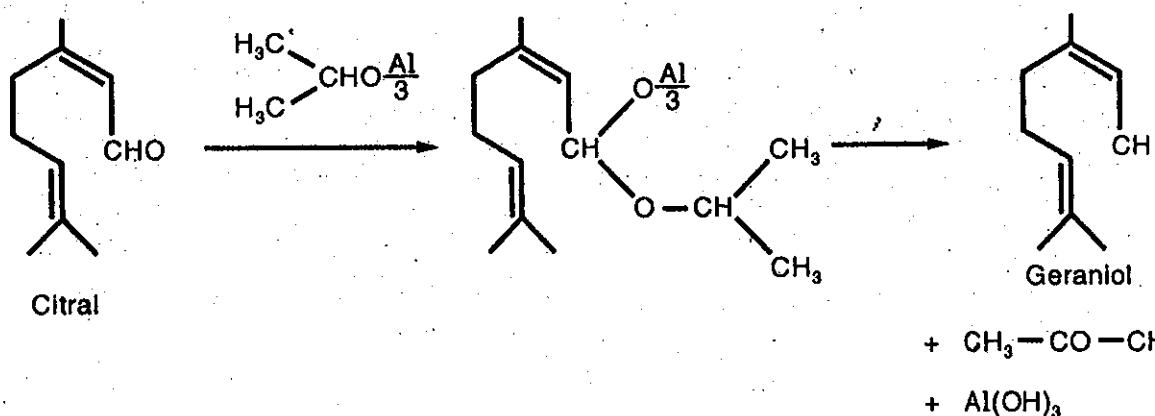
Thực hiện trong autoclave, có que khuấy nằm ngang:

- Thổi khí CO_2 (N_2) qua autoclave để đuổi O_2 phản ứng $[\text{H}] + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.
- Lần lượt cho citral, xúc tác và H_2 vào.
- Đóng valve và tạo áp, sau đó tiếp tục nâng nhiệt độ cho đến khi phản ứng kết thúc.
- Mở valve xả khí và lấy dung dịch ra (có thể dùng khí nén).
- Để lắng hỗn hợp sản phẩm trong 24 giờ.
- Tách lấy xúc tác (ly tâm nếu cần), sau đó xử lý xúc tác để dùng lại.
- Hỗn hợp citronellol, citral,... còn lại được gạn, làm khan sau đó chưng cất.

Tương tự như trên ta có thể điều chế citronellol từ geraniol



Ví dụ 5.4 Điều chế geraniol từ citral (theo phương pháp Claisen và Tixenko).



Cách thực hiện

[1] Chuẩn bị dung dịch aluminat của rượu isopropyllic bằng cách cho mảnh Al mỏng tác dụng với rượu isopropyllic ở nhiệt độ cao.

[2] Sau đó tiến hành khử trong thiết bị phản ứng, có thực hiện khuấy trộn:

- Rượu isopropyllic: 2,5ph
- Aluminat: 20% lượng aldehyd
- Nâng nhiệt độ lên 80°C
- Thêm 1 ph citral.

Tiếp tục khuấy và đun nóng đến 120÷125°C

Chưng cất và ngưng tụ để loại aceton ra (7giờ)

Hiệu suất phản ứng khoảng: 50÷70%

[3] Cắt loại rượu isopropyllic (hơi nước gián tiếp), rồi tách Geraniol bằng hơi nước trực tiếp (lôi cuốn theo H₂O, các alcolat khi tiếp xúc với nước hơi bị phân hủy. Sau đó dùng bisulfit để tách citral còn dư, thu được lớp trên gồm geraniol và nerol, tiếp theo dùng CaCl₂ để tách geraniol. Geraniol kết hợp với CaCl₂ trong khi nerol thì không, tách riêng geraniol, sau đó dùng benzen để tách nerol.

Ví dụ 5.5 Điều chế rượu benzylic từ benzaldehyd (phản ứng Kanizarro).

Cách thực hiện

Nguyên liệu cho vào thiết bị phản ứng có khuấy theo tỷ lệ:

Rượu etylic (dung môi): Aldehyd benzoic: Aldehyd formic: NaOH = 2:1: 1: 1,3.

Khuấy và nâng nhiệt độ lên 40°C cho NaOH 50% vào. Tiếp tục khuấy khoảng 1 giờ, do phản ứng tỏa nhiệt, nên phải giải nhiệt và giữ ở 60°C tránh nhựa hóa do tăng nhiệt độ. Sau đó, cho H₂O vào hỗn hợp và trung hòa NaOH bằng dung dịch H₂SO₄ 50%. Đun tách bột rượu EtOH. Phần còn lại tách thành hai lớp, tách lớp rượu benzylic (nằm trên), sau đó rửa, làm khan và chưng chân không. Để sản phẩm tinh hơn có thể loại aldehyd trước bằng natri bisulfit.

Ví dụ 5.6 Điều chế α - terpineol từ terpin hydrat

a- Cách thực hiện

[1] Chuẩn bị hợp chất xúc tác:

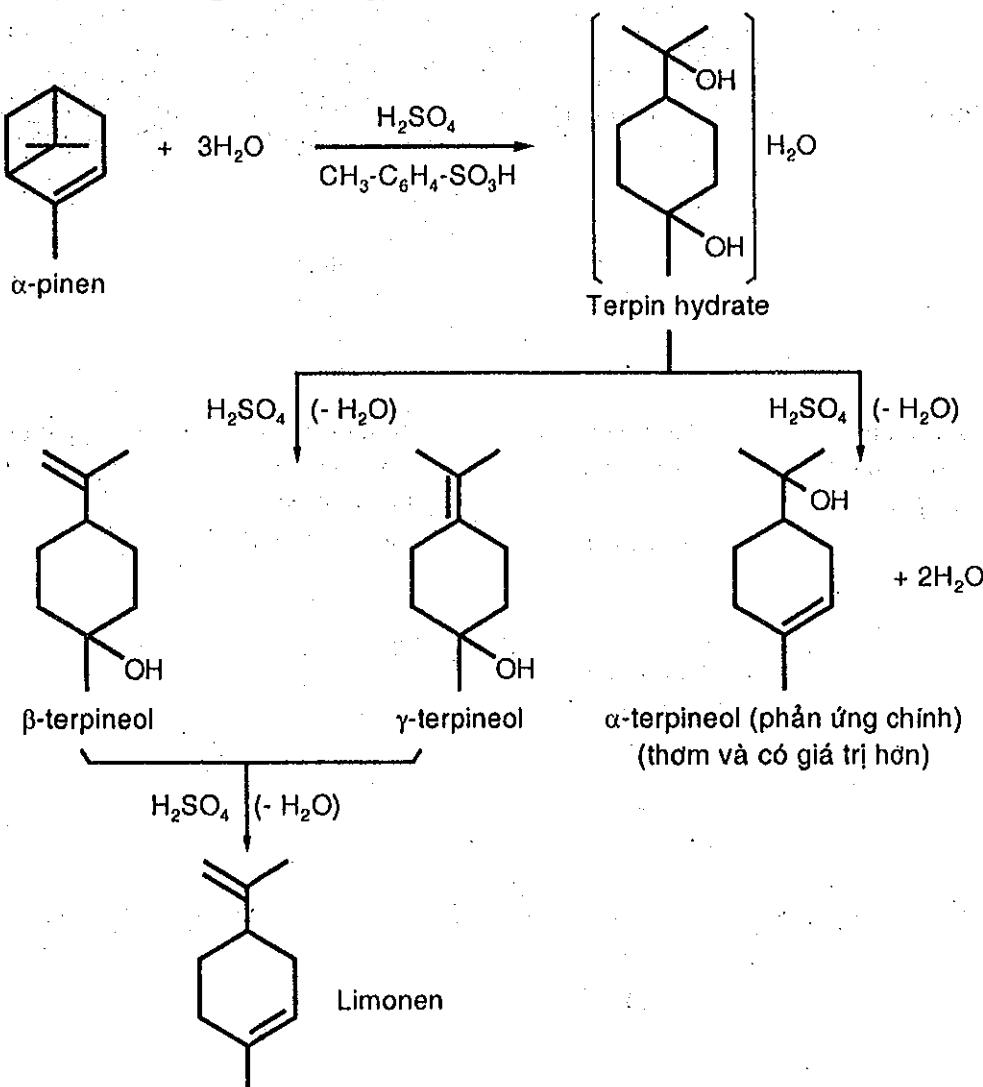
- H_2SO_4 : 33,4% - p - toluensulfonic: 5,6% - H_2O : 61%

[2] Hydrat hóa dầu thông và tách terpin hydrat thô: cho dầu thông vào và giữ nhiệt độ ở $22\div 23^\circ\text{C}$. Khuấy 10÷11 giờ, sau đó xác định lượng dầu thông còn lại ($\alpha = 3\div 4^\circ$), để lắng trong vài giờ. Ly tâm để tách lớp dung dịch $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ - dầu.

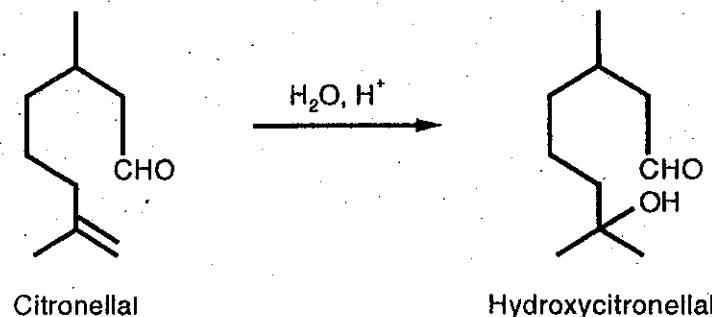
[3] Cho terpin hydrat vào nước. Cho acid vào sao cho nồng độ H_2SO_4 đạt khoảng 0,2÷0,25% (tỷ lệ terpin – H_2O là 1:20), đun sôi. Tách terpinol trong thiết bị phân ly. Giữ nồng H_2SO_4 gần như không đổi trong suốt quá trình khử H_2O bằng cách đun hồi lưu.

[4] Tinh chế terpinol: làm khan terpinol thô và chưng cất phân đoạn ở áp suất thấp.

b- Qui trình phản ứng

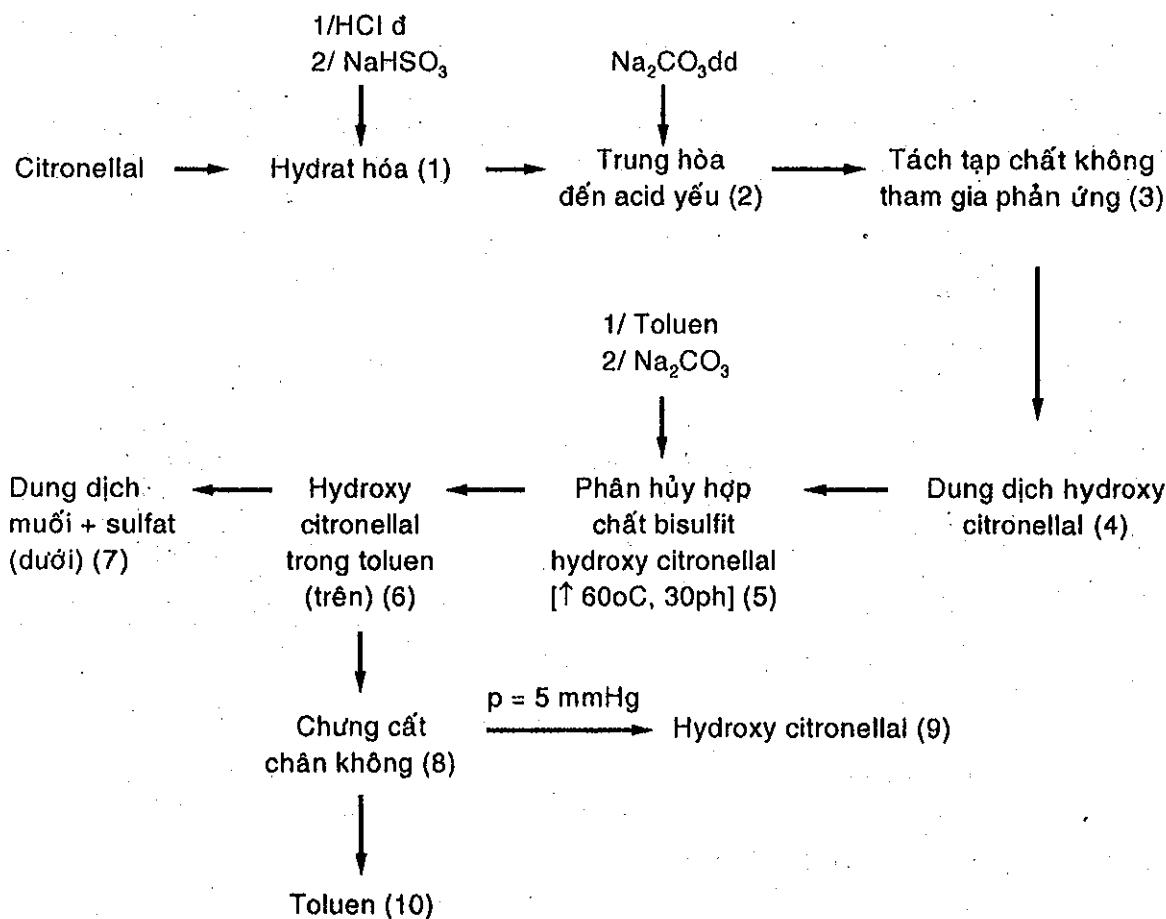


Ví dụ 5.7 Điều chế hydroxy citronellal từ citronellal



Điều kiện phản ứng

- Tỷ lệ HCl: Citronellal = 10:1
 - Nhiệt độ: 28-30°C
 - Thời gian: 10 giờ

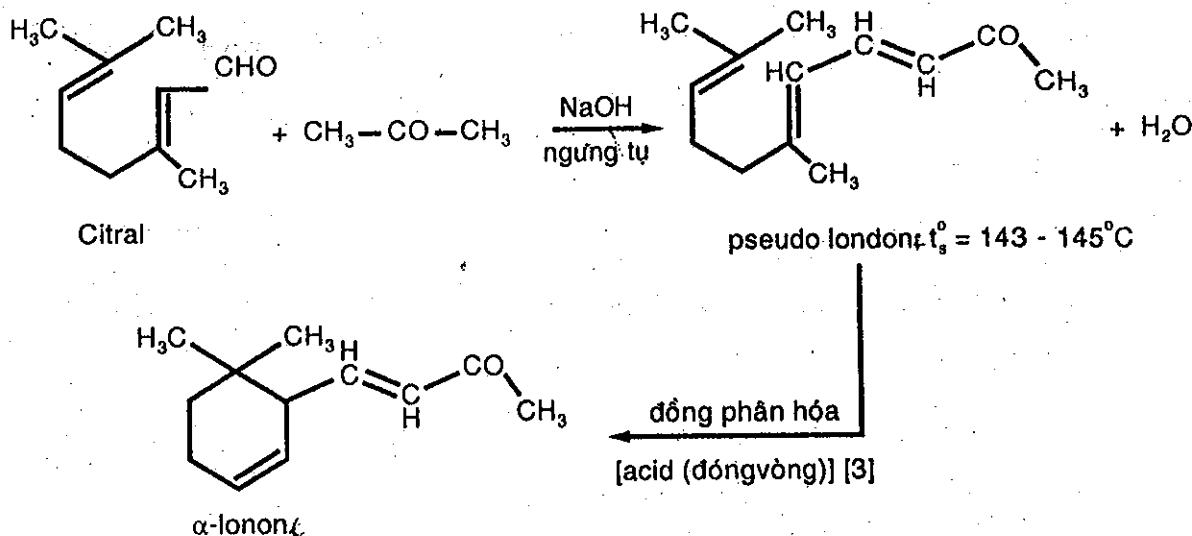


Lưu ý (3): Trong nguyên liệu có các tạp chất không tham gia phản ứng như terpen, citral, isopulegol.

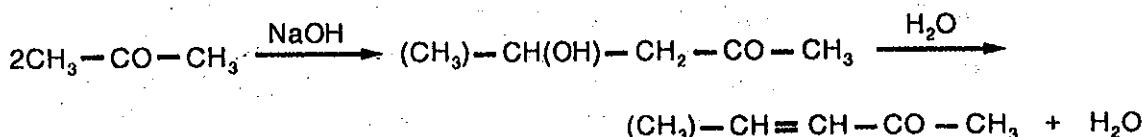
5.4 MỘT SỐ HỢP CHẤT CÓ HƯƠNG TÍNH KHÁC

5.4.1 Tổng hợp Ionone

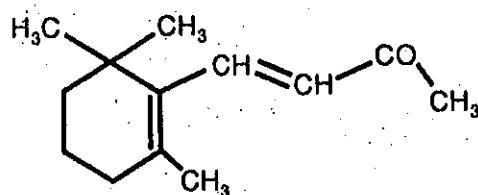
1- Nguyên tắc



2- Phản ứng phụ và sản phẩm phụ



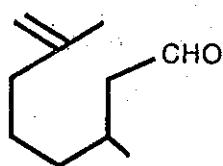
Phản ứng trên tao thành β-ionon có $t_s = 127 - 128^\circ\text{C}$ ở 10mmHg



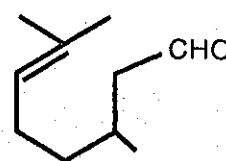
Acid (3) được dùng trong khâu đóng vòng có thể là H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCOOH , $(\text{COOH})_2$... hoặc dung dịch kiềm như NaHSO_4 , KHSO_4 , MgSO_4 , NaOAc .

3- Các phản ứng tương tự

Citronellal hay rhodinal phản ứng với aceton cho dihydropseudo ionon và dihydro ionon có mùi giống với ionon.



Citronellal



Rhodinal

Phản ứng ngưng tụ citral với methylceton, đồng đẳng của aceton, có sản phẩm là đồng đẳng của ionon cũng được sử dụng trong lĩnh vực hương liệu.

4- Cách thực hiện

Quá trình tổng hợp được thực hiện qua các giai đoạn sau.

a- Ngưng tụ citral và aceton

Thực hiện phản ứng trong thiết bị bằng thép có khuấy chân vịt và có thiết bị ngưng tụ để cất aceton.

Tỷ lệ tác chất

Aceton: Citral: Dung dịch NaOH 40% = 1,1:1: 0,1.

Hỗn hợp (trừ citral)	<u>Khuấy đều</u>	Tinh dầu [1](52-54% citral)[cho trong 2 giờ]
	Nâng nhiệt độ ↑ 35°C	

→ *Ở trong 1 giờ* → *để lắng* → *dung dịch kiềm (ở dưới) + dung dịch aceton và pseudo ionon (ở trên)* → *tách lấy lớp trên* → *trung hòa bằng dung dịch HOAc đến môi trường acid yếu [2]* → *đuối tách aceton ra* → *hạ nhiệt độ dung dịch còn lại* → *rửa với nước muối* → *làm khan* → *chưng để nâng nồng độ pseudo ionon ($p_{còn lại} = 100mmHg$), $t = 80^\circ C$, loại tiếp aceton, sau đó đến 1 số terpen có nhiệt độ sôi cao như linalol, geraniol, citral* → *rồi nhận pseudoionon ở giai đoạn sau đó.*

b- Đồng phân hóa

Thực hiện trong thiết bị bằng thép không rỉ, có thiết bị khuấy và gia nhiệt.

Tỷ lệ tác chất:

- H_2SO_4 60%: Toluen: Pseudoionon = 1: 1: 1.

Tiến hành phản ứng:

- Thực hiện phản ứng trong 1 giờ ở 25÷30°C
- Phản ứng kết thúc khi nhiệt độ đạt 38°C [3]

Thêm nước vào → để lắng → loại dung dịch acid ở dưới, lớp trên được rửa (bằng nước muối – dung dịch Na_2CO_3 10%) → làm khan → chưng cất chân không → ionon tinh khiết.

Lưu ý

[1] Thực nghiệm chứng minh rằng khi sử dụng tinh dầu có hàm lượng citral 50÷60% cho hiệu suất phản ứng tổng hợp ionon cao hơn khi dùng citral tinh khiết.

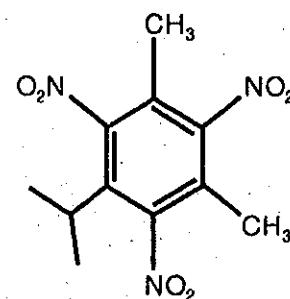
[2] pH dung dịch phải là pH acid yếu hoặc pH trung hòa, do sản phẩm dễ bị phân hủy trong môi trường kiềm.

[3] Hiệu suất phản ứng đồng phân hóa phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ nên phải có thực hiện biện pháp giải nhiệt kịp thời cho dung dịch phản ứng.

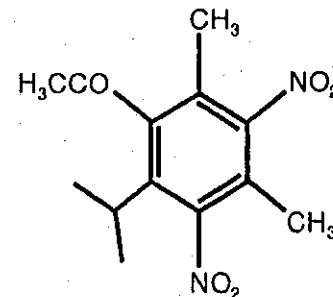
5.4.2 Tổng hợp musk ambro

Ambro là một trong những loại xạ hương nhân tạo cùng với các musk khác như:

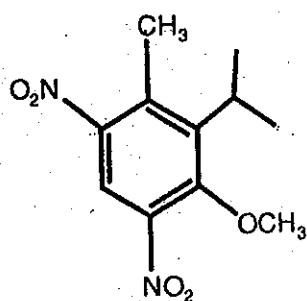
- Musk xilen



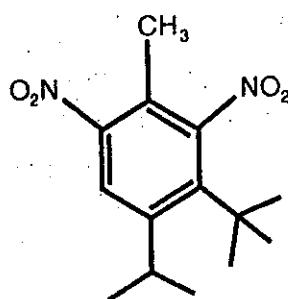
- Musk ceton



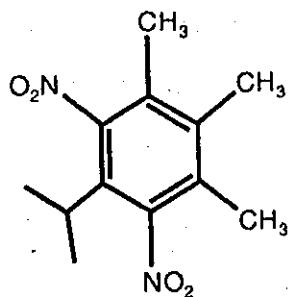
- Musk xạ hương thảo



- Musk xymen

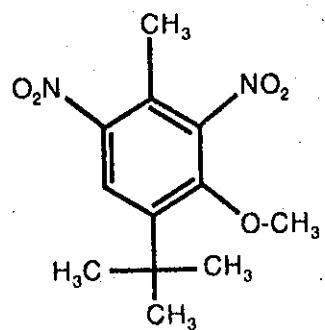


- Musk tibeten



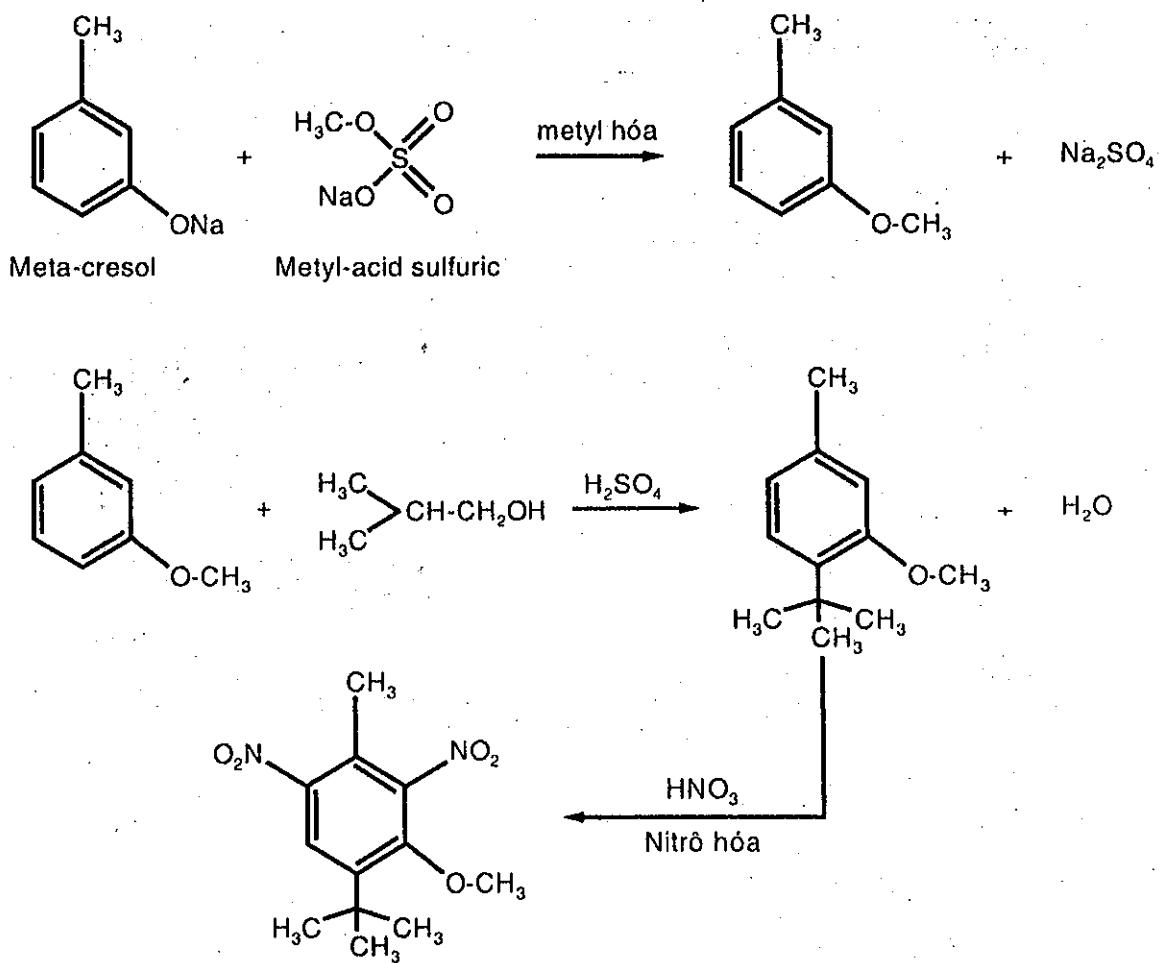
1- Giới thiệu Musk ambro

Ambro là tinh thể màu xanh lá, nhiệt độ nóng chảy 86°C, có mùi xạ hương dễ chịu. Tuy ambro có mùi rất gần mùi xạ hương thiên nhiên, nhưng có cấu tạo rất khác:

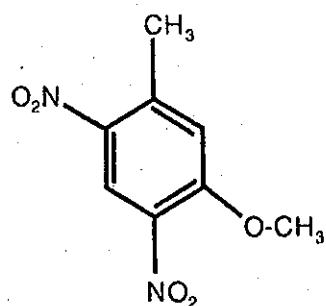


2- Nguyên tắc tổng hợp

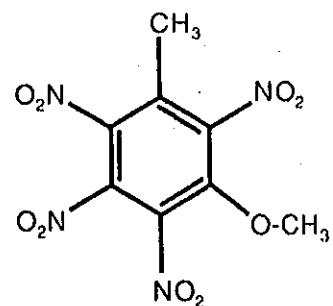
Phản ứng qua ba giai đoạn: Methyl hóa, Butyl hóa, Nitro hóa



Ngoài ra, còn một số sản phẩm phụ mang nhiều gốc $-\text{NO}_2$ hơn như:



$t^{\circ}_{nc} = 120^\circ\text{C}$



$t^{\circ}_{nc} = 92^\circ\text{C}$

3. Cách tiến hành

a- Methyl hóa

Điều chế methyl acid sulfuric

Trong thiết bị có khuấy và sinh hàn

Tỷ lệ tác chất:

- H_2SO_4 : MeOH: = 1:1,25

- Một lượng nhỏ CuSO_4 .

Nhiệt độ: 30°C

Thời gian: 5 giờ + 1 giờ để phản ứng hoàn tất, rồi để yên 24 giờ.

→ hỗn hợp Me acid sulfuric (phân tích để xác định nồng độ)

Điều chế methyl phenolat

Trong thiết bị có khuấy, có sinh hàn ngưng tụ:

Tỷ lệ tác chất

- Methyl acid sulfuaric: Metacresol = 0,25: 1

Nhiệt độ: 96°C

Thời gian: 6 giờ

Hiệu suất sản phẩm khoảng 80%

Cho hỗn hợp Me acid sulfuric vào thiết bị, cho tiếp dung dịch kiềm (Na_2CO_3) để trung hòa acid dư, dùng kiềm dư 0,5%, sau đó cho thêm 25% kiềm nữa để trung hòa metacresol. Tiếp theo đun nóng hỗn hợp ở 96°C để loại MeOH. Thực hiện phản ứng ở 96°C trong 6 giờ. Chung cất sản phẩm liên tục trong 12 giờ để tách ester metylic, metacrol và các chất không tham gia phản ứng, chiết các lớp metacresol phía dưới và ester metylic nhẹ nằm trên. Để tách riêng, có thể dùng kiềm tách ester metylic và trong trường hợp này metacresol ở dạng phenolat hòa tan trong nước, ester còn lại không tan sẽ lắng xuống dưới.

b- Butyl hóa

- Tỷ lệ tác chất (mol):

Acid sulfuric 60%: Metylmetacresol: Rượu isobutyric 60% = 3,3:1:25.

- Nhiệt độ: 100°C

- Thời gian: 6 giờ

Sau phản ứng, làm lạnh đến 40°C và để lắng. Rửa sản phẩm bằng H₂O, rồi bằng Na₂CO₃ 6% và cuối cùng bằng dung dịch nước muối. Chung châm không (tháp đệm) thu sản phẩm. Sản phẩm có nhiệt độ nóng chảy 16÷18°C.

c- Nitro hóa

Trong thiết bị làm bằng nhôm, có già nhiệt và khuấy. Tác chất chính vẫn là HNO₃ nhưng xúc tác yếm trợ không phải là H₂SO₄ đặc, mà thay bằng anhydrid acetic. Trong vòng benzen, sau khi gắn --C(CH₃)₃, 2 gốc -NO₂ gắn vào vòng sẽ ở vị trí para rồi orto đối với nhóm --OCH₃ [nhóm màng oxy mạnh nhất ở đây là -OCH₃, sau đó là CH₃, cuối cùng là -CH(CH₃)₃].

Muck ambro tổng hợp có dạng hình kim, nhiệt độ nóng chảy 91÷102°C.

Chương 6

MỘT SỐ TINH DẦU QUAN TRỌNG

6.1 TINH DẦU HOA HỒNG

Các tên khác

Oleum rosarum (Latin); essence de rose (Pháp); rosenoel (Đức).

Thành phần

Tinh dầu hoa hồng chứa $70 \div 75\%$ geraniol, citronellol và một lượng nhỏ những ester khác.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu hoa hồng có được bằng cách chưng cất lôi cuốn hơi nước hay chiết bằng dung môi nguyên liệu hoa tươi rosa damascena, rosa gallica và những loại hoa hồng khác.

Với phương pháp cất kéo thời gian cất khoảng 2 giờ 15 phút. Hiệu suất thu tinh dầu khoảng 1kg tinh dầu/(2600 + 2700kg hoa). Phương pháp chiết dùng dung môi thường dùng ether dầu hỏa, sau khi bốc hơi dung môi, ta thu được rose concret oil với hiệu suất khoảng $0,22 \div 0,25\%$, từ rose concrete oil qua xử lý thu được rose absolute oil ($50 \div 60\%$). Nước sản xuất nhiều tinh dầu hoa hồng nhất là Bungari, một số nước khác cũng sản xuất tinh dầu hoa hồng như Thổ Nhĩ Kỳ, Nga, Ai Cập, Marốc, Pháp, Anh, Hà Lan, Ấn Độ...

Tính chất hóa lý

Tinh dầu hoa hồng là chất lỏng không màu hoặc có màu vàng nhạt, có mùi hoa hồng và có dạng bán rắn ở nhiệt độ thường.

- Tỷ trọng ở 15°C : $0,848 \div 0,863$
- Góc quay cực : $-1^{\circ} \div -4^{\circ}$ (ống đo 100mm, 25°C)
- Chiết suất ở 25°C : $1,458 \div 1,463$
- Rất ít tan trong nước, tan tốt trong cồn và CHCl_3 .

Tinh dầu hoa hồng Pháp nhận được từ hoa rose centifolia có mùi hương và tính chất khác tinh dầu Bulgari nhận được từ damask rose - thỉnh thoảng tinh dầu hoa hồng trắng cũng được dùng ở Bulgaria, nhưng có mùi hương kém hơn tinh dầu của damask rose.

Ứng dụng

Tinh dầu hoa hồng genuine rose otto được dùng nhiều trong các hợp hương, trong hỗn hợp bouquet, perfume. Hương hoa hồng được sử dụng rộng rãi trong các loại nước hoa, sản phẩm mỹ phẩm như: kem, phấn, lotion... tẩm vào các vật dụng như khăn tay...

Khả năng gây dị ứng

Tinh dầu hoa hồng gần như không gây dị ứng cho da.

6.2 TINH DẦU TRẦM HƯƠNG

Các tên khác

Oleum Aquilariae; essence de bois aigle (Pháp); agarroel (Đức).

Thành phần chính của tinh dầu trầm:

2-(2-(4-methoxy phenyl ethyl) chromon	: 27,0%
2-(2-phenyleethyl) chromon	: 15,0%
Oxoagarospirol	: 5,0%
9,11-eremophilandien-8-on	: 3,0%
6-methoxy-2-(2-(4-methoxy phenyl ethyl) chromon:	2,5%

Ngoài ra, trong tinh dầu còn có guaia-1(10), 11-dien-15-al và những sesquiterpen khác.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Trầm là sản phẩm của cây dó được sinh ra do tác dụng của một số vi khuẩn lên cây hoặc do tác động của vết thương. Trầm là những khối nhựa nằm trong gỗ thân cây dó.

Tinh dầu trầm thu được bằng chưng cất lôi cuốn hơi nước hoặc chiết bằng dung môi từ phần vụn hoặc các thứ phẩm khi khai thác trầm.

Cây dó có ở các khu vực như vùng đông bắc Ấn Độ đến Myanma, Malaysia, Sumatra, Borneo (Indonesia), Philipine, Nam Trung Quốc, Campuchia, Việt Nam.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu trầm là chất lỏng sánh màu vàng tím màu da cam đậm, mùi thơm đặc biệt, rất dai.

- Tỷ trọng : 1,0086 ÷ 1,0116
- Gốc quay cực : $-3^{\circ}2'$ ÷ -14°
- Chiết suất ở 25° : 1,4920 ÷ 1,5001

Ứng dụng

Tinh dầu trầm khi đốt có mùi rất thơm, thường dùng trong các nghi lễ tôn giáo ở các nước phương Đông.

Tinh dầu được dùng để sản xuất các loại nước hoa cao cấp.

6.3 TINH DẦU HẠT XÀ (HẠT NOANG VANG)

Các tên khác

Oleum abelmoschi seminis (Latin); essence de graines d'ambrette (Pháp); moschuskoerner oel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu:

(E,E)-farnesyl acetate	: 59,1%
Ambrettolid	: 7,8%
Decylacetate	: 5,6%
Dodecylacetate	: 4,0%
Farnesyl acetate	: 3,8%
Farnesol	: 3,5%
Tetradec-5-en-14-olid	: 1,8%
Tetradecenyl acetate	: 1,4%
Acid hexadecanoic	: 1,4%
Farnesyl propionate	: 1,1%
Octadec-9-en-18-olid	: 1,0%

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu có được từ chưng cất lôi cuốn hơi nước hoặc chiết xuất bằng dung môi các hạt vong vang *abelmoschus moschatus medik* họ bông. Hàm lượng tinh dầu trong hạt là $0,2 \div 0,6\%$.

Cây vông vang *A. moschatus* có ở các nước Ấn Độ, Trung Quốc, các nước Đông Nam Á, các nước ở quần đảo nam Thái Bình Dương, Madagascar, một số nước ở Trung và Nam Mỹ. Ở Việt Nam, cây vông vang phân bố khắp mọi nơi từ vùng trung du đến các tỉnh miền núi.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu hạt xạ là một chất lỏng sánh, mùi thơm đặc trưng, giữ được rất lâu.

Tinh dầu vông vang ở Việt Nam có các chỉ số đặc trưng sau:

- Tỷ trọng ở 30°C : 0,9713
- Góc quay cực ở 22°C : $+0^{\circ}6' \div +0^{\circ}35'$
- Chiết suất ở 22°C : 1,4650

Ứng dụng

Tinh dầu vông vang được dùng để sản xuất nước hoa và các hương liệu cao cấp, dùng trong các hợp hương thuốc lá, cà phê, bánh kẹo, thức uống có cồn và không cồn.

6.4 TINH DẦU DƯƠNG HỒI HƯƠNG

Các tên khác

Oleum anisi (Latin); *essence d'anis* (Pháp); *anisoel* (Đức).

Thành phần

Thành phần chính trong tinh dầu dương hồi hương là *trans anethol* ($89,7 \div 94,0\%$) *methyl chavicol*, *anise aldehyd*.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu dương hồi hương có được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước quả hồi khô *pimpinella anisum L.*, họ hoa tán. Hiệu suất thu tinh dầu khoảng $1,5 \div 6\%$.

Cây hồi *pimpinella anisum* được trồng ở vùng Trung Cận Đông, các nước châu Âu, Ấn Độ, Trung Quốc và một số nước ở Nam Mỹ.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu dương hồi hương là chất lỏng không màu hoặc có màu vàng nhạt, có mùi đặc trưng của hồi, vị ngọt.

- Tỷ trọng ở 20°C : 0,980 ÷ 0,990
- Góc quay cực : 0°6' ÷ -2°
- Chiết suất ở 20°C : 1,552 ÷ 1,559.

Ứng dụng

Tinh dầu dương hồi hương được dùng trong một số hợp hương, các sản phẩm mỹ phẩm chăm sóc tay và chân.

Tinh dầu dương hồi hương có tác dụng trị liệu một số bệnh đường tiêu hóa nên được dùng trong các sản phẩm chăm sóc răng miệng.

6.5 TINH DẦU HÚNG QUẾ

Các tên khác

Oleum basilici (Latin); essence de basilic (Pháp); basilicumöl (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu tùy thuộc vào vùng nguyên liệu:

Tinh dầu Pháp: linalol 40,7%; methyl chavicol 23,8%; Eugenol 5,9%; citronellol 3,6%; α - terpineol 1,9%; camphor 1,4%.

Tinh dầu Ai Cập: linalol 45,6%; methyl chavicol 26,6%; eugenol 5,9%; α - terpineol 1,1%; camphor 0,6%.

Tinh dầu Việt Nam: methyl chavicol (79,1 ÷ 82,5%); linalol 0,1%.

Tại Việt Nam, loại *ocimum basilicum* var. *basilicum* được trồng rất phổ biến, hàm lượng tinh dầu trong lá khoảng 1,7% (tính trên dược liệu khô tuyệt đối).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ cành và lá của cây húng quế *ocimum basilicum* L., họ bạc hà. Hiệu suất khoảng 0,1 ÷ 0,25% khi dùng nguyên liệu là tất cả phần trên mặt đất và 0,4% khi dùng cành mang hoa, thời gian cất kéo dài từ 1 ÷ 11 giờ.

Tinh dầu được khai thác nhiều ở các nước Pháp, Đức, Hoa Kỳ, Tây Ban Nha, Algeri, Ai Cập và Trung Quốc.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu của các nước nêu trên có tính chất khá giống nhau là chất lỏng, màu vàng nhạt, mùi tinh dầu húng quế đặc trưng.

- Tỷ trọng ở 15°C : $0,9 \div 0,930$
- Góc quay cực : $-6^{\circ} \div -22^{\circ}$
- Chiết xuất : $1,481 \div 1,495$.

Ứng dụng

Tinh dầu húng quế được dùng trong các hợp hương trong thực phẩm, công nghệ pha chế nước hoa và các sản phẩm mỹ phẩm chăm sóc răng miệng như kem đánh răng, nước súc miệng...

6.6 TINH DẦU CHANH THƠM

Các tên khác

Oleum berga mottae (Latin); essence de bergamote (Pháp); bergamottoel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là β - pinen (6,12%); limonen (39,9%), γ - terpinen (6,4%); linalol (10,6%), linalyl acetate (28,9%).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu có được từ sự ép vỏ quả cây chanh thơm, gạn lọc, sau đó ly tâm, tách tinh dầu. Dịch và bã còn lại tận dụng thu acid citric, pectin, và cất kéo hơi nước thu thêm tinh dầu (tinh dầu thứ phẩm).

Cây chanh thơm citrus bergamia risso và poiteau họ cam, hiện được trồng nhiều ở Calabria, một ít ở bờ biển Ngà và Ghiné.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu chanh thơm là chất lỏng màu vàng đến màu vàng, có mùi thơm của cam, vị dịu, thơm, không đắng.

- Tỷ trọng ở 15°C : $0,848 \div 0,853$
- Góc quay cực : $+95^{\circ}30' \div 99^{\circ}$
- Chiết suất ở 20°C : $1,473 \div 1,475$.

Ứng dụng

Tinh dầu chanh thơm là một trong những hương liệu rất quan trọng trong công nghệ pha chế nước hoa, đặc biệt là nước hoa cho nam giới, ngoài ra tinh dầu chanh thơm còn được dùng làm chất thơm trong thuốc lá.

6.7 TINH DẦU VỎ CAM ĐẮNG

Các tên khác

Oleum aurantii ansari (Latin); essence d'orange bigarade (Pháp); bitteres pomeranzenoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ vỏ quả cây cam đắng citrus aurantium L, họ cam bằng phương pháp ép cả quả. Khoảng 300kg quả thì ép được 1kg tinh dầu, bã còn lại cất được 0,25kg tinh dầu loại thứ phẩm.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là limonen với hàm lượng trên 90%. Ngoài ra còn có các thành phần khác như:

- Alcol 0,37% bao gồm linalol và terpineol
- Ester 2,1% bao gồm linalyl acetate, meryl acetate, geranyl acetate, citronellyl acetate.
- Aldehyd 0,78% bao gồm nonyl aldehyd, decyl aldehyd, dodecyl aldehyd.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu cam đắng là chất lỏng màu vàng, mùi thơm, vị đắng.

- Tỷ trọng ở 15°C : $0,8517 \div 0,8542$
- Góc quay cực ở 15°C : $+96^{\circ}2' \div +96^{\circ}58'$
- Chỉ số khúc xạ ở 20°C : $1,4747 \div 1,4764$

Ứng dụng: Tinh dầu cam đắng được dùng trong hương liệu.

6.8 TINH DẦU GỖ HỒNG SẮC

Các tên khác

Linaloes cayenne (Latin); essence de bois de rose cayenne (Pháp); cayenne rosenholzöl (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu gỗ hồng sắc được khai thác từ gỗ cây ocotea caudata mez., họ long não, bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, hiệu suất thu khoảng 1,0 ÷ 1,6%.

Cây nguyên liệu ocotea caudata có ở Cayenne (Nam Mỹ), nên tinh dầu có tên cayenne bois de rose oil, để phân biệt với mexican bois de rose oil (*linaloe oil*).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là linelol, trên 80%.

Ứng dụng

Dùng trong sản xuất nước hoa, đặc biệt để sản xuất nước hoa cao cấp, dùng rất nhiều trong các hợp hương trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

6.9 TINH DẦU TRÀM

Các tên khác

Oleum cajeputi (Latin); essence de cajeput (Pháp); cajeputoil (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu tràm là cineol (40 ÷ 70%); α - terpineol (6 ÷ 11%); linalol(2 ÷ 5%).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu có được từ phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước lá tràm melaleuca leucadendron L., họ sim, hiệu suất thu tinh dầu khoảng 0,4 ÷ 1,2%.

Cây tràm melaleuca có ở các nước Úc, Tân Ghinê, Malaysia, Indonesia, Thái Lan, Việt Nam.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu tràm là chất lỏng không màu đến màu vàng nhạt, mùi thơm dễ chịu.

- Tỷ trọng ở 20°C : 0,910 ÷ 0,920
- Góc quay cực : -1° ÷ -3°
- Chiết xuất ở 20°C : 1,466 ÷ 1,472.

Ứng dụng

Tinh dầu tràm được dùng chủ yếu trong ngành dược: trong dầu xoa bóp, thuốc chữa bệnh đường hô hấp, các vết thương phần mềm. Ngoài ra, còn dùng để chiết xuất cineol, ngoài việc dùng trong ngành dược, cineol được dùng trong các hộp bánh kẹo, kem đánh răng, nước súc miệng.

6.10 TINH DẦU QUẾ

Các tên khác

Oleum cinnamomi cassiae (Latin); essence cannelle de chine (Pháp); cassia oil (Đức).

Tên khoa học: Cinnamomum zeylanicum nees; ceylon cinnamon; C. loureirii nees; Saigon cinnamon; C. cassia nees; Chinese cinnamon.

Thành phần

Thành phần của tinh dầu tùy thuộc vào nguyên liệu đầu:

- Ceylon cinnamon (vỏ): caryophyllene, β - p hellandrene, β - cymene, β - pinene, linalool, furfural và các aldehyd khác.
- Seychelles cinnamon (lá): Eugenol (75 ÷ 95%), các terpene, β - caryophyllene, cinnamic alcol và benzylbanzoate (trên 27%).
- Chinese cinnamon (vỏ): chứa cinnamic aldehyd rất cao (khoảng 85%), ngoài ra còn có cinnamyl acetate, benzaldehyd, methyl salicylate, salicyaldehyd và coumarin.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu thu được từ phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước vỏ cây.

Tinh chất hóa lý

Tinh dầu là chất lỏng màu đỏ nâu, có mùi đặc trưng của quế (mùi cinnamaldehyd).

Tùy theo nguồn nguyên liệu, tinh dầu có các chỉ số lý hóa khác nhau:

Vỏ ceylon cinnamon

- Khối lượng riêng ở 25°/25°C : 1,010 ÷ 1,030
- Chiết xuất ở 20°C : 1,5730 ÷ 1,5910
- Góc quay cực ở 20°C : 0° ÷ 2°
- Độ tan trong EtOH 70% : 1:2 ÷ 1:3
- Hàm lượng các hợp chất aldehyd (quy theo cinnamic aldehyd): 55 ÷ 78%
- Hàm lượng các hợp chất phenol (quy theo eugenol): 4 ÷ 10%.

Tinh dầu từ lá ceylon cinnamon

- Khối lượng riêng ở 25°/25°C : 1,030 ÷ 1,050
- Chiết xuất ở 20°C : 1,5290 ÷ 1,5370
- Góc quay cực : +1° ÷ -2°
- Hàm lượng các hợp chất phenol (quy theo eugenol): 80 ÷ 88%
- Hàm lượng các hợp chất aldehyd (quy theo cinnamic aldehyd) nhỏ hơn 7%.
- Độ tan trong EtOH 70% : 1 : 2

Tinh dầu lá seychelles cinnamon

- Khối lượng riêng ở 25°/25°C : 1,040 ÷ 1,060
- Chiết xuất ở 20°C : 1,5330 ÷ 1,5400
- Góc quay cực : 0° ÷ -2°
- Hàm lượng các hợp chất phenol (quy theo eugenol): 87 ÷ 96%
- Độ tan trong EtOH 70% : 1 : 1

Tinh dầu từ vỏ chinese cinnamon

- Khối lượng riêng ở 20°C : 1,046 ÷ 1,071
- Chiết xuất ở 20°C : 1,600 ÷ 1,610
- Góc quay cực : -1° ÷ +6°

- Hàm lượng các hợp chất aldehyd (quy theo cinnamic aldehyd):
70 ÷ 90%
- Chỉ số acid: 15,0 (max)

Ứng dụng

Tinh dầu quế được sử dụng nhiều trong hương liệu thực phẩm, nước giải khát, rượu... Ngoài ra, tinh dầu quế còn được sử dụng trong cả các dầu và cao xoa bóp.

Dịch ngâm 20% trong EtOH 60 ÷ 70% cũng được sử dụng nhiều trong hương liệu thực phẩm và nước giải khát.

Khả năng gây dị ứng

Tinh dầu quế có thể gây dị ứng cấp thời và gây nóng rát lên da nếu dùng quá liều.

6.11 TINH DẦU GỖ THÔNG TUYẾT, TÙNG, HOÀNG ĐÀN

Các tên khác

Oleum ligni cedri (Latin); essence de bois de cidre (Pháp); cedernholzoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ gỗ bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Nguồn nguyên liệu chủ yếu:

- Gỗ thông tuyết cedrus deodora (roxle) họ thông, cho tinh dầu hymalayan cedarwood, hiệu suất thu tinh dầu: 4,41%.
- Gỗ tùng juniperus virginiana L., họ trắc bách Hoa Kỳ, cho tinh dầu American red cedarwood, hiệu suất thu tinh dầu 3,5%.
- Gỗ hoàng đàn cupressus funebris gord, họ trắc bách, Trung Quốc, Nhật Bản, cho tinh dầu chinese cedarwood, hiệu suất thu tinh dầu 2 ÷ 5% (gỗ rễ); 0,2 ÷ 1,0% (lá).

Thành phần

Thành phần	Hyamalayan cedarwood oil	American cedarwood oil	Chinese cedarwood oil
Cedren		80	67
α - cedren			
β - cedren			
α - himechalen	12,34		
β - himechalen	30,83		
Cedrol	1,36		30
Cis - allanton	2,43	Có	
Trans - allaton	6,52		
Cedrenol		Có	
Pseudocedrol		Có	

Tính chất hóa lý

Tính chất	Hyamalayan cedarwood oil	American cedarwood oil	Chinese cedarwood oil
Cảm quan	Chất lỏng, vàng nhạt, mùi đặc biệt	Lỏng, không màu, đôi khi có kết tinh, mùi đặc biệt	Lỏng sánh, màu sáng, ở nhiệt độ phòng có kết tinh cedrol tách khoảng 30%
d ₁₅	0,9350 ÷ 0,9756	0,940 ÷ 0,964	0,980
α _D	+34° ÷ +53°8'	-18° ÷ -52°	-10°
n _D	1,515 ÷ 1,523	1,500 ÷ 1,510	1,506

Ứng dụng

Tinh dầu dùng làm chất định hương trong nước hoa. Ngoài ra, tinh dầu còn được dùng làm thuốc xoa bóp chữa sưng tấy, sai khớp xương, bệnh ngoài da, tinh dầu có tác dụng xua muỗi.

6.12 TINH DẦU BẠCH ĐÀN GIÀU CINEOL

Các tên khác

Oleum eucalypti (Latin); essence d' eucalyptus (Pháp); eucalyptus oil (Đức).

Thành phần

Thành phần chính là cineol, tùy từng loại nguyên liệu dầu mà hàm lượng cineol thay đổi từ 70% ÷ 90%... Nguyên liệu phải có hàm lượng trên 60% thì khai thác mới có giá trị kinh tế.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu bạch đàn giàu cineol được khai thác từ lá cây eucalyptus globulus labill và nhiều loại eucalyptus giàu cineol khác họ sim. Tinh dầu thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Các loại cây eucalyptus giàu cineol được trồng ở Trung Quốc, Tây Ban Nha, Bồ Đào Nha, Nam Phi, Việt Nam, Ấn Độ, Brazil, Úc, Paraguay, Uruguay, Colombia, Liên bang Nga.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu bạch đàn giàu cineol là chất lỏng không màu đến vàng nhạt.

- Tỷ trọng ở 21°C : 0,905 ÷ 0,915
- Góc quay cực : +5°27 ÷ -9°39
- Chiết suất ở 20°C : 1,463 ÷ 1,466.

Ứng dụng

Tinh dầu bạch đàn giàu cineol có giá trị dược lý rất cao, dùng để chữa các bệnh đường hô hấp, được dùng nhiều trong các loại thuốc mỡ, chữa phỏng, trong kem đánh răng, nước súc miệng, dầu gió, dầu xoa bóp...

6.13 TINH DẦU QUẾ SRILANKA

Các tên khác

Oleum cinnamon zeylanici (Latin); Essenee de cannel de ceylan (Pháp); ceylon - zimtoel (Đức).

Thành phần

Tinh dầu vỏ quế: Aldehyd cinnamic: 65,4 ÷ 75,0%; cinnamylacetat: 0,3 ÷ 0,6%; eugenol; 2,2 ÷ 13,3%.

Tinh dầu lá quế: Eugenol: 66,8 ÷ 87,0%.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu quế srilanca được khai thác từ vỏ thân và lá của cây quế cinnamomum verum presl họ long não bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, hiệu suất thu tinh dầu từ vỏ khoảng 0,5 ÷ 1%; từ lá khoảng 0,75%.

Cây quế srilanka được trồng ở Sri Lanka, Seychelles, Ấn Độ, Reunion, Madagascar.

Tính chất hóa lý

Tính chất	Tinh dầu vỏ quế	Tinh dầu lá quế
Hình dạng, mùi vị	Chất lỏng, màu vàng nhạt, mùi thơm dễ chịu, vị ngọt và cay	Chất lỏng màu vàng nhạt, mùi như tinh dầu đinh hương
Tỷ trọng ở 25°C	1,01 ÷ 1,03	1,03 ÷ 1,05
Góc quay cực	$0^\circ \div -2^\circ$	$+1 \div -2^\circ$
Chiết suất	1,573 ÷ 1,591	1,529 ÷ 1,573

Ứng dụng

Vỏ quế được sử dụng chủ yếu làm gia vị trong ngành thực phẩm. Tinh dầu vỏ được dùng làm chất thơm trong công nghệ thực phẩm, trong nước hoa cao cấp, trong ngành dược như tinh dầu cassia, tinh dầu đinh hương.

6.14 TINH DẦU SẢ JAVA

Các tên khác

Oleum cetrionellae (Latinh); citronellae (Đức); essence de citronella (Pháp).

Thành phần

Tinh dầu sả java chứa khoảng 85 ÷ 97% geraniol.

Tinh dầu sả ceylon chứa khoảng 60% geraniol, 15% citronellol, 10 ÷ 15% camphene và dipentene, một lượng nhỏ linalol và borneol.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu sả thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước cỏ tươi cymbopogon, hiệu suất thu tinh dầu khoảng $0,4 \div 1,6\%$. Tinh dầu java có mùi tốt hơn được chưng cất từ cymbopogon nardus.

Tinh dầu ceylon thu được từ andropogon nardus. Theo Schimmel's Report, loại sả này sau này được thay bằng cymbopogon nardus vì dễ trồng hơn.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu citronella không màu hoặc vàng nhạt, thường dễ trở màu đỏ từ từ, có màu dễ chịu. Các hằng số lý - hóa của tinh dầu citronella như sau:

Tính chất	Tinh dầu java	Tinh dầu ceylon
Tỷ trọng ở 25°C	$0,885 \div 0,900$	$0,897 \div 0,912$
Góc quay cực (ống 100mm ở 20°C)	$-2^{\circ} \div -5^{\circ}$	$-6^{\circ} \div -14^{\circ}$
Chiết xuất ở 20°C	$1,468 \div 1,473$	$1,479 \div 1,485$

Tinh dầu citronella tan rất ít trong nước nhưng tan tốt trong cồn (trong 10 thể tích cồn 80%).

Ứng dụng

Tinh dầu citronella được sử dụng rất rộng rãi trong sản phẩm xua đuổi côn trùng và hương liệu.

Khả năng gây dị ứng

Tinh dầu citronella không gây dị ứng cấp thời, gây dị ứng da nhẹ tùy thuộc vào sự quá nhạy cảm đối với tinh dầu citronella.

6.15 TINH DẦU ĐỊNH HƯƠNG

Các tên khác

Oleum caryophyllorum (Latin); nelkenoel (Đức); essence de girofle (Pháp).

Thành phần

Tinh dầu đinh hương chứa 82÷90% eugenol, khoảng 10% acetyleugenol, caryophyllene; một lượng nhỏ furfural, vanillin, methylamylketone.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu đinh hương là tinh dầu bay hơi, thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước nụ, cuống và lá hoa khô caryophyllus aromaticus L. Cây đinh hương được trồng ở Indonesia, Madagasca, Srilanka, Brazin, Ấn Độ. Nụ chứa 17 ÷ 18% tinh dầu, cuống hoa 6% và lá 2 ÷ 3%.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu đinh hương không màu hoặc có màu vàng nhạt, hoặc đậm hơn tùy theo tuổi của cây và có mùi đinh hương đặc trưng.

Trọng lượng riêng ở 25°C : 1,038 ÷ 1,060

Góc quay cực : $\leq 1^{\circ}10'$ (ống đo 100mm ở 25°C)

Chiết xuất ở 20°C : 1,530

Điểm sôi : $\approx 250^{\circ}\text{C}$

Không tan trong nước

Tan trong hai thể tích alcol 70%

Tan nhiều trong alcol cao độ, trong ether, trong acid acetic băng.

Theo tiêu chuẩn B. P. Standard: Tinh dầu đinh hương phải có hàm lượng eugenol $> 85\% \text{ v/v}$ và $< 90\% \text{ v/v}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$)

Tỷ trọng ở 20°C : 1,041 ÷ 1,054g/ml

Chiết xuất ở 20°C : 1,528 ÷ 1,537

Góc quay cực : $0 \div -1,5^{\circ}$

Ứng dụng

Tinh dầu đinh hương kích thích tiêu hóa, nên nụ hoa được dùng làm gia vị trong thực phẩm. Ngoài ra nó còn có tính sát khuẩn, giảm đau nên được dùng trong nha khoa.

Tinh dầu đinh hương được dùng trong hương liệu, trong kem đánh răng, trong nước súc miệng, trong sản phẩm chăm sóc răng, trong kem mặt phủ lên vùng bị đau như chất chống dị ứng nhẹ.

Khả năng gây dị ứng

Với lượng từ 5 đến 10% trong hương liệu và mỹ phẩm, tinh dầu có thể gây sót trong miệng.

6.16 TINH DẦU BẠC HÀ Á

Các tên khác

Oleum menthae carvensis (Latin); essence de menthe du japon (Pháp); japamisches pfefferminzöl (Đức).

Thành phần

Cấu tử chính trong tinh dầu bạc hà Á là: menthol (78 ÷ 83%); menthol ester (4,7 ÷ 5,0%); menton (11,9 ÷ 13,8%).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Cây bạc hà Á (mentha arvensis L.) được trồng đại trà ở Brazil, Paraguay, Trung Quốc, Argentina, Nhật Bản, Thái Lan, Ấn Độ, Việt Nam.

Tinh dầu thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước phần trên mặt đất cây bạc hà Á. Thời gian cất từ 1 giờ rưỡi đến 2 giờ, hiệu suất thu tinh dầu trên nguyên liệu tươi khoảng 0,4 ÷ 0,6%.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu bạc hà Á là chất lỏng vàng nhạt, mùi menthol.

- Tỷ trọng ở 25°C : 0,8997 ÷ 0,9011
- Góc quay cực : -37°11' ÷ 37°29'
- Chiết xuất 20°C : 1,4590 ÷ -1,4595

Ứng dụng

Tinh dầu bạc hà Á dùng để chế biến menthol, được dùng làm chất thơm và sát trùng trong kem đánh răng, nước súc miệng, làm chất thơm trong các sản phẩm thuốc, nước uống, thuốc lá, bánh kẹo, nước hoa và cao xoa bóp...

6.17 TINH DẦU BẠC HÀ ÂU

Các tên khác

Oleum mentha piperitae (Latin), essence de menthe poioree (pháp), pfefferminzoel (Đức).

Thành phần

Tinh dầu bạc hà Âu chứa:

Menthol tự do : 48,5 ÷ 68%

Menthol este : 3,0 ÷ 8,0%

Menthon : 9 ÷ 12%

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được điều chế thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước phần cây trên mặt đất cây bạc hà Âu *mentha piperita L.* Thời gian cất từ 1,5÷2 giờ, hiệu suất khoảng 0,4÷0,6%.

Cây bạc hà Âu được trồng hầu hết các nước châu Âu, Hoa Kỳ, Marốc, Argentina, Úc.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu bạc hà Âu là chất lỏng không màu đến màu vàng nhạt, mùi thơm man mát dễ chịu.

Tỷ trọng ở 15°C : 0,901 ÷ 0,912

Góc quay cực : -21° ÷ -38°

Chiết xuất ở 20°C : 1,460 ÷ 1,463

Hoà tan trong 4 thể tích alcol 70%

Ứng dụng

Do có mùi thơm mát rất tinh tế, nên được dùng nhiều trong các sản phẩm thuốc ngành dược, trong kem đánh răng, nước súc miệng, kẹo gôm, thuốc lá, trong bánh kẹo, nước giải khát và trong công nghệ hương liệu.

6.18 TINH DẦU BẠCH ĐÀN CHANH

Thành phần

Tinh dầu bạch đàn chanh chứa khoảng 70 ÷ 75% citronellal; 13% isopulegol; 5 ÷ 6% citronellol.

Ngoài ra còn có geraniol, β -caryophylen, citronellyl acetate, cineol, terpineol, pinen.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu bạch đàn chanh là tinh dầu dễ bốc hơi, thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước các lá tươi bạch đàn chanh, các loại Eucalyptus họ sim, đặc biệt là loại eucalyptus citroodora hook.

Cây bạch đàn chanh được trồng nhiều ở Brazil, Guatemala, Seychelles, ở Việt Nam cây phát triển tốt ở các tỉnh phía Nam.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu bạch đàn chanh có màu vàng nhạt hoặc hơi sẫm nếu để lâu, mùi sả chanh.

- Tỷ trọng ở 15°C : 0,8658 ÷ 0,8740
- Góc quay cực : +2°48' ÷ -2°48'
- Chiết xuất ở 20°C : 1,4510 ÷ 1,4560
- Tan trong cồn 70° với tỷ lệ 1,3 đến 1,7 lần thể tích.

Ứng dụng

Tinh dầu bạch đàn chanh do giàu citronellal được dùng trong các sản phẩm xua đuổi côn trùng và trong một số hợp hương.

Tinh dầu còn được sử dụng để tách cấu tử citronellal tạo một số hợp chất có hương tính giá trị cao hơn như hydroxycitronellal.

Khả năng gây dị ứng

Tinh dầu bạch đàn chanh không gây dị ứng cấp thời cho da, gây dị ứng nhẹ khi da quá nhạy cảm, nhưng với liều lượng sử dụng trong sản phẩm không đủ gây dị ứng cho da.

6.19 TINH DẦU HYACIN

Các tên khác

Oleum hyacinthi (Latin); hyazinthenoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ hoa của cây *hyacinthus orientalis* L., họ hành bằng phương pháp chiết xuất với dung môi (ether dầu hỏa), hiệu suất khoảng $0,01 \div 0,016\%$. Cây hyacinth được trồng nhiều ở Hà Lan.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu:

Benzylacetate: $36,84 \div 44,24\%$; 2-phenyl alcol: $8,96 \div 16,39\%$

2-phenylacetate: $1,62 \div 2,48\%$; benzylalcol: $1,78 \div 1,95\%$

Tính chất hóa lý

Tinh dầu hyacinth có mùi khó chịu khi ở dạng nguyên chất, khi pha loãng có mùi thơm hoa hyacinth.

- Tỷ trọng ở 15°C : 1,0423

- Góc quay cực : $0^{\circ}12'$

- Chiết xuất ở 20°C : 1,4981

Ứng dụng

Tinh dầu hyacinth dùng để sản xuất nước hoa và những hợp hương cao cấp, dùng trong công nghệ hương liệu và mỹ phẩm.

6.20 TINH DẦU HỒ TIÊU INDONESIA

Các tên khác

Oleum cubebarum (Latin); essence de cubèbe (Pháp); cubebenoel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là các hợp chất sesquiterpen:

β -cubeben	: 11,0%	copaen	: 10,4%
------------------	---------	--------	---------

Cubebol	: 10,0%	δ -cadinene	: 8,8%
---------	---------	--------------------	--------

α -cubeben : 7,1%	α -humulen : 4,9%
β -caryophyllen : 3,7%	nerolidol : 3,5%

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ quả hái khi còn xanh và phôi khô của cây *Piper cubeba* L, họ hồ tiêu thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước.

Cây *piper cubeba* có nguồn gốc ở Indonesia và hiện nay được trồng nhiều ở các đảo Fuva, Sumatra, Kalimantan và Sri Lanka.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu là chất lỏng hơi sánh, màu xanh lá cây nhạt.

Tinh dầu chỉ không màu khi ta bỏ phần dịch hứng cuối, có:

- Tỷ trọng ở 15°C : 0,915 ÷ 0,930
- Góc quang cực : -25° ÷ -45°
- Chiết suất ở 20°C : 1,4938 ÷ 1,4981

Ứng dụng

Tinh dầu có dược tính nên được dùng trong các thuốc chữa viêm phế quản, viêm họng, chữa khó tiêu, thấp khớp...

Tinh dầu được dùng làm hương liệu trong chế biến thực phẩm, đồ uống có và không có cồn, nước hoa, xà phòng thơm và một số sản phẩm khác, lượng tinh dầu cho phép tối đa trong thực phẩm là 0,004% và 0,8% trong các sản phẩm chăm sóc da.

6.21 TINH DẦU LÀI

Các tên khác

Oleum jasmini grandiflori (Latin); essence d jasmin (Pháp); jasmioel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của *Jasmine absolute oil*:

Benzyl acetate : 65%	Linalol : 15%
Geraniol : 10%	α -terpineol : 5%
Cis-jasmon : 3%	Indol : 2,5%

Methyl anthranilate: 1,5%

Thành phần tinh dầu thay đổi tùy theo nguồn nguyên liệu và nơi sản xuất.

Chinese jasmin concrete oil có mùi thơm dịu, thường chứa nhiều methyl anthranilate và ít indol hơn loại jasmine oil thông thường.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu lài được điều chế bằng phương pháp chiết xuất với dung môi hoặc ướp. Dung môi thường được sử dụng ether dầu hỏa hoặc hexan. Dung môi sau khi chiết tinh dầu được bốc hơi trong chân không, cặn còn lại gọi là "jasmine concrete", hiệu suất $0,28 \div 0,34\%$. Hòa tan tinh dầu jasmine concrete trong cồn 95° để lạnh để loại sáp, cát chân không để loại cồn, cặn còn lại được đem cất kéo hơi nước thu được $45 \div 53\%$ tinh dầu jasmine absolute.

Hiệu suất tinh dầu jasmine absolute điều chế bằng phương pháp ướp cao hơn phương pháp dung môi.

Trên thế giới có rất nhiều loại lài, nhưng loài *Jasminum grandiflorum* L là loài chính được trồng để khai thác tinh dầu ở các nước có khí hậu ấm, thuộc châu Âu, châu Á, châu Phi và vùng Thái Bình Dương. Trong khi đó có một số nước như Trung Quốc, Việt Nam loài *Jasmine sambac* được trồng để khai thác tinh dầu, tinh dầu này được gọi là chinese jasmine oil.

Tính chất hóa lý

Jasmine concrete, có mùi thơm hoa lài.

- Nhiệt độ đông đặc là $54 \div 55^\circ\text{C}$
- Chỉ số acid là $0,23 \div 0,27$
- Chỉ số xà phòng là $116,2 \div 119,6$

Jasmine absolute oil: là chất lỏng sánh màu vàng đến vàng nâu, mùi thơm hoa lài.

- Tỷ trọng ở $22^\circ\text{C} = 0,9814$
- Góc quay cực ở $22^\circ\text{C} = +4^\circ 26'$
- Chỉ số khúc xạ ở $22^\circ\text{C} = 1,497$

- Chỉ số acid = 1,6
- Chỉ số xà phòng = 278,06
- Hàm lượng ester tính theo benzyl acetat = 74,8%.

Ứng dụng

Jasmine concrete và jasmine absolute oil được dùng rộng rãi trong công nghệ nước hoa cao cấp. Ngoài ra nó còn được dùng cho những hỗn hợp sử dụng cho các sản phẩm chăm sóc da, trong các hợp hương cho thức uống có cồn, trong ướp trà và bánh kẹo.

6.22 TINH DẦU OẢI HƯƠNG - TINH DẦU LAVĂNG

Các tên khác

Oleum lavandulae (Latin); essence de lavande lavandeloel (Đức).

Thành phần

Tinh dầu lavender chứa linalyl acetate, linalol, pinene, limonene, geraniol và cineol. Hàm lượng ester quy theo linalyl acetate không được nhỏ hơn 35% kl/kl.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu lavender là loại tinh dầu bay hơi, nhận được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước các hoa tươi lavandula officinalis (cây này được trồng ở hầu hết các nước châu Âu, Hoa Kỳ, Trung Quốc, Ấn Độ). Hiệu suất thu tinh dầu 0,8 ÷ 1,5%; thời gian cất 90 phút.

Tính chất hóa lý

Tính chất hóa lý của tinh dầu thay đổi tùy theo nguồn nguyên liệu:

Tính chất	Anh	Các nước khác
Tỷ trọng ở 20°C	0,875 ÷ 0,897	0,880 ÷ 0,892
Góc quay cực ở 25°C	-5° ÷ -13°	-3° ÷ -10°
Chiết xuất ở 20°C	1,459 ÷ 1,474	1,459 ÷ 1,464

Tinh dầu lavander là chất lỏng không màu hoặc có màu vàng nhạt, hoặc vàng lục nhạt với mùi thơm ngọt đặc trưng của Lavander.

Ứng dụng

Tinh dầu lavander được dùng trong công nghệ mỹ phẩm và hương liệu. Tinh dầu còn có tác dụng diệt côn trùng, diệt khuẩn, trung hòa nọc độc rắn.

Khả năng gây dị ứng

Liều cao tinh dầu là chất độc gây ngủ, có thể làm chết người do co giật.

6.23 TINH DẦU CHANH

Các tên khác

Oleum citri (Latin), Essence de Citron (Pháp), Citronenoel (Đức).

Thành phần

Tinh dầu chanh chứa khoảng 90% limonené, terpinene, phellandrene và pinene; 4-6% aldehyd quy tính theo citral, ngoài ra còn có citronellal, geranylacetat và sesquiterpene.

Tinh dầu lá chanh được khai thác từ lá cây chanh citrus limon L họ cam rutaceae. Tinh dầu có thành phần chính là các aldehyd: Neral 7,6÷22,5%, geranal (14,5÷31,8%), citronellal (1,9÷3,7%); các alcol: linalol, nonanol, geraniol, nerol (3,3÷10,5%), các este của các alcol trên (>10%).

Tinh dầu lá chanh Việt Nam có chứa: neral (6%), geranal (24,7%), linalol (2,5%), borneol (5%), linalyl acetate (2,5%).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu chanh là tinh dầu bay hơi, có được từ sự ép vỏ chanh (citrus medica var. limonum họ cam (rutaceae)).

Cây chanh citrus limon được trồng ở các vùng Địa Trung Hải, các nước Bắc Phi, Hoa Kỳ, Nam Mỹ, Trung Quốc, Ấn Độ và các nước Đông Nam Á.

Hiệu suất thu tinh dầu 0,1÷0,3% trên cả quả; 0,7÷1,7 % trên vỏ quả và 14,3÷18,8 % trên vỏ ngoài quả.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu chanh là chất lỏng có màu vàng nhạt hoặc vàng chanh với mùi đặc trưng chanh.

Khối lượng riêng ở 25°C : 0,849 ÷ 0,855

Góc quay cực ở 25°C : +57 ÷ 65°6 (ống đo 100mm)

Chiết xuất ở 25°C : 1,4742 ÷ 1,4755

Tan ít trong nước, tan trong alcol và trong acid acetic băng.

Tinh dầu chanh phải được trữ đầy trong chai kính, nơi thoáng mát và tránh ánh sáng.

Ứng dụng

Có thể dùng trong các hương có mùi chanh, trong kem, trong thuốc làm trắng tóc, trong kem đánh răng, nước súc miệng..., là cấu tử trong một vài hợp hương dùng trong kem, phấn và đặc biệt là lotion chăm sóc mặt... Ngoài ra, tinh dầu chanh còn được sử dụng rất nhiều trong thực phẩm và cả trong ngành dược để làm thơm thuốc.

Khả năng gây dị ứng

Tinh dầu chanh nếu dùng ở dạng đậm đặc có thể gây dị ứng cấp thời cho da. Tuy nhiên trong các sản phẩm, nó thường được dùng dưới 1% nên thường không gây dị ứng cho da.

6.24 TINH DẦU LINALOE

Các tên khác

Oleum linaloës (Latin), essence de linaloe du mexique (Pháp), mexikanis ches linaloeoel (Đức).

Thành phần

Cấu tử chính gồm linalool (60÷70%), geraniol, nerol, methyl heptenol, methyl heptenone, myrcene và những sesquiterpenes khác.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước các vỏ bào gỗ cây bursera delpechiana pois. được trồng nhiều ở

Mexico, ngoài ra còn được trồng nhiều ở Ấn Độ. Nguyên liệu phải tránh tối đa sự tiếp xúc quá nhiệt để tránh sự thủy phân linalyl acetate.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu là chất lỏng dễ bốc hơi, không màu hoặc màu vàng nhạt, mùi hoa hồng dễ chịu, hơi camphor nhẹ.

- Khối lượng riêng ở 15°C : 0,883 ÷ 0,889
- Góc quay cực : -5°26' ÷ -13°8'
- Chiết suất ở 20°C : 1,4587 ÷ 1,4612
- Chỉ số acid : 0,8 ÷ 2,7
- Hàm lượng ester (quy theo linalyl acetat) : 14 ÷ 27%
- Hàm lượng alcol tổng (quy theo linalool) > 85%
- Độ tan trong EtOH 60 % : 1:4

Ứng dụng

Vì nó khá bền trong kiềm nên thỉnh thoảng nó được dùng trong các hợp hương trong các sản phẩm chứa thioglycolate, lotion, mỹ phẩm và xà phòng thơm, ngoài ra nó cũng còn dùng trong các hợp hương thực phẩm, nước giải khát không cồn và kẹo.

Khả năng gây dị ứng

Không có phản ứng gây dị ứng tức thời lên da.

6.25 TINH DẦU MÀNG TANG

Các tên khác

Oleum Litseae cubeba (Latin)

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ quả của cây Màng Tang Litsea cubeba (Lour) Pers., họ long não (Lauraceae) bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Hiệu suất tinh dầu trong quả khô là 5÷7%, có khi đạt tới 10÷15%.

Cây màng tang được phân bố khắp các khu vực thuộc vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới trên thế giới, ngoại trừ châu Phi.

Việt Nam trồng loại màng tang Litsea cubeba, là nguồn cho tinh dầu giàu citral.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là citral (neral và geranial) với hàm lượng hơn 75%.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu màng tang litsea cubeba oil là chất lỏng màu vàng đến nâu vàng, mùi thơm lemon grass oil.

- Tỷ trọng ở 15°C : 0,8725 ÷ 0,9168
- Góc quang cực : +5° ÷ +35°
- Chiết suất ở 20°C : 1,4675 ÷ 1,4684

Ứng dụng

Tinh dầu màng tang là nguồn tinh dầu giàu citral, nên được dùng trong công nghiệp dược để tổng hợp vitamin A. Ngoài ra, tinh dầu cũng được dùng nhiều trong nước hoa, hương liệu

6.26 TINH DẦU QUÝT

Các tên khác

Oleum mandarinne (Latin), essence de mandarines (Pháp), mandarinenoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai từ vỏ quả cây quýt, họ cam với những nhóm quýt chính sau: citrus reticulata blanco (Philippin); citrus nobilis loureiro (Đông Dương); citrus unshiu marcovitch (Nhật Bản); citrus deliciosa tenore (Địa Trung Hải).

Tinh dầu quýt được điều chế bằng phương pháp ép, với khoảng 1000 quả được 400g tinh dầu.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là các hợp chất hydrocacbon, monoterpenic (limonen và γ-terpinen), các hợp chất có hàm lượng

thấp chứa oxy tạo mùi thơm đặc biệt như các aldehyd và các alcol (<1%). Ngoài ra còn có thành phần đặc trưng của tinh dầu quýt là methyl-N-methyl anthranilate (<1%).

Tinh dầu lá quýt được khai thác từ lá cây quýt. Do có nhiều giống khác nhau nên thành phần của tinh dầu cũng thay đổi nhiều, có loại giàu Linalol (59,2%), có loại giàu Methyl-N-methyl anthranilet (65,7%).

Tính chất hóa lý

Tinh dầu quýt là chất lỏng màu vàng đỏ, cho huỳnh quang tím nhạt khi pha loãng tinh dầu trong cồn, có:

Tỷ trọng ở 20°C : 0,8540 ÷ 0,8541

Góc quay cực : 73° ÷ 73°4

Chiết xuất ở 20°C : 1,4753 ÷ 1,4775

Ứng dụng

Tinh dầu quýt được dùng nhiều trong công nghệ thực phẩm để pha chế thức uống, bánh kẹo. Ngoài ra còn được dùng trong công nghệ nước hoa và các hợp hương của các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

6.27. TINH DẦU HOA CAM ĐẮNG

Các tên khác

Oleum florum aurantii (Latin), essence de neroli (Pháp), nerolioel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu hoa cam đắng và các sản phẩm chiết suất khác được khai thác từ hoa cây cam đắng citrus aurantium L. họ cam (rutaceae). Tinh dầu hoa cam đắng có các dạng sau:

Orange flower water absolute oil: nhũ trong nước cất (chứa khoảng 1/2 lượng tinh dầu toàn phần) thu được khi chiết lấy tinh dầu bằng ether hoặc ether dầu hỏa, bốc hơi dung môi trong chân không, sẽ thu được tinh dầu loại này.

Concrete oil: chiết suất tinh dầu trong hoa bằng dung môi (thường là ether dầu hỏa), bốc hơi dung môi trong chân không, dịch còn lại lăn sáp được gọi là concrete oil, hiệu suất 0,2÷0,4%.

Orange flower absolute oil: từ concrete oil loại sáp bằng cách hòa tan trong một ít cồn, để lạnh, lọc để loại sáp. Loại cồn bằng cách bốc hơi trong chân không. Dịch chiết còn lại đem cất kéo hơi nước, sẽ thu được hai phần: phần tinh dầu và phần nước cất bão hòa tinh dầu. Chiết phần nước bão hòa tinh dầu bằng ether dầu hỏa, loại dung môi trong chân không, thu được phần tinh dầu: trộn hai loại tinh dầu với nhau sẽ được tinh dầu Orange flower absolute oil. Hiệu suất 36÷55% so với phần concrete oil, tức 0,6÷0,9% so với nguyên liệu.

Cây cam đắng được trồng nhiều ở các vùng địa trung hải: Italia, Tây Ban Nha, Marốc, Tunisi, Algeri.

Thành phần

Thành phần	Neroli oil	Orange water absolute oil	Orange absolute oil
Linalol	30,6	44,2	32,0
2-phenylethyl alcol	-	1,9	4,5
α-Terpineol	3,0	18,5	2,4
Citronellol	0,2	0,2	0,5
Nerol	0,5	2,8	0,9
Linalyl acetat	9,1	-	16,8
Geraniol	2,0	6,4	1,5
Indol	0,1	0,1	1,0
Methyl anthranilat	0,3	4,1	3,0
Neryl acetat	1,7	0,5	0,8
Geranyl acetat	2,9	0,5	0,6
Nerolidol	4,0	1,7	7,6
Farnesol	4,0	0,5	7,7

Tính chất hóa lý

Tính chất	Neroli oil	Orange water absolute oil	Orange absolute oil
Cảm quan:	Chất lỏng vàng nhạt chuyển nâu đỏ trong không khí, thơm rất dễ chịu.	Chất lỏng vàng nhạt chuyển nâu đỏ trong không khí, thơm rất dễ chịu.	Chất lỏng vàng nhạt chuyển nâu đỏ trong không khí, thơm rất dễ chịu.
Tỷ trọng ở 15°C	0,870 ÷ 0,881	0,9193 ÷ 0,9482	0,889 ÷ 0,929
Góc quay cực	+1°30' ÷ +12°	0° ÷ +0°35'	-0°48' ÷ -4°06'
Chiết suất ở 20°C	1,468 ÷ 1,474	1,4836 ÷ 1,4928	1,4727 ÷ 1,470
Hàm lượng methyl anthranilat (%)	0,45 ÷ 1,1	8,7 ÷ 9,4	2,7 ÷ 15

Ứng dụng

Cả ba loại neroli oil, orange water absolute oil, orange absolute oil đều là nguồn nguyên liệu rất quan trọng trong công nghệ sản xuất nước hoa.

6.28 TINH DẦU HƯƠNG NHU TRẮNG**Các tên khác**

Russian basil oil (Anh), oleum ocimum gratissimi (Latin).

Thành phần

Tinh dầu hương nhu chứa 70÷75% eugenol ($C_{10}H_{12}O_2$), germacren D (7÷8%), ngoài ra còn có caryophyllen oxid, cardinen, terpinen-4-ol, α-thujon, α-cubeben, α-copaen, β-bourbonen, β-cubeben ...

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu hương nhu là dầu bay hơi thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước cành lá cây hương nhu trắng *ocimum gratissimum L* (Lamiaceae), hiệu suất thu khoảng 0,54%. Cây hương nhu trắng được trồng ở các nước nhiệt đới.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu hương nhu là chất lỏng màu vàng nhạt, đến nâu, mùi hương nhu đặc trưng, vị cay nóng.

- Tỷ trọng ở 30°C : 1,557
- Góc quay cực ở 20°C: -20,2° ÷ -15,6°
- Tan trong cồn 80°.

Ở Việt Nam có hai loại tinh dầu hương nhu trắng:

Loại nhẹ hơn nước: được cất ra vào giờ đầu, có màu vàng nhạt, chuyển sang màu nâu nhạt khi để lâu, mùi eugenol đặc trưng.

- Tỷ trọng ở 15°C : 0,970
- Chiết xuất ở 20°C : 1,5112
- Hàm lượng eugenol : 45÷55%.

Loại nặng hơn nước khi chưng cất nước ngưng tụ đục, bắt đầu có tinh dầu hương nhu nặng, có màu vàng nhạt, và nâu dần theo thời gian, mùi eugenol đặc trưng

- Tỷ trọng ở 25°C : 1,025
- Chiết xuất ở 25°C : 1,5250
- Hàm lượng eugenol : 70÷85%.

Ứng dụng

Tinh dầu hương nhu được dùng trong hương liệu, trong các sản phẩm chăm sóc răng miệng như kem đánh răng, nước súc miệng, trong nha khoa và dầu cao xoa.

Khả năng gây dị ứng

Với lượng sử dụng cao hơn 5÷10% có thể gây sốt. Tuy nhiên thường tinh dầu đinh hương được phân phối trong hợp hương cho những sản phẩm mỹ phẩm ở dưới mức này nên thường vô hại cho da.

6.29 TINH DẦU CAM, TINH DẦU VỎ CAM CHANH

Các tên khác

Oleum aurantii duleis (Latin), essence d'orange portugal (Pháp), swesses pomeranzenschalenoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được sản xuất từ vỏ quả cây cam ngọt hay cây cam chanh citrus sinensis L, citrus aurantium L. họ cam (rutaceae)

bằng phương pháp ép (quả cam sau khi hái, được đưa vào bộ phận bóc vỏ, rồi xay nhỏ, cho vào túi lưới và ép).

Dịch ép được để lắng, gạn, ly tâm để lắng tinh dầu. Tinh dầu thu được bảo quản trong phòng tối, sau ít nhất 14 ngày sẽ xuất hiện mùi thơm rất tinh tế. Hiệu suất thu sản phẩm là $0,272 \div 0,318\%$.

Bã thu thêm tinh dầu bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, cho tinh dầu chất lượng kém hơn, hiệu suất thu là $0,318 \div 0,344\%$.

Cây citrus được trồng nhiều ở Brazil, Hoa Kỳ, Mexico, Nhật Bản, Israen, Italia, Trung Quốc, Úc, Argentina, Nam Phi, Ghine, Cuba, Jamaica, Tay Ban Nha, Gana, Marốc, Paraguay.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là Limonen ($>90\%$). Các thành phần tạo mùi thơm tinh tế là do các hợp chất chứa oxy (aldehyd, alcol, este ... $<1\%$). Các aldehyd chính chiếm so với tổng aldehyd: octanal ($20 \div 30\%$), decanal ($17 \div 23\%$), citral a và b ($33 \div 41\%$).

Ứng dụng

Tinh dầu được dùng nhiều trong công nghệ thực phẩm và một ít trong công nghệ hương liệu.

6.30 TINH DẦU SÀ HỒNG

Các tên khác

Oleum palmarosae (Latin), essence de geranium des indes (Pháp), palmarosaoel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là geraniol và geranyl acetate. Hàm lượng hai thành phần này tùy vùng, ví dụ:

- Tinh dầu palmarosa của Brazil khoảng 81% và 14,4%
- Của guatemalian khoảng 60% và 17,3% (còn có nerol khoảng 14,8%)

- Của Ấn Độ là 76,2% và 9,1%; của Madagasca là 84% và 8%.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu nhận được từ sự cất cuồn hơi nước của cây sả thu hoạch giữa tháng 9 và 10. Hiệu suất thu tinh dầu tùy theo nguyên liệu đầu:

- Toàn cây : 0,10÷0,40%
- Lá : 0,10÷0,25%
- Cành mang hoa : 0,45÷0,52%
- Thân : 0,01÷0,05%.

Tính chất hóa lý

Tinh sả hồng dạng lỏng màu vàng nhạt, mùi hồng đặc trưng, tông cỏ nhẹ.

- Khối lượng riêng ở 20°C : 0,882 ÷ 0,896
- Chiết xuất ở 20°C : 1,4715 ÷ 1,4780
- Góc quay cực ở 20°C : -3° ÷ +3°
- Hàm lượng alcol quy theo geraniol : 84 ÷ 94%
- Độ tan trong cồn 70% : 1:2
- Mùi ngọt, hồng tông cỏ nhẹ.

Ứng dụng

Tinh dầu sả hồng palmarosa được sử dụng nhiều trong hương liệu và mỹ phẩm cho những hợp hương cần geraniol và geranyl acetate là cấu tử chính. Ngoài ra nó còn được sử dụng khá phổ biến trong các hợp hương dùng cho thuốc lá, kẹo, bánh.

Khả năng gây dị ứng

Không gây dị ứng tức thời lên da.

6.31 TINH DẦU HOẮC HƯƠNG

Các tên khác

Oleum foliorum patchouli (Latin), essence de patchouli (Pháp), patchoulioel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ phần trên mặt đất chủ yếu là lá của cây hoắc hương pogostemon cablin benth, họ bạc hà lamiaceae, bằng phương pháp cất không dùng hơi nước. Nguyên liệu được cất ngay sau khi thu hoạch, thời gian cất nên từ 6÷8 giờ. Hiệu suất thu tinh dầu là 2,5÷3,5%, tính trên nguyên liệu phơi khô trong râm.

Nước sản xuất chính là Indonesia, Trung Quốc, một ít ở Ấn Độ và Malaysia.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là patchouli alcol (23,6÷45,9%) và các hợp chất hợp chất hydrocacbon sesquiterpen.

Tinh dầu hoắc hương Việt Nam có chứa patchouli alcol (32÷38%).

Ứng dụng

Tinh dầu hoắc hương được dùng trong công nghệ thực phẩm. Ngoài ra, nó còn được dùng trong công nghệ hương liệu, pha chế nước hoa và các hợp hương dùng cho các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

6.32 TINH DẦU PEARL

Tinh dầu pearl là dạng nhũ hoặc huyền phù của guanine

Công thức: C₅H₅N₅O guanine

Các tên khác

2-amino-6-oxy purine; 2-Aminohypoxanthine

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Có trong phân chim ở dạng muối canxi, trong phân của một số động vật khác, trong vảy cá mòi (khoảng 4%), trong những vảy các loài cá khác (0,2÷0,5%). Tinh dầu pearl trong thương mại chứa từ 12 ÷ 50% guanine ở dạng nhũ hóa trong nước hoặc trong dầu.

Tính chất hóa lý

Theo phương pháp chuẩn bị guanine: Có thể ở dạng vô định hình hay tinh thể mịn, điểm chảy 360°C kèm theo sự phân hủy. Không tan trong trong nước, tan nhẹ trong acol, tan trong kiềm loãng.

Ứng dụng

Chuẩn bị guanine huyền phù ở dạng của các tinh thể mịn trong castor oil hay trong các chất lỏng hữu cơ khác để tạo màu óng ánh trong sơn móng, trong son môi và các sản phẩm cần óng ánh khác.

Khả năng gây dị ứng

Người ta cũng phát hiện một số ít trường hợp gây dị ứng da, mặt của sơn móng chứa guanine, đặc biệt guanine lấy từ vảy cá.

6.33 TINH DẦU HỒ TIÊU

Thành phần

Hoạt chất cay chính của hạt tiêu là piperin. Hồ tiêu đen chứa 4,9÷7,7% piperin, hồ tiêu trắng chứa 5,5÷5,9% piperin.

Thành phần chính là các mino và sesquiterpea: limonen 24,0%; salpinen 17,9%; β-pinен 15,7%; α-terpinen 9,9%; α-pinен 7,8%; β-caryophyllen 5,3%; nerolidol 3,0%; α-thujen 2,1%; δ-3-caren 2,0% bisabolen 1,2%; α-copaen 1,2%; amorphen 1,0%...

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ quả của cây hồ tiêu *piper nigrum* L. (Họ hồ tiêu *piperaceae*), thu tinh dầu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước (tinh dầu tập trung ở lớp vỏ ngoài, hiệu suất 1÷2,6%).

Peper oleoresin được chiết xuất bằng dung môi hữu cơ (methanol hoặc methylen chlorid), sau đó loại bỏ dung môi.

Cây hồ tiêu *Tiper nigrum* L. được trồng nhiều ở các nước Malaysia, Indonesia, Ấn Độ, Sri Lanka, Trung Quốc và Việt Nam.

Sản phẩm hồ tiêu có hai loại, hạt hồ tiêu đen, thu hái khi quả chưa chín hẳn, rồi đem phơi khô, trong khi hạt hồ tiêu trắng được chế biến từ quả chín, chà xát để loại bỏ lớp vỏ bên ngoài rồi đem phơi khô. Hồ tiêu đen thơm hơn nhưng kém cay hơn hồ tiêu trắng (tiêu sọ).

Tính chất hóa lý

Tinh dầu là chất lỏng màu vàng nhạt, mùi thơm nóng không cay, có:

Tỷ trọng ở 15°C : $0,873 \div 0,916$

Góc quang cực : $-10^{\circ} \div +3^{\circ}$

4. Ứng dụng

Hạt tiêu, tinh dầu và nhựa dầu tiêu được sử dụng hầu hết các nước, dưới dạng gia vị trong chế biến thức ăn. Tinh dầu mang lại hương thơm, nhựa dầu mang đến vị cay, lượng tinh dầu cho phép đưa vào thực phẩm tối đa là 0,04%

6.34 NHỰA PERU

Các tên khác

Indian balsam; China oil; Blacle balsam

Công thức hay thành phần

Chứa 50 đến 60% ester của cinnamic và benzoic acid, khoảng 28% nhựa, styracine và vanillin.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Nhựa Peru là loại nhựa sền sệt chảy ra từ thân cây của myroxylon pereoe (royle), klotzsch, sau khi vỏ cây bị đập và đốt bề mặt.

Tính chất hóa lý

Nhựa Peru là một chất lỏng nâu đậm sền sệt có mùi vani. Không tan trong nước, tan trong cồn 90° (tỷ lệ thể tích 1:1, tan một phần trong ether, tan trong cloroform, petroleum nhẹ (t_s : $50 \div 60^{\circ}\text{C}$) và acid acetic.

Nhựa Peru thương mại phải chứa 53% basalmic este với chỉ số xà phòng không được nhỏ hơn 235.

Khối lượng riêng ở $15,5^{\circ}\text{C}$: $1,1140 \div 1,170$.

Ứng dụng

Nhựa peru là chất kích thích cục bộ và có thể dùng trong một vài lotion chăm sóc tóc. Trong các sản phẩm chăm sóc răng nó là một trong những chất tẩy các vết bám trên răng. Dùng trong các sản phẩm ngoài da để chữa các vết thương, vết bỏng ung nhọt, vết nứt, ghẻ, chỗ phỏng...

Khả năng gây dị ứng

Một số người nhạy cảm và bị viêm da do nhựa peru.

6.35 TINH DẦU LÁ CAM ĐẮNG

Các tên khác

Oleum petigrain (Latin), essence de petigrain (Pháp), petitgrainoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu lá cam đắng được khai thác từ lá và cành non của cây cam đắng citrus aurantium L. họ cam (rutaceae) bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, thời gian 2÷2 1/2 giờ. Hiệu suất 0,20 ± 0,25%.

Các nước sản xuất chính: Paraguay, Jamaica, Dominic, Haiti, Brazil và Italia.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là linalyl acetat (45,9%), linalol (20,2%), limonen (5,4%), α-terpineol (4,0%), geranylacetat (3,5%), geraniol (3,0%), nerylacetat (2,2%).

Tính chất hóa lý

Tinh dầu lá cam đắng là chất lỏng màu vàng nhạt, mùi thơm gần giống mùi tinh dầu hoa cam đắng, vị hơi đắng.

- Tỷ trọng ở 15°C : 0,885 ± 0,900
- Góc quay cực : +8° ± -4°
- Chiết suất ở 20°C : 1,459 ± 1,466

Ứng dụng

Tinh dầu lá cam đắng được dùng trong công nghệ hương liệu để pha chế nước hoa và có trong các hợp chất dùng trong các sản phẩm mỹ phẩm chăm sóc cá nhân.

6.36 TINH DẦU HƯƠNG THẢO

Các tên khác

Oleum rosmarini (Latin), rosemarinoel (Đức), essence de rosmarin (Pháp).

Thành phần

Tinh dầu hương thảo chứa borneol, bornyl acetate, camphor, β -caryophylen, eucalyptol, camphene.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu hương thảo có được từ sự cất kéo hơi nước cành có mang hoa và lá của rosmarinus officinalis, linn họ bạc hà (lamiaece). Cây rosmarin có nguồn gốc ở Địa Trung Hải được trồng khắp nơi ở châu Âu. Hiệu suất khi chiết nguyên liệu tươi $0,2\div1\%$, nguyên liệu khô $1,5\div2\%$.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu hương thảo không màu hoặc có màu vàng nhạt có mùi hương thảo đặc trưng. Khối lượng riêng ở 25°C : $0,894 \div 0,912$.

Tính chất của tinh dầu tùy theo phần của cây và thổ nhưỡng.

Tinh dầu hương thảo tan trong một lượng thể tích bằng nhau của cồn 90% và trong 10 thể tích alcol 80%.

- Tỷ trọng ở 20°C : $0,895 \div 0,914$

- Góc quay cực : $-5^{\circ} \div +10^{\circ}$

- Chiết suất ở 20°C : $1,466 \div 1,476$.

Theo B.P standard:

Tinh dầu hương thảo không chứa thấp hơn 2% kl/kl este quy tính theo bornylacetat ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$) và không thấp hơn 9% kl/kl alcol quy theo borneol ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$).

Ứng dụng

Tinh dầu hương thảo được dùng trong các sản phẩm xoa bóp da đầu và massage.

Khả năng gây dị ứng

Tương ứng với lượng sử dụng trong sản phẩm chăm sóc tóc, da đầu và massage không đủ gây dị ứng.

6.37 TINH DẦU BẠCH ĐÀN HƯƠNG

Các tên khác

Oleum ligni santali (Latin), essence de santal (Pháp), sandelholzoel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ gỗ cây bạch đàn hương *santalum album L.*, (họ bạch đàn hương *santalaceae*) bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Gỗ được bào nhỏ, ngâm trong nước 48 giờ rồi đem cất, thời gian cất từ 48÷72 giờ, dưới áp suất $1,4\div2,8\text{kg/cm}^2$. Hiệu suất tinh dầu phụ thuộc vào nguyên liệu, cao nhất ở gỗ rễ (10%), gỗ thân (4÷8%), gỗ cành (2÷4%).

Các nước trồng nhiều bạch đàn hương là Ấn Độ, Trung Quốc, Indonesia, Timor, Fiji đến tận Bắc Úc, ở Việt Nam cũng có trồng.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu là santolol, chủ yếu là hai đồng phân. Hàm lượng thay đổi theo từng vùng: trong Indian oil, α và β santabol là 48,44 và 28,76%; trong Chinese oil là 49,99 và 8,76%; ngoài ra, còn có một số alcol sesquiterpen khác như bisabolenol, các aldehyd và rất nhiều thành phần khác có hàm lượng thấp.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu bạch đàn hương là chất lỏng sánh, mùi thơm giữ được rất lâu.

- Tỷ trọng ở 20°C = $0,971\div0,983$

- Góc quay cực = $-15^{\circ}58' \div -20^{\circ}$
- Chiết xuất ở 20°C = $1,505 \div 1,510$

Ứng dụng

Tinh dầu bạch đàn hương được dùng trong công nghệ hương liệu, pha chế nước hoa, đóng vai trò là chất định hương và chất thơm. Gỗ dùng làm các đồ dùng, đặc biệt phục vụ cho nghi lễ tôn giáo.

6.38 TINH DẦU XÁ XI

Các tên khác

Oleum sassafras (Latin), essence de sassafras (Pháp), sassafrasoel (Đức).

Thành phần

Trong tinh dầu vỏ rễ: cấu tử chính là safrole ($>90\%$), ngoài ra còn có α -pinene, phellandrene, eugenol và D-camphor.

Trong tinh dầu của lá: cấu tử chính α - pinene, phellandrene, citral, geraniol và linalool (dạng tự do hoặc dạng ester).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước của vỏ rễ hay lá. Tinh dầu nhận được từ hai nguồn có thành phần rất khác nhau.

Tinh dầu được khai thác nhiều nhất ở hai nước: Ở Trung Quốc từ cây *cinnamomum porrecterum* và ở Brazil từ cây *ocolea odorifera*.

Tính chất hóa lý tùy bộ phận lấy tinh dầu

Tinh dầu vỏ rễ: Tinh dầu xá xị từ vỏ rễ nhận được từ chưng cất lôi cuốn bằng hơi nước có hiệu suất $6 \div 9\%$ nếu chỉ chưng cất vỏ, hay $1,8\%$ nếu chưng cất toàn bộ phần rễ. Tinh dầu là chất lỏng màu vàng cam nhạt, mùi và vị đặc trưng.

- Khối lượng riêng ở 25°C : $1,065 \div 1,076$
- Góc quay cực ở 25°C : $+2 \div +3^{\circ}38'$

- Chiết xuất ở 20°C : 1,527 ÷ 1,5311
- Độ tan trong EtOH 90% : 1:1 ÷ 1:2
- Điểm đông : 4,5 ÷ 6,9°C

Tinh dầu lá: Tinh dầu từ lá mùi the rất dễ chịu giống chanh và khác hẳn tinh dầu lấy từ vỏ rễ.

- Tỷ trọng ở 20°C ~ 0,872
- Góc quay cực ~ + 6
- Dịch ngâm: 20 % trong EtOH 60 %

Ứng dụng

Tinh dầu từ lá, tinh dầu từ rễ vỏ, sử dụng trong mỹ phẩm và một ít trong thực phẩm, lấy cấu tử chính safrol để tổng hợp những dẫn xuất isosafrol, heliotropin, ethyl anilin, là những hợp chất có hương tính đặc biệt tạo vị ngọt cho hợp hương rất mạnh.

6.39 TINH DẦU HỒI

Các tên khác

Oleum anisi stellati (Latin), essence de badiane (Pháp), starnanisoel (Đức).

Thành phần

Thành phần chính tinh dầu là trans Anethol (71,2÷91,8%).

Tinh dầu từ lá hồi có chứa 15 tinh dầu, thành phần chính là trans-anethol (>90%).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu hồi thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước quả của cây đại hồi illicum verum hook.f. Họ hồi (Illiciaceae). Hiệu suất thu tinh dầu 2,5÷3% quả tươi và 9% quả khô.

Cây đại hồi illicum verum được trồng nhiều ở các tỉnh phía nam Trung Quốc kể cả đảo Hải Nam và ở Việt Nam (Lạng Sơn).

Ứng dụng

Quả hồi và tinh dầu hồi được dùng là gia vị và hương liệu cho rất nhiều sản phẩm thực phẩm. Hàm lượng sử dụng tối đa cho phép là 0,07%.

Ngoài ra tinh dầu còn được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc răng miệng. Trong y dược, phối hợp với các vị thuốc khác để chữa đau bụng, lợi sữa, đau dây thần kinh thấp khớp.

Tinh dầu hồi còn là nguyên liệu tổng hợp các thuốc oestrogen (deihylstilbestro, diethylstibestrol propionat) và các tập hợp chất thơm dùng trong hương liệu (p-anisaldehyd).

6.40 TINH DẦU TRÀM TRÀ

Các tên khác

Oleum melaleuca alternifoliae (Latin)

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ lá cây tràm trà, melaleuca alternifolia họ sim (myratceae), bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, hiệu suất thu tinh dầu khoảng 1,8%, thời gian cất là 6,5 giờ.

Cây tràm trà có nguồn gốc và được trồng ở Úc, nay được trồng ở nhiều nước trên thế giới. Việt Nam đang có kế hoạch trồng cây này để khai thác tinh dầu.

Thành phần chính

Của tinh dầu là terpinen-4-ol (đến 45%) và cineol (3÷7%).

Tinh dầu của tràm trà Việt Nam chứa 40% terpinen-4-ol.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu tràm trà là chất lỏng màu vàng sáng, mùi dễ chịu.

Tỷ trọng ở 15°C : 0,8950 ÷ 0,9050

Góc quang cực : +6°48' ÷ +9°48'

Chiết suất ở 20°C : 1,4760 ÷ 1,4810

Ứng dụng

Tinh dầu tràm trà có tác dụng kháng khuẩn và kháng nấm vì vậy được dùng trong y học để chữa một số bệnh ngoài da. Ngoài ra tinh dầu tràm còn được dùng trong công nghệ hương liệu và mỹ phẩm.

6.41 TINH DẦU THYM

Các tên khác

Oleum thymi (Latin), essence thym (Pháp), thymianöl (Đức)

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu thym được khai thác từ phần trên mặt đất của cây thymus vulgaris L., (họ bạc hà: lamiaceae) bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, hiệu suất tinh dầu: $0,69 \div 0,745$ cát trong 8 giờ.

Cây thymus vulgaris ưa khí hậu ẩm, được trồng nhiều ở các nước ven bờ Địa Trung Hải, Pháp, Đức, Anh và một số nước châu Á như Ấn Độ, Trung Quốc.

Thành phần

Thành phần chính của tinh dầu: thymol ($16,55 \div 28,245\%$) carvacrol ($0,61 \div 1,72\%$). Thành phần này thay đổi tùy theo nguyên liệu khai thác.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu thym là chất lỏng màu đỏ nâu thẫm, mùi dễ chịu.

Tinh dầu được sản xuất ở Pháp có các chỉ số sau:

- Tỷ trọng ở 15°C : $0,901 \div 0,931$
- Góc quay cực : $0 \div -4^{\circ}$
- Chiết xuất ở 20°C : $1,490 \div 1,500$

Phân biệt white thyme oil là tinh dầu có được từ sự tinh chế lại của tinh dầu red thyme oil.

Ứng dụng

Tinh dầu thyme được dùng trong công nghệ nước hoa và các hợp hương dùng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân như: xà phòng, nước tẩy rửa, nước xịt miệng..., tinh dầu lá và cành còn được dùng nhiều trong các sản phẩm thực phẩm. Hàm lượng tối đa được dùng trong thực phẩm là 0,003%. Ngoài ra thyme có tác dụng trị kí sinh trùng và tinh dầu thym còn được dùng trong trị liệu các bệnh đau đầu, viêm đường tiêu hóa và viêm phế quản.

6.42 TINH DẦU THÔNG

Các tên khác

Oleum terebinthinae (Latin), essence de térbenthine (Pháp), terpentinoel (Đức).

Thành phần chính

Là pinene (α và β) chiếm khoảng 80÷95%.

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu thông turpentine thu được bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước nguyên liệu nhựa thông vừa mới thu hoạch (oleo-gum-resin) của cây thông Pinus. Trước khi cất phải làm nóng chảy nhựa để loại các tạp chất như gỗ, đất đá, sau đó đem chưng cất lôi cuốn hơi nước hoặc cất chân không. Hiệu suất thu tinh dầu khoảng 20÷24%. Cặn còn lại được tinh chế bằng cách làm nóng chảy nhiều lần ta thu được colophan hay resin.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu là chất lỏng linh động trong suốt, không màu, mùi balsam đặc trưng gây ấm.

Các hằng số đặc trưng:

- Tỷ trọng ở 15,5°C : 0,860 ÷ 0,875
- Chiết xuất ở 20°C : 1,465 ÷ 1478
- Điểm sôi đầu : 150÷160°C
(>90% được chưng dưới 170 °C)
- Gốc quay cực : +11° 19'

Khi chưng cất tuyệt đối khan để tránh phản ứng oxy hóa α và β -pinene.

Ứng dụng

Tinh dầu thông turpentine có ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều ngành: hương liệu dược phẩm...

6.43 TINH DẦU VANI

Các tên khác

Oleum vanillae (Latin), essence de vanille (Pháp), vanilloel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ quả cây vanilla planifolia H.C. họ lan (orchidaceace)

Dạng thương phẩm được lưu hành trên thị trường là quả vani, dịch chiết (extract) và cồn vani.

Tinh dầu được điều chế trong phạm vi phòng thí nghiệm: Cho dịch chiết vani tác dụng với kiềm rồi đem chưng cất.

Cây vanilla planifolia có nguồn gốc tại Đông Nam México, Guatemala và các vùng thuộc Trung Mỹ, hiện nay cây này được trồng nhiều ở Indonesia, Cormores, Tonga, Reunion.

Thành phần

Với vanilla extract đã loại dung môi có hàm lượng vanillin 85%, 4-hydroxylbenzaldehyd 8,5%, 4-hydroxylbenzylmethyl ether 1,0% và các cấu tử khác như anisalcol, anisaldehyd và acid anisic.

Trái vani tươi có chứa 1-3% vanillin: Tinh dầu Indonesia có 2,75% vanillin, Mexico 1,75%, Tahiti 1,7%, Sri Lanka 1,5%. Trong quả vani Tahiti có chứa heliotropin nên mùi khá đặc biệt.

Tính chất hóa lý

Tinh dầu vani là chất lỏng màu vàng nhạt, mùi dễ chịu

- Tỷ trọng ở 20°C : 1,079
- Chiết xuất 24°C : 1,4850

6.44 TINH DẦU HƯƠNG LAU

Các tên khác

Oleum andropogonis muricati (Latin), essence de vertiver (Pháp), vertiveroel (Đức).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu được khai thác từ rễ cây hương lau *vertiveria zizanioides* L., họ lúa (poaceae) bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước. Nếu nguyên liệu khô trước khi cất phải cắt nhỏ và ngâm trong nước qua đêm, nếu được liệu khô thì không cần phải xử lý.

Hiệu suất tinh dầu là 0,3% cho nguyên liệu tươi, nguyên liệu khô có thể đạt 2÷3%, thông thường hiệu suất tách là 0,5÷1% (tinh dầu có thành phần rất khó bay hơi nên phải sử dụng thiết bị tách hiện đại).

Cây hương lau mọc tự nhiên ở vùng đầm lầy vùng Bắc Ấn, Banglades, Myanma. Nay được trồng ở Ấn Độ, các nước nhiệt đới khác như: Indonesia, Trung Quốc, Braxil, Việt Nam, bang Texas Mỹ.

Thành phần chính

Của tinh dầu hương lau: Vetiverol 50,0%, α -vetivol 10%, β -vetivol 10%, γ -vetivol 5%, α -vetivon 5%, β -vetivon 5%.

Ứng dụng

Tinh dầu hương lau được dùng trong công nghệ hương liệu làm chất định hương, nếu acetyl hóa tinh dầu hương lau ta sẽ thu được một loại tinh dầu chứa vetiveryl acetat có giá trị cao trong kỹ nghệ pha chế nước hoa và trong các hợp hương dùng trong các sản phẩm chăm sóc cá nhân.

6.45 TINH DẦU NGỌC LAN TÂY

Các tên khác

Oleum anonae (Latin), *Essence de ylang ylang* (Pháp), *ylang-ylang oel* (Đức).

Thành phần

Tinh dầu ylang-ylang chứa D- α -pinene, L-linalool, geraniol, benzyl alcol và ester, p-cresol, p-crezyl acetate, eugenol, methyl benzoate, methylsalicylate và nhiều acid (formic, valeric, acetic, benzoic, salicylic).

Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Tinh dầu ylang-ylang có được từ sự chưng cất hoa ylang-ylang vài giờ sau khi được thu hoạch từ sáng sớm. Việc chưng cất có thể kéo dài đến 24 giờ, hàm lượng tinh dầu chứa khoảng 1%. Thành phần tinh dầu thay đổi tùy theo thu hoạch.

Cây có nhiều ở các vùng Philippines, Pacific Islands, Madagascar, Reunion và Nossi Islands.

Tinh dầu là chất lỏng dễ bay hơi, thường màu vàng nhạt, có mùi dịu ngọt và đặc trưng.

Tính chất hóa lý

Có nhiều loại tùy theo thời gian chưng phân đoạn

Ylang-ylang oil extra: Ghứa tinh dầu dễ bốc được hứng trong vài giờ đầu tiên. Lượng tinh dầu chiếm khoảng 35÷40% tổng tinh dầu chưng cất. Tinh dầu màu vàng nhạt có mùi dịu ngọt và hoa đặc trưng.

- Tỷ trọng ở 20°C : 0,946 ÷ 0,982
- Góc quay cực ở 20°C : -25° ÷ -40°
- Chiết suất ở 20°C : 1,4980 ÷ 1,5090
- Chỉ số acid : 2,8 (max)
- Chỉ số ester : 130 ÷ 182
- Độ tan : 1:0,5 trong etanol 90%

Hàm lượng ester quy theo linalyl acetat: 55,5%

Ylang-ylang loại 1, 2, 3 được lấy từ những phân đoạn tiếp theo, mỗi phân đoạn lấy trong vài giờ, tinh dầu có màu vàng lợt, mùi hoa đặc trưng

Tính chất	Tinh dầu loại 1	Tinh dầu loại 2	Tinh dầu loại 3
Tỷ trọng ở 20°C	0,928 ÷ 0,949	0,918 ÷ 0,933	0,906 ÷ 0,923
Chiết suất ở 20°C	1,5000 ÷ 1,5090	1,5057 ÷ 1,5117	1,5070 ÷ 1,5150
Góc quay cực ở 20°C	-33° ÷ -60°	-40° ÷ -68°	-35° ÷ -67°
Chỉ số acid	2,8 max	2,8 max	2,8 max
Độ tan trong EtOH 90%	1: 0,5	1: 0,5 (thỉnh thoảng)	1: 0,5 (thỉnh thoảng)
Hàm lượng ester theo Linalyl acetat (%)	50,3	37,3	21,3

Tinh dầu ylang - ylang toàn phần: Là tinh dầu dễ bốc, có màu từ vàng tới nâu, bốc hương hoa, có các hằng số đặc trưng sau:

- Tỷ trọng ở 25°C : 0,924 ÷ 0,935
- Chiết suất ở 20°C : 1,5050 ÷ 1,5100
- Góc quay cực ở 20°C : -45° ÷ -60°
- Chỉ số xà phòng : 80 ÷ 100
- Độ tan trong EtOH 90% : 1: 0,5

Hàm lượng ester quý theo linalyl acetat (%): 37,4

Ngoài ra còn có các dịch ngâm (concrete và absolute)

Với concrete chiết với ether dầu hoả hoặc benzen, được lần lượt khoảng 15 và 2,5 ÷ 3,6%. Sản phẩm là chất lỏng, mùi hoa ngọt.

Với absolute, chiết các concrete hoa với EtOH được 80% hiệu suất.

Ứng dụng

Tinh dầu ylang - ylang mùi mạnh, hương hoa, dịu ngọt.

Tinh dầu concrete và absolute được sử dụng nhiều trong hương liệu làm chất định hương.

Chương 7

GIỚI THIỆU CHUNG VỀ HƯƠNG LIỆU

Trước đây, hương liệu chủ yếu được sử dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm, nước hoa, nhưng ngày nay việc sử dụng hương liệu được mở rộng ra rất nhiều lĩnh vực, ngay cả những lĩnh vực trước đây không hề sử dụng hương liệu.

Đối với mỹ phẩm, hương liệu là một trong những thành phần thiết yếu, nó có mặt trong tất cả các sản phẩm mỹ phẩm. Ban đầu hương có mặt trong các sản phẩm như dầu thơm, nước tắm, dịch cồn có hương, dầu tắm, những sản phẩm khác có liên quan đến việc tắm rửa... Dần dần, việc sử dụng hương lan rộng ra nhiều sản phẩm khác như kem sản phẩm trang điểm mặt dạng lotion hay dạng bột, kem cạo râu, phấn mặt... và hiện nay, không sản phẩm mỹ phẩm nào không sử dụng hương. Hương tạo mùi thơm hấp dẫn cho sản phẩm và để che mùi cho một số sản phẩm có sử dụng các hợp chất mang mùi không thích hợp như mùi của các sản phẩm có chứa muối thioglycolat (thuốc làm rung lông, thuốc uốn tóc...), sản phẩm trang điểm mắt, sản phẩm móng và một số sản phẩm khác cho phụ nữ. Các sản phẩm dành cho nữ giới có xu hướng sử dụng nhiều hương liệu, ngay cả những vật dụng của nữ giới như khăn, áo, túi xách... người ta cũng cho hấp hương nhẹ.

Hương liệu có thể được sử dụng ở dạng đơn cấu tử hoặc kết hợp một vài cấu tử, nhưng mùi hương tạo thành ít thu hút do quá đơn điệu, do vậy người ta thường phôi trộn hương gồm hỗn hợp nhiều cấu tử thiên nhiên hay tổng hợp. Sự gia tăng cấu tử trong hợp hương xuất phát từ việc làm hợp hương đa dạng, gây cảm giác hấp dẫn, quyến rũ người tiêu dùng. Tùy vào hương tính và hàm lượng của các cấu tử trong hỗn hợp mà người ta có thể phát triển thành nhiều hợp hương với rất nhiều mùi khác nhau. Một hương dầu thông thường có thể chứa đến 200 hoặc hơn, cấu tử có hương tính hay không có hương tính, nhưng tạo được sự cân bằng và hài hòa cho hợp hương.

Hỗn hợp có hương tính có thể ở dạng hương dầu, hương nền, tinh dầu hay hương hoa hỗn hợp. Trong khảo sát, từ *perfume* sẽ được dùng để mô tả dung dịch đậm đặc của nguyên liệu hương liệu trong alcol được bán đến tay người tiêu dùng, còn gọi là dầu thơm đậm đặc. Hương nền, tinh dầu hay hỗn hợp vòng có hương tính sẽ tạo hương cho các sản phẩm mỹ phẩm, xà phòng hay những sản phẩm khác sẽ được gọi tên là hương dầu *perfume oil*.

7.1 NGUYÊN LIỆU CƠ BẢN

Nguyên liệu hương cơ bản có thể chia ra làm nhiều loại, chúng thường được gọi theo nguồn gốc sản xuất như thiên nhiên hay tổng hợp nhưng sự phân biệt này quá tổng quát, đôi khi nó không cung cấp một dữ liệu cần thiết cho việc phối chế tiếp theo. Trong phần này trình bày tóm tắt những dữ liệu có liên quan đến tinh dầu, nhìn chung tinh dầu có thể phân chia một cách tương đối như sau:

Chia theo nguyên liệu

Nguyên liệu từ cây:

- Tinh dầu nhện được từ sự chưng cất hay ép
- Tinh dầu từ hoa
- Resin, gum và nhựa cây.

Nguyên liệu từ động vật

Chia theo cấu tử hóa học

- Cô lập từ nguyên liệu dầu
- Là dẫn xuất từ các chất cô lập từ nguyên liệu
- Cấu tử tổng hợp.

Số lượng hợp chất có hương tính là rất lớn, hiện nay có ít nhất 200 loại tinh dầu đã được sử dụng phổ biến trong đó có bốn loại có nguồn gốc động vật, khoảng 800 loại tinh dầu khác bắt đầu được sử dụng trong công nghiệp. Từ đó người ta có thể phối hợp để tạo thành hàng trăm hợp chất có hương tính này cũng như những hợp chất có thể giữ và làm hài hòa giữa các cấu tử đã có, tạo nên hàng ngàn hợp hương với những sắc thái khác nhau.

7.2 MỘT SỐ KHÁI NIỆM LIÊN QUAN ĐẾN HƯƠNG LIỆU

7.2.1 Nguyên liệu và phương pháp tách chiết

Từ tinh dầu thường được dùng trong công nghệ mỹ phẩm và hương liệu, tinh dầu còn được gọi là hương dầu, hương cơ bản hay hương hỗn hợp trong sử dụng, từ hương hỗn hợp ít được dùng đại trà vì chỉ sử dụng trong ý nghĩa tổng hợp của nó, thực ra rất khó định nghĩa hương liệu một cách rõ ràng và chính xác. Đầu tiên, Haagen Smith khi tách tinh dầu ra khỏi nguyên liệu, ông đã dùng từ essential oil hay ethereal oil để chỉ dầu nhận được từ sự chưng cất lôi cuốn hơi nước của cây thân mộc. Parry dùng từ essential oil để chỉ tinh dầu ở cả những cây thân mộc và những cây thân thảo. Langenau đã khám phá ra từ 150 đến 200 loại có hương tính, được thương mại hóa. Tinh dầu có thể ở dạng lỏng, dạng bán rắn hoặc rắn ở nhiệt độ thường, và bay hơi không có kèm sự phân hủy.

Tinh dầu có thể được tách từ những phần khác nhau của cây: từ rễ (hồi); gỗ (hồng mộc); vỏ và lá cây (quế...); hoa (hồng...). Phần lớn tinh dầu chứa rất nhiều cấu tử khác nhau, hương của tinh dầu phụ thuộc vào tương tác của các cấu tử. Trong một số trường hợp cụ thể, tinh dầu có thể chứa một hay nhiều hợp chất có hàm lượng lớn và hương tính mạnh, các hợp chất này tạo hương chủ lực cho tinh dầu. Ví dụ như tinh dầu đinh hương, hàm lượng eugenol chiếm khoảng 80 ÷ 90%; tinh dầu bạch đàn chanh hàm lượng citronellal chiếm khoảng 60 ÷ 80%. Trong những trường hợp này tinh dầu chỉ cần qua giai đoạn tinh chế hoặc điều phối là có thể sử dụng ngay.

Tính chất và hàm lượng của tinh dầu trong nguyên liệu thay đổi tùy theo thổ nhưỡng, thời vụ thu hoạch, do đó để được sản phẩm tinh dầu tốt, người ta phải quan tâm đến rất nhiều yếu tố có liên quan.

Tinh dầu hoa hay dầu biểu lộ mùi hoa là những tinh dầu nhận được từ cây, hay nói đúng hơn từ hoa của cây. Tinh dầu hoa được trích chiết bằng dung môi bay hơi hoặc không bay hơi thường

được ưa chuộng hơn và người ta dùng từ tuyệt đối đi kèm theo tên tinh dầu, vì thường hương tính của chúng gần với hương thiên nhiên hơn. Ví dụ, chúng ta thấy những từ jasmine absolute, rose absolute... Tinh dầu tách bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước, một phần bị biến tính bởi tác dụng của hơi nước, của nhiệt độ, do thời gian lôi cuốn thực hiện trong thời gian quá dài...

Ba phương pháp thông dụng dùng tách tinh dầu hoa là sử dụng dung môi bay hơi để chiết tinh dầu, ngâm hoa vào chất béo ấm và chiết bằng chất béo lạnh. Một số loại tinh dầu khác có hàm lượng lớn trong nguyên liệu dầu như họ citrus oil nhận được từ vỏ hoặc lá chanh, cam, bưởi, quýt và một số cùng loại khác... Tinh dầu được tách khỏi nguồn bằng phương pháp ép. Những tinh dầu ép này thường chứa lượng lớn terpen và có cả sesquiterpen. Do tính chất dễ bị biến tính bởi tác dụng oxy hóa, đồng phân hóa... làm hạn chế tính chất hương và mùi nên khi sử dụng phải lưu ý lượng sử dụng và điều kiện bảo quản để đảm bảo chất lượng của nền hương.

Resin, gum, balsam và nhựa không có định nghĩa rõ ràng. Chúng là những hợp chất tách từ nguyên liệu nhựa cây gồm có: gum styrax, balsam peru, benzoin, labdanum, myrrh và những hợp chất khác... Các chất này thường có tỷ trọng và độ nhớt cao, có mùi thơm kéo dài.

Người ta đã tách được rất nhiều hợp chất có hương tính có nguồn gốc từ động vật, trong đó bốn loại quan trọng nhất là castoreum, civet, musk và ambergris, được dùng nhiều trong hương liệu và mỹ phẩm. Những loại hợp chất này thường được sử dụng với hàm lượng rất thấp để tạo mùi dễ chịu, và tạo hợp hương bền với các cấu tử khác, hạn chế sử dụng với hàm lượng lớn do dễ tạo mùi hăng và bốc, đôi khi gây khó chịu. Chúng thường đóng vai trò cố định hương trong hợp hương và từ đó tạo nét đặc đáo cho các hợp hương sử dụng chúng (tham khảo thêm trong *The Science and Art of Perfumery*).

Trong một số trường hợp, khi hợp chất mang hương tính có hàm lượng cao trong tinh dầu, chúng ta cũng có thể tách chúng để làm nguồn hương liệu, phối vào các hợp hương khác khi có nhu cầu. Ví dụ, tách eugenol từ tinh dầu đinh hương, citral từ tinh dầu xả chanh, geraniol từ tinh dầu xả... hoặc thực hiện bước bán tổng hợp tiếp để chuyển chúng thành những hợp chất có giá trị hơn.

Ngoài ra, cũng có một số hợp chất hiện diện trong nhiều loại tinh dầu như linalool hiện diện trong tinh dầu rosewood, petit grain, linaloe seed, bergamot, rose, jasmin...

Đối với những cấu tử hiếm hoặc khó tách từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên, người ta có thể điều chế chúng bằng phương pháp bán tổng hợp. Ví dụ, để tổng hợp những ester có hương tính như formate, acetate, propionate... của citronellol, linalool, geraniol, rhodinol, terpineol... (citronellyl formate, citronellyl acetate, citronellyl propionate...) bằng quá trình ester hóa giữa acid và alcol tương ứng với sự hiện diện của xúc tác acid; điều chế hydroxycitronellal từ citronellal bằng phương pháp hydrat hóa; điều chế ionone từ citral bằng cách đóng vòng; một số hợp chất aromatic và cả aliphatic có hương tính được tổng hợp từ nguồn than đá hay dầu mỏ.

Một số hợp chất có nhiều trong thiên nhiên nhưng cũng được tổng hợp như benzyl acetat, có trong jasmine absolute, được tổng hợp từ acid acetic và benzyl alcol; linalool trong *bois de rose oil* được tổng hợp từ acetylen và aceton.

Một số hợp chất thuần túy là các hương tổng hợp không tìm thấy trong thiên nhiên như như cyclamen aldehyd, amyl cinnamic aldehyd... Các musk ambrette và những loại musk khác được gọi tên chung là musk tổng hợp.

Nguyên liệu thô có thể được phân loại theo nhiều cách khác nhau, cách sắp xếp thuận tiện nhất theo nhóm chức như nhóm aliphatic alcol, aliphatic aldehyd, aromatic keton, macrocyclic lacton... Việc sắp xếp theo nhóm chức thuận tiện cho việc khảo sát và nghiên cứu trong tổng hợp, đồng thời giúp hệ thống được loại hương.

Một số nhà nghiên cứu hương có những phân loại khác nhau theo quan điểm riêng và điều kiện nghiên cứu thực tế của họ:

Poucher: sắp xếp theo hệ thống tổng hợp và sự bốc hơi của các hợp chất có hương tính.

Bedoukain: dựa vào sự khảo sát toàn diện những hợp chất có hương tính có nguồn gốc từ cây và cả tổng hợp.

Jacobs: mô tả những hợp chất aromatic có hương tính.

The givaudan index: cho những hằng số đặc trưng của một số lớn hợp chất aromatic.

Parry và poucher: sắp xếp theo ứng dụng của các hợp chất trong ngành hương liệu.

Moncrieff và arctander: tương tự parry và poucher nhưng rộng hơn.

7.2.1 Dịch chiết cồn, dịch pha loãng, dịch ngâm, dung dịch có độ nhớt cao

Hương liệu thường được sử dụng ở dạng dung dịch loãng có liều lượng thấp. Hương ban đầu ở dạng đậm đặc, sau đó được pha loãng tới nồng độ thích hợp. Việc chuẩn bị một dịch chiết cồn hay dịch pha loãng có thể thực hiện theo nhiều cách.

Một số điểm lưu ý khi pha loãng hương:

- Lượng hương sử dụng trong công thức thường rất nhỏ, để chính xác phải cân mẫu trên cân vi phân tích và pha mẫu theo phương pháp pha nối tiếp, đầu tiên người ta pha dung dịch 10%, sau đó pha loãng tiếp đến nồng độ theo yêu cầu.

- Nếu cấu tử có hương tính mạnh như các aliphatic aldehyd, phải pha loãng nó trước trong dung môi thích hợp, ví dụ diethylphthalat, trước khi sử dụng.

- Trong trường hợp nguyên liệu là nhựa như rêu sồi, nguyên liệu phải được hòa tan trước trong dung môi thích hợp trước khi đem lấy theo tỷ lệ cần cho pha chế.

- Dung môi ngoài mục đích dùng để pha loãng cấu tử hương, còn giúp cho hương tăng độ bền. Ví dụ như phenyl acetadehyd rất dễ bị polyme hóa khi ở dạng tinh tự nhiên, nhưng khi pha loãng thành dung dịch 50% trong diehtylphthalat thì lại rất bền.

- Không có quy định đối với nồng độ thích hợp cho từng loại hương cụ thể. Nồng độ hay hàm lượng hương sử dụng trong từng hợp hương tùy thuộc vào tay nghề của người pha chế. Trong trường hợp là sản phẩm động vật như civet, dịch chiết có hương mạnh, nồng độ sử dụng để tạo mùi hương hấp dẫn cho hợp hương phụ thuộc vào quan điểm của người pha chế, chủ yếu họ dựa vào sự cảm nhận tinh tế của mũi để ước định độ pha loãng cần thiết trước khi phối.

7.2.2 Sứ chuẩn hóa nguyên liệu

Hợp hương bắt đầu từ một nền hương chính, sau đó thêm vào những hợp chất cần thiết cho độ bốc, độ ngọt ngào, độ đậm đà, độ êm đềm cho hợp hương... Những chất thêm vào được lựa chọn để có sự hài hòa hoàn hảo trong hợp hương về tính tan, tính phân bố và tính bốc hơi... sao cho hương được cảm nhận như là một hợp chất duy nhất, không thể phân biệt ra từng cấu tử hay một vài cấu tử trong hợp hương.

Mức độ tinh của tinh dầu còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố, chủ yếu do hương của tinh dầu quyết định. Quá trình tinh chế tinh dầu chủ yếu để loại phần lớn tạp chất gây ảnh hưởng đến hương. Nếu các tạp chất ở nồng độ thấp và không có ảnh hưởng xấu đến hương thì cũng không cần phải thực hiện việc tinh chế quá phức tạp.

Khi hương nguyên liệu ở một mức độ tinh tương đối, các nhà chuyên môn có thể dùng khứu giác để cảm nhận, đánh giá và so sánh chất lượng các hương cùng loại, từ đó quyết định khả năng sử dụng của nguyên liệu.

Việc pha chế hương phụ thuộc quá nhiều vào kinh nghiệm và khả năng của các nhà pha chế, điều này gây khó khăn cho những người bắt đầu bước vào nghề. Do vậy người ta nhận thấy cần thiết phải có một sự chuẩn hóa chung cho các loại tinh dầu dùng trong công nghiệp hương liệu và mỹ phẩm. Sự chuẩn hóa và nhận danh tinh dầu được đưa ra đầu tiên bởi Guenther.

Ở Pháp, tinh dầu được đối chiếu với bản tóm tắt chung dựa trên các hằng số phân tích lý hóa. Đối với sản phẩm tổng hợp, các hằng số lý hóa được tra trong The Givaudan Index của Bedoukain hoặc bảng tra của Jacobs khi sản phẩm dùng nhiều trong công nghiệp hương liệu. Hiện nay tài liệu *Essential oil Association of The United States* cung cấp đầy đủ nhất các hằng số hóa lý, các phương pháp phân tích của các loại tinh dầu thiên nhiên cũng như tổng hợp.

Sự chuyên môn hóa trong ngành hương liệu đã tạo ra những thuận lợi chính sau:

- Cung cấp kiến thức và phương tiện tạo ra những hương mới trên kinh nghiệm của các chuyên gia.
- Cung cấp phương tiện tạo ra một số hợp hương mới bằng cách thêm hay chuyển đổi một lượng nhỏ các hợp chất khác vào hợp hương dầu. Ví dụ, trong hợp hương lilac chỉ thay đổi khoảng 0,5% lilac và thêm vào đó 1 lượng nhỏ terpineol, anisic aldehyd, ylang oil, cinnamic alcol, phenylehtyl alcol và một vài hợp chất khác là ta đã có một hương lilac mới.

Để tạo được những hợp hương có giá trị, các chuyên gia hương liệu phải giàu khả năng tưởng tượng, rất nhạy bén trong việc thu thập các nhu cầu của người tiêu dùng và có khả năng đánh giá chất lượng chính xác.

7.3 MỘT SỐ KHÁI NIỆM LIÊN QUAN ĐẾN HƯƠNG DẦU

Để mô tả hay đánh giá một hương liệu cụ thể, người ta sử dụng những khái niệm như:

- Hương bốc nhiều, bốc mạnh hay bốc nhẹ. Khi nói đến sự bốc hương, ngoài các nguyên liệu mang hương tính, thì hợp hương còn được phối thêm một ít tinh dầu lấy từ hoa như hoa hồng, hoa tím, hoa tử đinh hương và hoa dành dành... để tăng tính bốc vì tất cả hoa này đều bốc hương mạnh. Ví dụ với hồng, người ta tạo light rose, heavy rose, sweet rose, floral bouquet rose, a spicy-nuarce rose, tea rose và những sản phẩm hương hồng khác. Do vậy, nếu chỉ với một vài cấu tử hương chính người pha chế không thể nào tạo được hợp hương hoàn chỉnh gây thích thú cho người sử dụng. Trong thiên nhiên, những tinh dầu tách từ hoa tử đinh hương, hồng, mimosa... là một hỗn hợp nhiều cấu tử, trong đó các cấu tử phụ phối hợp với cấu tử chính tạo nên một hợp hương thiên nhiên hoàn chỉnh.

- Người ta cũng còn dùng từ tròn tria hay đậm đà để nói lên tính chất của hợp hương đã phối đầy đủ, đậm đà chưa.

- Hương thuộc gu: hương phương đông, hương gây ấn tượng, hương lai tạo theo phong cách hiện đại...

Các hương liệu có cùng loại hương được chia thành một nhóm. Ví dụ, dùng từ farina type để chỉ các loại tinh dầu giống hương chanh như tinh dầu bergamot, lemon và những tinh dầu có hương chanh khác. Tương tự như vậy, ta có những từ chỉ một số nhóm tinh dầu có chung một kiểu mẫu như: aldehydic, woody, minty, mossy... Các nhóm hương có thể tra trong *American Society of Perfumes*.

7.3.1 Tuýp hương

Oriental: Loại hương này chỉ những hỗn hợp dẫn xuất từ sự phối trộn hỗn hợp hương với các hương chủ yếu mạnh và đầy đặn nhất.

Cologne blend: Loại hương này chỉ những hỗn hợp hài hòa của những hương đặc trưng từ tinh dầu citrus oil.

Bouquet: Loại hương này chỉ những hỗn hợp hài hòa của hai hay nhiều hương bốc từ hoa.

Floral: Loại hương này chỉ những hương đặc trưng của hương hoa.

Chypre: Loại hương này chỉ những hỗn hợp mùi rêu - gỗ với tính chất đặc trưng mang vị ngọt của hương chanh, thỉnh thoảng có thêm một ít hương bốc của hoa.

Fougere: Loại hương này chỉ những hỗn hợp hương tạo thành chủ yếu là hương ngọt và rêu, lavander, citrus...

A spice blend: Loại hương này chỉ những hỗn hợp hương của các hương bốc như hoa cẩm chướng hay cỏ đặc trưng, có mùi đa dạng...

Wood blend: Loại hương này chỉ những hỗn hợp hương chủ yếu mùi gỗ (bach đàn, bá hương...), thỉnh thoảng phối hợp với những hương thơm khác.

Aldehydric blend: Loại hương này chỉ tập trung những hợp chất có hương đặc trưng aldehyd béo dày dài mùi béo, mùi quần áo mới...

Amber: Loại hương này chỉ những hợp chất hương giữa hổ phách, mùi mạnh (hổ phách, skatol, civet...)

Balsam: Loại hương này chỉ những hợp chất mùi nặng, dịu như mùi vani, cacao...

Nhóm hương trái cây: Từ riêng để chỉ mùi trái cây theo loại trái...

Ngoài ra, còn một số nhóm ít gấp hơn như:

Nhóm băng phiến: mùi long não

Nhóm hương đất: mùi đất mùn, đất ẩm

Nhóm hương xanh lá: mùi cỏ mới xén

Nhóm hương dược liệu: mùi các chất sát trùng, diệt vi khuẩn, methyl salicylat, phenol...

Nhóm hương kim loại: mùi được phát hiện từ bề mặt kim loại

Nhóm bạc hà: mùi bạc hà

Nhóm hương bột: mùi liên quan đến bột tan

Nhóm gia vị: mùi gia vị

Nhóm sáp ong: mùi nến, sáp

7.3.2 Những thuật ngữ sử dụng trong hợp hương

Nốt hương đầu: gây cảm giác hương đầu tiên khi tiếp xúc

Nốt hương giữa: hương chủ yếu cho hợp hương

Nốt hương nền: hương lưu lâu nhất

Độ mạnh của hương: cảm giác hương mạnh hay yếu

Tính lưu hương: khả năng của hương lưu giữ theo thời gian

Tính khuếch tán: khả năng của hương phát ra từ chai chứa khi mở nút và khuếch tán trong môi trường xung quanh.

Tính tạo hậu ngọt dịu: tính đặc trưng tạo sự phảng phất hương ngọt dịu thơm trên nền vật được tẩm.

Tính lơ thơ: nốt hương nền bị khiếm khuyết, không tạo cảm giác đầy đặn, đậm đà cho hợp hương.

7.4 MỘT SỐ KHÁI NIỆM CÓ LIÊN QUAN ĐẾN TÍNH BỐC HƠI CỦA HƯƠNG

Đặc điểm chung của hương liệu là tính dễ bốc hơi và khi các chất trong hợp hương ở dạng khí, chúng sẽ tác động lên tế bào thần kinh khứu giác gây một cảm nhận về hương tính. Tính dễ bốc hơi được xác định bằng một số đại lượng được trình bày dưới đây.

7.4.1 Thời gian sống của hương

Khi chai chứa được mở, hương sẽ lan tỏa trong không khí đến mũi. Thời gian từ khi mũi bắt đầu nhận biết hương đến khi hương lan tỏa hết là thời gian sống của hương.

Từ khái niệm này, một hợp hương tuyệt đối tốt: lượng hương được cảm nhận phải gần như không thay đổi từ nốt hương đầu đến nốt hương cuối. Tuy nhiên, điều này rất khó thực hiện được vì những cấu tử trong hỗn hợp hương là những hợp chất dễ bốc và tốc độ hơi không đều nhau. Để đảm bảo độ bốc đồng đều của hương cần phải dùng các hợp chất có khả năng hạn chế sự bốc của hương.

Nốt hương đầu hay nốt hương đinh có khối lượng phân tử thấp, nhiệt độ sôi thấp, khả năng bốc hơi cao. Nốt hương giữa của hợp hương có khối lượng phân tử, nhiệt độ sôi cũng như khả năng bốc hơi trung bình, nốt hương giữa quyết định thời gian sống của hợp hương trong suốt thời gian hương bốc. Cuối cùng, nốt hương cuối kéo dài chu kỳ sống của hương trước khi hương hoàn toàn bị biến mất. Thông thường những hợp chất ở nốt hương này bốc chậm và tạo liên kết với những hợp chất trong nốt hương giữa để kéo dài thời gian sống cho hợp hương.

7.4.2 Sức căng hương

Sức căng hương là lượng hương ở pha khí cân bằng với dạng đặc hay lỏng của nó, đơn vị tính là $\mu\text{g/l}$. Hương liệu thường có sức căng hương vào khoảng $0,05 \div 50.000\mu\text{g/l}$.

7.4.3 Giới hạn cảm nhận hương

Giới hạn cảm nhận của hương liệu là mức nồng độ thấp nhất, ở đó người ta không còn cảm nhận được hương thơm của nó. Giá trị này tùy thuộc vào các cấu tử trong hợp hương và cá nhân người cảm nhận. Giới hạn cảm nhận của hương liệu vào khoảng $0,002 \div 2000\text{nanogam/l}$.

7.4.4 Giá trị hương thơm O.V

Giá trị hương thơm O.V biểu thị mối quan hệ giữa nồng độ của một chất có hương tính và mức giới hạn phát hiện nó.

7.5 SỰ LƯU GIỮ HƯƠNG

7.5.1 Khái niệm về sự lưu giữ hương

Hiện nay khái niệm về sự lưu giữ hương đang còn tranh cãi, đã có rất nhiều cố gắng để giải thích lý thuyết của hiện tượng lưu giữ hương nhưng chưa có lý thuyết nào có sức thuyết phục cao. Pickthall đã đưa ra rất nhiều ý kiến đáng quan tâm như sự lưu giữ

hương liên quan đến việc chọn lọc và sử dụng các nguyên liệu có hương mạnh và có áp suất hơi thấp. Tuy nhiên, hương liệu là một hỗn hợp có rất nhiều cấu tử, các cấu tử này có thể tương tác lý hóa với nhau làm thay đổi áp suất hơi của hỗn hợp và rất khó khống chế yếu tố này. Pickthall đề nghị căn cứ vào định luật Raoult để giải thích và áp dụng vào quá trình phối chế hương. Định luật Raoult giải thích về áp suất hơi bão hòa đối với một dung dịch nhiều cấu tử, các cấu tử bốc hơi đồng thời làm cho áp suất riêng phần của từng cấu tử giảm xuống và làm cho toàn bộ hỗn hợp bốc hơi chậm. Các cấu tử có tác dụng làm chậm quá trình bốc hơi được gọi là chất lưu giữ hương hay còn gọi là chất định hương.

7.5.2 Chất định hương

Chất định hương theo Pickthall nên là những chất có áp suất bay hơi thấp và trọng lượng phân tử thấp. Hai tính chất này ít khi có trong cùng một cấu tử đặc biệt là ở những chất dạng tan trong dầu. Do đó, cần có một sự sắp xếp để chọn một cấu tử có độ bốc hơi tương đối thấp và trọng lượng phân tử không quá cao. Qua kinh nghiệm, Pickthall chỉ ra một cấu tử khá lý tưởng là benzyl benzoat.

Chất định hương theo Poucker có thể có mùi hoặc không có mùi (dễ chịu hay không dễ chịu lắm) nhưng thường đa phần có mùi nhẹ. Ví dụ như benzyl benzoat, diethylphthalat.

Poucker chia quá trình giữ hương làm ba giai đoạn:

Giai đoạn dầu của quá trình hay giai đoạn tiền cố định: thường chỉ được quan tâm nhiều trong quy trình phối trộn hương ở dạng alcol (không có ý nghĩa trong phối trộn hương dầu cho mỹ phẩm). Quá trình được tiến hành bằng cách thêm dung dịch chiết resin aromatic trong alcol. Ví dụ, ông đề nghị thêm dung dịch resin của gum benzoin, balsam tolù và olibanum vào alcol, tiếp theo hỗn hợp được để yên trong 1 tháng, sau đó dung dịch nhựa này được sử dụng làm dung dịch định hương.

Giai đoạn giữ hương của quá trình cố định: để cố định hương trong suốt thời gian phối trộn, Poucker dùng những nốt hương aromatic có tính chất kéo dài để tạo ra các nốt hương đinh phổi hợp khác. Ví dụ như trong hương violet, ông đã dùng costus và ylang-ylang; trong hương lily of the valley, ông dùng hydroxycitronellal và bois de rose; và trong hương carnation ông dùng heliotropin.

Giai đoạn cuối của quá trình cố định, Poucker phối trộn với hợp chất đinh hương gốc động vật, kế đến thêm hợp chất tạo nốt ngọt và dễ chịu, thường là tinh dầu thiên nhiên như bergamot và cuối cùng thêm những dịch chiết tạo vẻ tươi mát, bốc hương như hoa.

Việc lựa chọn chất đinh hương là một vấn đề riêng có liên quan đến sự thưởng thức và việc xác định giá trị giữ hương của nhiều cấu tử trong các hương liệu khác nhau, cho đến nay vẫn chưa hệ thống rõ nét được.

Trong những năm gần đây, người ta cũng đã bắt đầu thay việc dùng các chất đinh hương nguồn gốc từ động vật bằng những hợp chất tổng hợp để giảm giá thành, chúng cũng có những tính chất như những chất đinh hương gốc động vật.

Chương 8

XÂY DỰNG HỢP HƯƠNG

8.1 CÁC BƯỚC XÂY DỰNG

Một hợp hương đơn giản là hỗn hợp của tinh dầu, tinh dầu từ hoa, cùng với dịch hương động vật. Những hợp chất này phải phối trộn để có sự hài hòa giữa các cấu tử, phải tạo được các điểm: bốc sâu, tươi mát, dai... Hợp hương đi từ các nguồn thiên nhiên rất dễ phối hợp, nhưng giá thành cao, nên người ta có khuynh hướng thay thế một phần hoặc hoàn toàn các hợp chất thiên nhiên bằng các hợp chất tổng hợp.

8.1.1 Lựa chọn nguyên liệu

Sự lựa chọn nguyên liệu cấu tạo nên một hợp hương tùy theo mục đích sử dụng, các loại sản phẩm cần ướp hương và ứng dụng của nó. Ví dụ:

- Hương nước hoa cần có đặc tính thơm, quyến rũ, hương lưu lâu...
- Chất thơm dùng trong nước rửa chén: dùng mùi chanh hay chanh pha cam ngọt. Chất thơm chỉ có tác dụng dễ chịu đối với người rửa và phải được loại đi khi chén bát đã được rửa sạch, hoặc nếu còn lưu thì cũng không làm người sử dụng cảm thấy khó chịu.
- Chất thơm dùng trong bột giặt quần áo: Với chất thơm này thì ngược lại, sau khi quần áo đã được giặt sạch thì mùi hương phải lưu lại trên quần áo tạo mùi dễ chịu.

8.1.2 Phối hợp giữa các nốt hương

Để dễ hình dung, chúng ta lấy ví dụ tạo một hợp hương dành cho bột giặt quần áo:

Nốt hương đầu được cấu tạo bởi các đơn hương dễ bốc như: limonen, dihydromyrcenol, linalol, rượu phenylethanol... do tính dễ bốc hơi, chúng biến mất nhanh chóng khi giặt xả liên tiếp và không lưu lại trên quần áo.

Nốt hương giữa được cấu tạo bởi các đơn hương có độ bốc hơi trung bình, ít hòa tan trong nước nhất, chúng được lưu lại trên quần áo với nồng độ tương đối thấp.

Nốt hương nền được cấu tạo bởi các đơn hương có sức cảng hơi và độ hòa tan rất yếu như: galoxolid, fixolid (xạ có nhiều vòng), aldehyd, hexyl cinnamic... Do đặc điểm này, chúng có ái lực mạnh trên quần áo và cho quần áo một mùi thơm trong nhiều ngày.

8.1.3 Triển khai một hợp hương

Khi thiết lập công thức một số hợp hương, việc đầu tiên là phải xác định loại hương, người tạo hương phải khảo sát và tìm hiểu các loại nguyên liệu cần thiết bằng kinh nghiệm hoặc tài liệu có sẵn để có một định hướng phối chế tương đối chính xác. Tiếp theo, người tạo hương phải điều chỉnh để có một hợp hương đạt yêu cầu hương tính và các chỉ tiêu kỹ thuật cần thiết.

Các tính chất của các cấu tử trong hợp hương, sự chuyển mùi hương giữa các nốt hương đầu, giữa và nền phải được thực hiện hài hòa trên nền đối tượng sử dụng, tương tác giữa các thành phần trong hương, tính hài hòa, tính lưu hương trong khuôn khổ sử dụng được giới hạn và ràng buộc chặt chẽ, để đảm bảo sự ổn định cả về các chỉ tiêu hóa lý và hương thơm, tính tương quan giữa chất lượng giá thành sản phẩm.

Cần quan tâm đến sự biến đổi của một số cấu tử riêng biệt do phản ứng đồng phân hóa hay thủy phân các ester làm thay đổi một ít hương thơm. Ví dụ, trong hợp hương có chứa linalylacetat,

linalylacetat có thể bị thủy phân cho linalol một phần, sự biến đổi này không làm thay đổi độ ổn định về mùi. Tuy nhiên, người phối hương vẫn thích dùng ester hơn do sự hiện diện của nó làm hương ngát hơn.

Khi có dự biến đổi hương (mùi, màu...), người phối hương phải xác định được phạm vi sử dụng cũng như dự đoán các nguyên nhân gây ra, sau đó tiến hành các thí nghiệm đưa hợp hương vào các nền tương ứng và lưu trữ trong các điều kiện mà khách hàng đòi hỏi để phát hiện các yếu tố làm ảnh hưởng, từ đó điều chỉnh hợp hương hoặc đưa vào những khuyến cáo cần thiết. Những kiểm nghiệm về độ ổn định thường kéo dài, có thể đến một vài tháng, nên người phối chế có thể dựa vào kinh nghiệm của mình để điều chỉnh, khi sự điều chỉnh do kinh nghiệm không hữu hiệu mới thực hiện các bước trên. Người phối chế có thể dựa vào các tài liệu liên quan của các tác giả như:

- Mc Donough, Morel, Pickhall, Karas và Wynne nghiên cứu phản ứng giữa các nguyên liệu của hợp hương lên sự ổn định của hệ nhũ.
- Wight, Tomlinson và Kirmeier nghiên cứu các phản ứng sinh ra trong bình chứa bằng polyethylen khi chứa sản phẩm chứa hương.
- Kilmer nghiên cứu vấn đề phối hương cho xà phòng và bột giặt tổng hợp.
- Foresman và Pantaleoni nghiên cứu về những hợp chất thích hợp trong aerosol khi sử dụng hương.
- Sagarin và Balsam nghiên cứu về các sản phẩm tạo dạng cho tóc khi chứa thioglycolat có phối hương.
- Hiện nay, nhiều dụng cụ phân tích đã được sử dụng trong lĩnh vực hương liệu, như sắc ký khí, phổ hồng ngoại, quang phổ UV, khối phổ, phổ cộng hưởng từ hạch nhân... Với những phương tiện này người ta phát hiện ra được rất nhiều cấu tử mang hương và xác định các tính chất của chúng, giúp cho việc phối chế và sử dụng dễ dàng hơn.

8.2 MỘT SỐ HƯƠNG CÓ MÙI HOA ĐƠN GIẢN

8.2.1 Ví dụ một số đơn phối chế hương hoa đơn giản

Trong những công thức từ 1 đến 6, tác giả đã dùng 8 cấu tử cơ bản, thay đổi lượng, dùng vết musk keton làm chất định hương để tạo 6 mẫu hương đơn giản.

Bảng 8.1 Một số công thức hương hoa đơn giản

TT	Thành phần	1 Lilac (%)	2 Rose (%)	3 Muguet (%)	4 Jasmin (%)	5 Violet (%)	6 Carnation (%)
1	phenylethylalcol	30	35	15	5	20	25
2	Hydroxycitronellal	30	-	45	6	5	5
3	Geraniol	2	48	20	2	4	5
4	Amylcinnamat	4	2	5	45	1	1
5	Benzyl acetat	5	4	5	40	10	3
6	Ionone	3	4	5	-	60	4
7	Eugenol	1	2	-	-	-	55
8	Terpineol	25	5	5	2	-	2

Với 6 công thức trên chúng ta thấy, mỗi hợp hương hoa chỉ gồm hai hay ba cấu tử chủ lực. Ngoài ra, các cấu tử còn lại chỉ đóng vai trò phối hợp, được sử dụng với lượng nhỏ. Ví dụ:

- Lilac được xây dựng chủ yếu trên các cấu tử: terpineol, hydroxycitronellal và phenylethylalcol.
- Rose được xây dựng chủ yếu trên các cấu tử: phenyl ethylalcol và geraniol.
- Jasmin với các cấu tử chủ yếu: amyl cinnamic, aldehyd và benzyl acetat.

Để xây dựng các công thức của các loại hương này, lượng cấu tử sử dụng đóng vai trò rất quan trọng, phải điều phối như thế nào để các cấu tử chính dù được sử dụng lượng lớn, cường độ hương cũng như độ dai quá mạnh vẫn không át hẳn những cấu tử cần khác hiện diện trong hợp hương.

8.2.2 Ví dụ phát triển hợp hương

Để các hợp hương trên phong phú và gây hấp lực hơn, người ta thêm một số cấu tử cơ bản khác.

Ví dụ, các đơn phối chế từ 1 đến 6 được thêm 15 cấu tử khác thành các hợp hương từ 7 đến 12.

Bảng 8.2 Công thức hương hoa

Thành phần (%)	7 Lilac	8 Rose	9 Muguet	10 Jasmin	11 Violet	12 Carnation
Nền căn bản (lấy từ 6 đến 11)	65	65	65	65	65	65
Linalyl acetat	-	1	4	7	7	-
Cinnamic alcol	11	6	7	3	-	3
Citronellol	-	15	3	-	-	1
Indole 10% trong diethylphthalat	3	1	7	8	-	-
Phenylacetalddehyd Dimethylacetald 10% trong diethyl phthalat	1	2	-	-	-	-
Phenylacetalddehyd 50% trong diethyl phthalat	1	1	-	-	-	-
Geranium oil	-	7	1	-	-	-
Heliotropin	12	-	3	-	7	5
Linalool	4	-	8	7	-	3
Methylionon	-	-	-	-	13	4
Ylang ylang oil	1	1	1	7	4	2
Musk ketone	-	-	1	-	3	2
Resin balsam peru	-	-	-	3	-	1
Aubepine (anisic aldehyd)	1	-	-	-	-	-
Isoeugenol	1	1	-	-	1	14

Từ 6 công thức trên, ta có nhận xét:

Với mỗi loại hợp hương, ngoài nền chiếm 65%, người ta thêm vào một số cấu tử khác với hàm lượng tương đối lớn để định hướng gu hương tương ứng. Ví dụ:

- Lilac (công thức 7): thêm cinnamic alcol (11%), helitropin (12%)
- Rose (công thức 8): thêm geraniol(15%), geranium oil(7%), cinnemic(6%)
- Muguet (công thức 9): linalool(8%), cinnamic alcol(7%)
- Jasmin (công thức 10): linalyl acetat (7%), indol (10% trong diethyl phthalat) (8%), linalool (7%), ylang ylang oil (7%)
- Violet (công thức 11): methylionone (13%), heliotropine (7%), linalylacetat (7%)
- Carnation (công thức 12): iso eugenol (14%), heliotropine (5%).

Ngoài những cấu tử có hàm lượng đã nêu trong các hợp hương, còn có một số cấu tử khác được thêm vào hợp hương để làm hợp hương hài hòa, đầy đặn và có độ bốc đủ tạo hấp dẫn cho người tiêu dùng.

8.3 KHẢO SÁT NHỮNG CÔNG THỨC ĐÃ ĐƯỢC CÔNG BỐ

Khi phối chế hương, người ta có thể sử dụng những công thức hương có sẵn và phối chế lại theo ý thích. Thực ra với những công thức đã công bố, chúng ta cũng khó lòng phối chế để có sản phẩm có hương tính giống hệt. Việc phối chế rất dễ gặp những trở ngại như:

- Nguồn nguyên liệu khác nhau, khó có thể tìm đúng những nguồn nguyên như công thức.
- Trong phối chế đòi hỏi tính chuyên môn cao, vì việc phối chế không ở mức độ đơn thuần pha chế mà còn đòi hỏi óc tưởng tượng phong phú, khứu giác tinh tế trong việc nhận xét từ nốt hương, sự hài hòa giữa các cấu tử trong hợp hương...

Sau đây, chúng tôi giới thiệu 7 đơn phối chế của các chuyên gia tên tuổi trên cùng một loại hương “chypre perfume oil” từ đơn phối chế 13 đến 18, công thức 13 của Poucher, 14 của Cola, 15 của Gerhardt, 16 của Burger, 17 của Winter, 18 của Mann và 19 là công thức tập hợp từ những đề nghị và những tính chất đặc trưng chính rút từ sáu công thức kia.

Sáu đơn phối chế đầu đã sử dụng 56 nguyên liệu khác nhau, chứng tỏ sự phức tạp của mỗi hợp hương. Tuy nhiên, ta có thể thêm bớt lượng hoặc thay thế bằng một số nguyên liệu cơ bản tương ứng. Vì vậy việc đầu tiên là phải tìm được những nhóm nguyên liệu cơ bản trong đơn phối chế.

Nhóm thứ nhất là nhóm trung tâm của mọi loại hương chypre bao gồm oakmoss, patchouki, vetiver (hay vetiverol), sandalwood (hay santalol), bergamot và methyl ionone, hàm lượng chiếm từ khoảng 28 đến 55% cho mỗi công thức, những cấu tử này có thể thay thế cho nhau.

Ví dụ trong công thức 15, linalool và linalyl acetat được dùng thay thế cho bergamot (tỷ lệ nhóm thứ nhất tăng lên đến 65%), methylionone thay cho vetiver.

Nhóm kế tiếp nhóm citrus (citrus notes), với cấu tử chính là bergamot. Ngoài ra có lavender oil, sweet orange oil, hydroxycitronellal, linalool và linalylacetat.

Nhóm tạo tính bốc cho hợp hương: rose, jasmin hay lilac...

Nhóm cuối là những chất có tác dụng định hương, kéo dài thời gian sống của hương như resin, tincture, fixative, chất tạo vị ngọt. Có thể sử dụng một số chất khác cũng có tác dụng định hương như musk thiên nhiên hay tổng hợp: labdanum, benzoin styrax, vanillin và vanilla, coumarin và tonka... phối trộn với oakmoss.

Bảng 8.3 Công thức chế của hương chypre

Thành phần (%)	13	14	15	16	17	18	19
Oakmoss	6,0	6,0	12	10	5,0	3,5	10
Patchouli oil	5,0	2,0	3,2	4,0	3,4 ¹	1,0	4
Vetiver oil	5,0	6,0 ²	-	-	6,0	0,6	5
Sandalwood oil E.I	14,0	6,0 ³	12,2	8,0	9,0	4,5	12
Bergamot oil	16,0	22,5	- ⁴	20,0 ⁵	26,0	19,0	22
Methyl ionone	7,0	5,0	1,60 ⁶	-	6,0	-	4
Lavender oil	-	0,3	-	-	-	-	-
Sweet orange oil	-	-	4,0	5,0	-	-	1
Hydroxycitronellal	5,0	-	-	-	-	-	2
Linalool	-	3,0	16,0 ⁴	-	4,0	-	4
Linalyl acetate	-	-	20,4 ⁴	-	-	-	-
Jasmin absolute	5,0	2,0	-	4,0	4,0 ⁷	1,5	3
Rose absolute	5,0	1,5	-	6,0	4,0 ⁸	4,5 ⁹	3
Geranium oil Bourbon	-	-	2,5	2,0	-	-	-
Tuberose absolute	-	-	-	-	-	0,3 ⁴	-
Carnation specialty	-	-	-	-	3,0	-	-
Iris concrete	-	-	-	-	-	0,2	-
Cassie absolute	1,0	-	-	2,0	-	-	1
Neroli petals	1,0	-	-	2,0	1,2	-	1
Angelica root oil	-	0,5	-	-	-	-	-
Clary sage oil	1,0	3,0	-	-	2,5	-	2
Ylang ylang oil	-	7,0	-	-	-	-	1
Citronellol	-	-	4,0	-	-	-	-
Benzyl acetat	-	-	-	10,0	-	-	-
Terpineol	-	-	4,8	-	-	-	-
Phenyl ethyl alcol	-	-	1,5	-	-	-	-
Isobutyl salicylat	9,0	-	-	-	-	-	1
Amyl salicylat	-	-	-	-	1,2	-	-
Eugenol	-	-	-	-	-	-	-
Iseugenol	-	3,5	-	-	-	-	1
Coriander oil	0,5	-	-	-	-	-	-

Thành phần (%)	13	14	15	16	17	18	19
Estragon oil (tarragon)	0,5	2,5	-		1,0	-	1
Cinnamon bark oil	0,2	-	-	-	-	-	-
Cinnamyl acetat	-	2,5	-	-	-	-	-
Sassafras oil	0,2	-	-	-	-	-	-
Methyl salicylat	-	0,2	-	-	-	-	-
P-methyl acetophenon	-	-	0,4	-	-	-	-
Vanillin	0,5	1,5	3,1	-	1,5	0,7	1
Vanilla resinoid	-	-	-	-	-	0,6	-
Coumarin	-	9,0	2,4		9,0	2,0	6
Tonka resinid	-	-	-	-	1,0	0,6	-
Heliotropin	-	3,5	-	-	4,0	-	2
Nitromusks ¹⁰	4,0	5,0	8,0	15,5	4,5	3,0	8
Aldehyd C-12 lauric 10%	0,1	-	-	-	-	-	-
Undecalacton	-	-	0,2	-	-	-	-
Vanilla tincture	-	-	-	-	-	28,0	-
Musk tincture	-	-	-	-	-	20,0	-
Ambreine absolute	3,0	2,5	-	-	-	-	-
Castoreum absolute	1,0	-	-	6,0 ¹³	0,2 ¹³	10,0	1
Labdanum	-	-	4,1	5,0	3,0	-	2
Benzoin gum resinoid	-	5,0	-	-	-	-	-
Styrax	10,0	-	-	-	-	-	-
Clove resinoid	-	-	-	-	0,5	-	-
Civet purified	-	-	-	-	0,5	-	-

Ghi chú: 1- hỗn hợp dầu và nhựa; 2- vetiverol thay thế cho vetiver oil; 3- santalol thay thế cho sandalwood oil; 4- có thể dùng lượng lớn linalool và linalyl acetat thay thế cho bergamot oil; 5- công thức có tên là sesquiterpenless oil; 6- công thức tên là ionone 100% được thay thế cho methyl ionone; 7- tương tự như Jasmin absolute 1% và jasmin synthetic 2%; 8- tương tự như rose absolute 1% và rose synthetic 8%; 9- tương tự như rose absolute 1% và rose synthetic 3,5%; 10- nitromusks gồm có musk ambrette, musk keton và musk xylol; 11- độ dai của dung dịch chiết không cho, có thể bảo đảm từ 24 : 128; 12- ambreine trong đơn phôi chế 18 và riêng biệt; 13- dùng 10% resinoid.

Như vậy, để xây dựng một hợp hương dạng này phải tiến hành các bước như sau:

- Đầu tiên, tìm kiếm tài liệu để định hướng chọn công thức cơ bản làm điểm tựa cho việc phối chế tiếp theo.
- Lựa chọn và nhóm hợp một số công thức mà điều kiện thực tế có khả năng khả thi được.
- Đánh giá, nhận xét từng công thức lại một lần nữa để chọn một công thức cơ bản.
- Xem xét, đánh giá hương tính của từng cấu tử một trong công thức, từ đó điều phối lượng chất và thêm một số nguyên liệu mới nếu cần.
- Cuối cùng thăm dò ý kiến người tiêu dùng để tìm những điểm yếu của hợp hương để điều chỉnh lại đến khi hợp hương hoàn chỉnh.

8.4 PHÂN TÍCH VÀ TÌM ĐIỀU KIỆN THÍCH NGHI

Giả sử chúng ta đã chọn được công thức đơn phối chế, ví dụ công thức 20, và đã tiến hành phối chế thành công, như vậy ta đã hoàn chỉnh bước thứ nhất. Tiếp theo ta cần tiến hành trong phòng thí nghiệm để xác định các hiện tượng liên quan như độ ổn định, khả năng gây dị ứng và đánh giá giá thành sản phẩm. Trong việc sản xuất hương dầu, chủ yếu sử dụng phương pháp phối trộn. Nguyên liệu dạng rắn được cân trước, sau đó cho vào nguyên liệu dạng lỏng và khuấy đều đến khi tan hoàn toàn, không nên khuấy quá mạnh để tránh bọt khí, có thể gia nhiệt nhẹ để chất rắn hòa tan nhanh hơn nếu cần.

Khả năng gây dị ứng

Tiến hành rà soát theo nguyên liệu ban đầu, loại những nguyên liệu nghi ngờ có khả năng gây dị ứng. Qua nghiên cứu, Klarmann thống kê cho thấy khả năng gây dị ứng từ hương rất hiếm, nên vấn đề này cũng ít gây hạn chế trong việc phối chế.

Giá thành sản phẩm

Xem xét để tìm những nguyên liệu thay thế thích hợp, có thể làm hạ giá thành sản phẩm bằng cách thay thế những nguyên liệu thiên nhiên đắt tiền bằng nguyên liệu tổng hợp.

Sản phẩm phôi chế từ công thức 20 có giá tương đối thấp (theo American market 1969, giá nguyên liệu thô 1lb thay đổi trong khoảng 3\$ đến 25\$/lb), có thể sử dụng trong nước tắm, kem mỹ phẩm... Giá có thể hạ 50% nếu người ta thay một phần hoặc hoàn toàn dịch ngâm của tonquin musk bằng macrocyclic musk (ethylen brassylate).

Sản phẩm từ công thức 17 và 18 chủ yếu dùng cho các sản phẩm mỹ phẩm.

Người ta cũng có thể hạ giá bằng cách thay sandalwood oil bằng patchouli, balsam, guiacwood và cedarwood, thay hoàn toàn tonquin musk bằng macrocyclic musk.

Trong công thức 19 và 18, giá thành giảm khi thay linalylacetat thay cho bergamot oil (thời điểm 1960 giá rất cao), hiện nay được thay bằng terpinyl acetat. Sandalwood và patchouli oil được thay một phần hay toàn phần, musk xylol được dùng để thay thế cho những musk khác, ngay cả tinh dầu chanh lemon oil cũng bị thay trong công thức 25 bằng hỗn hợp lemon terpen và citrat.

Trong công thức 25, các floral absolutes bị giới hạn do rất đắt, vanilla bean tincture và vanillin cũng có thể thay thế bằng cấu tử rẻ hơn.

Để bù vào lượng vanillin, tỷ lệ coumarin được tăng lên và giữ lại musk tonquin và ethylene brassylate.

Bảng 8.4 Công thức cho loạt hương dầu dẫn xuất

Thành phần (%)	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Orange oil	7	7	13	15	15	7,5	15	13	5	2	1
Bergamot oil	30	30	-	-	-	31,5	-	-	26,0	17,0	9,0
Lemon oil	4,0	4,0	13,0	14,0	-	4,0	14,0	13,0	3,0	2,0	1,0
Lemon replacement	-	-	-	-	14,0	-	-	-	-	-	-
Linalyl acetat	-	-	15,0	-	-	-	15,0	14,5	7,0	15,0	13,0
Terpinyl acetate	-	-	-	17,0	17,0	-	-	5,0	-	-	-
Lime oil	-	-	0,5	0,5	0,5	-	0,5	0,5	-	-	-
Sandalwood oil	6,0	6,0	2,0	-	-	6,5	3,5	6,0	7,5	5,0	6,0
Balsam copaiba	-	-	2,0	2,5	2,5	-	2,0	-	-	-	-
Guaiacwood oil	-	-	2,0	2,5	2,5	-	2,0	-	-	-	-
Patchouli oil	6,0	6,0	2,0	-	-	6,5	2,5	6,0	7,5	5,0	6,0
Cedarwood oil	-	-	2,5	5,0	5,0	-	3,0	-	-	-	-
Lavender oil	6,0	6,0	6,0	-	-	6,5	-	5,5	5,5	2,0	1,0
Lavandin oil	-	-	-	6,5	6,5	-	6,5	-	-	-	-
Rose de mai absolute	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rose specialty	3,0	3,5	3,5	3,5	4,0	3,5	3,5	3,5	3,5	6,0	6,0
Jasmin absolute	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jasmin specialty	-	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	6,0	8,0
Resin castoreum	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3
Resin benzoin	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-	-	2,0	3,0	2,0	2,0
Resin opopanax	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,5	1,5	1,0
Resin styrax	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-
Tincturemusk tonquin 4:128	5,0	2,5	-	-	-	5,5	-	5,0	2,5	5,0	5,0
Amber synthetic	-	-	-	0,5	0,5	-	-	-	-	-	-
Tincturevanilla bean 16:128	3,5	3,5	3,5	-	-	-	-	3,5	3,5	3,0	3,0
Vanillin	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	-	-	1,0	1,5	0,5	1,0

Thành phần (%)	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Coumarin	7,0	7,0	7,0	7,5	8,0	9,5	9,5	7,0	8,5	5,0	5,0
Ethylen brassylat, 10%	-	2,5	5,0	2,5	1,0	5,0	10,5	-	2,5	1,0	1,0
Tinctur Ambergris, 4:128	2,5	2,5	2,5	-	-	2,5	-	2,5	2,5	2,5	2,5
Musk keton	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Musk ambrett	2,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Musk xylol	-	-	-	5,5	5,5	-	-	-	-	-	-
Phenyl ethyl alcol	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	2,0	2,0	1,8	1,8	2,0	2,0
Linalool	3,0	3,0	3,5	4,5	5,0	3,0	3,5	3,0	2,5	6,0	5,0
Indol, 10%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-	0,5	0,5	1,0	0,5
Methyl anthranilat	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2
Hydroxycitronellal	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,5	4,0
Methyl ionon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,0	5,0
Aldehyde C-10, 10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Aldehyde C-11, 1%	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5	0,5	2,0
Aldehyde C-12 lauric, 10%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0
Ylang ylang oil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,0	5,0
Styrrallyl acetat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5

Độ ổn định của sản phẩm

Tiến hành xem xét, đánh giá về phạm vi ứng dụng của sản phẩm để loại bỏ hoặc thêm vào các cấu tử thích hợp. Ví dụ:

- Trong những sản phẩm chống nắng, người ta không dùng bergamot bởi vì nó rất nhạy với ánh sáng.
- Trong thuốc uống lạnh, người ta tránh dùng một vài loại hương liệu có chứa hợp chất aldehyd, vì chúng sẽ không bền khi có mặt thioglycolat, là một tác nhân khử rất mạnh.
- Methyl anthranilat không bền trong xà phòng trắng, hydroxycitronellal không bền trong kem, son môi, dầu massage, brillantine, lotion mật và shampoo lỏng.

Trong công thức 20 đến 24, khi dùng trong mỹ phẩm, cần phải thay đổi một số chất để tránh biến đổi màu.

Trong công thức 26, tất cả các tác chất đổi màu đều bị loại trước trong công thức cũng như một vài yếu tố về kinh tế cũng đã được phân tích trước để điều chỉnh cho thích hợp.

Trong công thức 21, tinh dầu bergamot không được dùng vì nhạy sáng và được thay thế bằng lemon và lime oil, linalyl acetate và lavender...

Sản phẩm từ công thức 22 có hương đậm hơn và ngọt hơn các hương từ các công thức trước. Hương đậm do tỷ lệ sandalwood và patchouli oil cao hơn, tỷ lệ benzoin và opopanax cao, và có mặt coumarin và vanillin tạo mùi ngọt.

Trong công thức 23 có mặt một số cấu tử mới có hương tính khác các nguyên liệu trước. Hydroxycitronellal phối hợp rất tốt với linalool và nốt citrus; methyl ionone ảnh hưởng nốt woody và floral; ylang oil phối hợp tốt với jasmin. Việc thêm jasmin và rose hoặc indole và linalool vào hợp hương làm tăng giá trị hương tính.

Trong công thức 24, bằng cách cho thêm chất mới, ta sẽ được một tông mới, tinh tế hơn cho hợp hương, như styrallyl actat làm tăng tính bốc. Methyl ionone và ylang ylang oil đã dùng trong công thức 29, lại có tác dụng kéo dài độ bền hương.

8.5 HÒA TAN HƯƠNG LIỆU

Trong các công thức nêu trên, không có hương dầu nào tan trong nước. Thực tế có rất ít hương dầu tan trong nước, độ tan dao động từ 0,1÷1%, ngoại trừ phenyl ethylalcol. Trong quá trình phối chế hương vào các sản phẩm (mỹ phẩm...), người ta nhận thấy cần phải hòa tan hương (tinh dầu) vào nước. Một số công trình nghiên cứu làm tăng tính tan hương dầu trong nước cho thấy:

- Một số hương gốc terpen có chứa một số cấu tử chứa oxy tan trong nước, có hợp chất có thể tan đến 2%, nhưng do trong quá trình tách bằng lôi cuốn hơi nước hoặc dùng dung môi phân cực để chiết tách thì phần giàu oxy bị giữ lại trong nước hoặc trong dung môi phân cực.

- Tất cả các hương dầu có thể được hòa tan bằng tỷ lệ tác chất thích hợp. Các loại hương dầu có chứa các loại nhựa cây, hợp chất terpen, phải sử dụng lượng tác nhân hòa tan lớn. Ngược lại, hương dầu chỉ chứa chủ yếu hợp chất không terpen, rượu, hợp chất có khối lượng phân tử thấp, hợp chất phân cực thì lượng tác nhân hòa tan sử dụng ít hơn. Việc lựa chọn chất hòa tan phụ thuộc vào bản chất của chất hòa tan, tính chất của hương, thành phần của sản phẩm...

- Việc sử dụng những chất như xà phòng, bột giặt tổng hợp hay những hợp chất nhũ hóa thường dùng khác cũng làm tăng tính tan của hương dầu trong nước. Một số chất hoạt động bề mặt thuộc dẫn xuất polyoxyethylen của ester acid béo sorbitan và ngay cả ester acid béo sorbitan cũng được dùng khá thông dụng (polyoxyethylene derivatives của sorbitan fatty acid esters và sorbitan fatty acid esters). Những sản phẩm này được bán trên thị trường với tên thương mại là TWEENS và SPANS.

8.6 SỰ HÒA HỢP CỦA HƯƠNG

Hương liệu là một thành phần rất quan trọng trong sản phẩm, đặc biệt là các sản phẩm mỹ phẩm. Hương có mặt trong hầu hết các sản phẩm, đặc biệt trong sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân. Hương giúp làm át mùi nền và tạo mùi hấp dẫn cho sản phẩm. Những mùi nền trong sản phẩm cần phải che bao gồm:

- Mùi khó chịu do chất béo trong sản phẩm có thể bị oxy hóa cho aldehyd.

- Mùi tanh cá của chất hoạt động bề mặt cationic, thường là dẫn xuất của các hợp chất amin.

- Mùi chua các acid béo, enzym như lipase thủy phân các vết béo (bơ hay các sản phẩm béo gốc sữa) cho các acid béo dây ngắn có mùi rất khó chịu.

- Mùi của các polyme như polyvinyl pyrrolidon dùng trong bột giặt để tránh sự chuyển màu.

- Mùi từ các chất bẩn vây quần áo, mồ hôi...

Việc đưa hương vào sản phẩm mỹ phẩm phải thực hiện cẩn thận để hương kết hợp hài hòa vào sản phẩm, tạo hương tốt và không bị các thành phần trong sản phẩm làm át hương. Nếu sự hòa hợp hương trong sản phẩm không tốt sẽ gây hiện tượng giảm hương, phân bố hương không đồng đều và dễ gây hiện tượng vữa sản phẩm do phối hương.

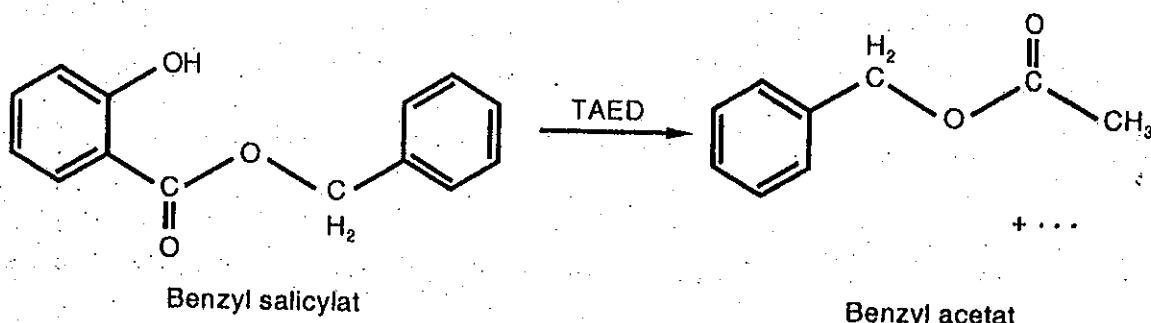
Hợp hương phải bám chặt trên sản phẩm sử dụng, phỏng thích từ từ và tạo hương thơm trên nền đối tượng sử dụng hương. Để đạt được yêu cầu này, người phối chế phải quan tâm đến rất nhiều yếu tố, tùy theo từng loại sản phẩm cụ thể. Ví dụ, sử dụng hương cho bột giặt.

Hợp hương trong bột giặt có nhiệm vụ tạo hương thơm cho quần áo sau khi giặt. Hàm lượng hương sử dụng trong sản phẩm tẩy rửa rất thấp, đồng thời hương phải chịu nhiều tác động như:

- Phần lớn các cấu tử trong hợp hương bị hòa tan trong nước giặt. Chất hoạt động bề mặt càng có ái lực tốt với các hợp hương chứa nhiều cấu tử ưa béo làm tăng độ hòa tan của hương trong nước.

- Môi trường giặt quần áo thường kiềm ($9,0 \div 10,5$) và có chất tẩy trắng oxy hóa làm thủy phân các ester trong hương, nhất là các ester bậc 1, thành acid và alcol tương ứng.

- Trong bột giặt có tác nhân làm trắng TAED, chất này sẽ chuyển hóa các ester, chẳng hạn như benzyl salicylat, một trong những chất định hương có trong bột giặt, thành benzyl acetate.



Ngày nay, người ta sử dụng một số phương pháp cải thiện hiệu quả sử dụng của hương liệu, để hương liệu bám lại dễ dàng và kiểm soát được quá trình giải phóng hương thơm như:

- Sử dụng chất hấp phụ (hạt xốp làm cầu nối), trộn hợp hương với các chất hấp phụ như các polyme hữu cơ, các khoáng zeolit, silic hay đất sét.

- Hợp hương được phân tán vào một chất tan trong nước như cyclodextrin (dạng hình lồng), sau đó hạt được hình thành hoặc bằng cách khử nước hoặc bằng cách ép dùn hoặc bằng sự kết tinh vi tinh thể các hợp chất thơm, hợp hương sẽ được bảo vệ bởi một tấm chắn polyme (dùng phương pháp hình thành các giọt tụ hay polyme hóa).

- Dùng chất tiền hương liệu: Với những chất dầu có tính chất ít bốc hơi, bám tốt vào vật liệu, phân hủy hoặc phản ứng tạo ra các hương dễ bay hơi, như các ester geranyl hoặc neryl (họ ester allylic) trong sản phẩm làm mềm vải, các chất này thủy phân chậm cho geraniol hoặc nerol nên hương có thể tồn tại lâu.

Hương dầu hòa hợp tốt nhất trong sản phẩm mỹ phẩm ở chu kỳ đầu tiên trong quá trình phối chế. Hạn chế các quá trình nhiệt các cấu tử trong hương dầu có thể bị phân hủy hay thất thoát do bốc hơi. Trong một số trường hợp, người ta phối hợp hương dầu sản phẩm mỹ phẩm bằng cách cho hương dầu vào tường dầu có chứa chất nhũ hóa, sau đó thực hiện quá trình phối trộn tạo nhũ, nhiệt độ có thể lên đến $85 \div 90^{\circ}\text{C}$.

Mỗi loại sản phẩm được phối một loại hương riêng biệt. Tuy việc thiết lập một công thức hương cho một sản phẩm rất phức tạp, nhưng người ta có xu hướng thiết kế những hợp hương có thể sử dụng cho nhiều sản phẩm khác nhau, nhằm mục đích hạ giá thành.

CÁC DẠNG HƯƠNG LIỆU ĐẶC TRƯNG

9.1 HƯƠNG LIỆU DẠNG DUNG DỊCH CỒN

Dung dịch hương trong cồn còn có tên là dầu thơm, với giá mang hương là dung môi etanol. Dung dịch hương dạng lỏng dễ trữ, dễ sử dụng nên đã được dùng khá phổ biến.

9.1.1 Dầu và nước thơm

Dầu và nước thơm bao gồm các loại như nước hoa, nước thơm, nước sát trùng thơm. Chúng là những dung dịch thơm chứa hương hòa tan trong rượu, khác biệt nhau về nồng độ rượu, nồng độ hỗn hợp hương và mục đích sử dụng.

1- Nước sát trùng

Có các loại sau:

- Loại nước dùng để làm dịu da chứa từ 1,0÷1,5% thuốc làm sạch và dịu da.
- Loại nước chữa chấn thương: chứa thuốc chữa bệnh với nồng độ thuốc tương ứng với nồng độ cồn cho trị liệu.
- Loại nước bảo vệ tóc và da: có chứa vitamin cần cho tóc và da, một ít xà phòng hay saponin, chứa từ 0,5÷1% để làm sạch chất béo do mồ hôi tạo ra trên da và tóc.
- Loại nước diệt nấm: có chứa acid acetic khoảng 3%, dùng để rửa chỗ bị hôi hay mụn nhọt.

2- Nước thơm

Dung dịch có nồng độ chất thơm không dưới 2÷3%, hòa tan trong rượu có nồng độ không dưới 60%. Hợp hương có mùi hoa quả như cam, chanh, hoa ...

Loại nước thơm này ngoài tác dụng tạo mùi dễ chịu, còn làm cho da sạch, nhẹ nhàng và tươi mát.

3. Nước hoa

Dung dịch có nồng độ hợp hương không dưới 5%, hòa tan trong cồn có nồng độ không dưới 70%. Nước hoa thường sử dụng một lượng lớn chất giữ hương, có thể đến 35%.

Tùy theo mùi hương, nước hoa có thể phân biệt:

- Loại nước hoa có mùi thơm của các loại hoa hay một nhóm hoa.
- Loại có mùi trừu tượng bao gồm các mùi thơm không có trong thiên nhiên.

Tùy theo cường độ thơm và độ bền, nước hoa có thể chia làm 3 nhóm:

Nhóm A: loại cao cấp có từ 7,5÷20% hợp hương, có loại chứa tới 35%, giữ được mùi hương trên 40 giờ.

Nhóm B: loại trung bình có từ 5÷10% hợp hương, giữ được mùi thơm từ 30÷40 giờ.

Nhóm C: loại bình thường có 5% hợp hương, khoảng 5% dung dịch định hương, giữ được mùi thơm trong vòng 30 giờ.

Nước hoa, nếu được bảo quản tốt có thể giữ được trong vòng 12 tháng.

9.1.2 Phương pháp pha chế

Một giai đoạn

Pha các thành phần (các loại hương, dung môi...) theo đúng đơn pha chế, để ổn định trong thời gian qui định, sau đó đem lọc và đóng gói.

Hai giai đoạn

Hương liệu được hòa tan trong cồn cao độ và để ổn định trong một thời gian nhất định, sau đó pha loãng bằng cách thêm rượu và nước theo liều lượng của đơn phối chế, để ổn định thêm một thời gian rồi mới đem lọc và đóng gói.

Phương pháp thứ hai tạo ra sản phẩm ổn định hơn do giai đoạn đầu dùng cồn cao độ nên quá trình lý hóa trong dung dịch xảy ra nhanh hơn và các chất hòa tan tốt hơn.

9.1.3 Các quá trình xảy ra trong pha chế

Trong giai đoạn phối trộn và để lắng, trong dung dịch hương xảy ra một số quá trình sau:

1- Quá trình lý học

Quá trình lý học xảy ra trong dung dịch hương chủ yếu là hiện tượng tạo ra cặn lắng. Vì vậy sau khi phối trộn dung dịch, cần phải để ổn định dung dịch trong một khoảng thời gian để lắng các cầu tử không tan, sau đó tiến hành quá trình lọc loại tạp chất lắng. Ngoài ra, giai đoạn ổn định cũng nhằm mục đích giảm mùi cồn của dung dịch.

a- Thời gian để lắng

Từ 5÷15 ngày sau khi phối trộn. Do tạp chất có kích thước nhỏ cần có thời gian sa lắng kéo dài.

b- Biện pháp rút ngắn thời gian lắng

Quá trình lắng phụ thuộc vào một số yếu tố sau:

- Thành phần hợp hương
- Liều lượng và tính chất dung dịch ngâm
- Nồng độ dung môi (cồn)
- Độ cứng của nước
- Nhiệt độ
-

Quá trình lắng kéo dài quá lâu ảnh hưởng đến sản xuất do các bể lắng chiếm nhiều diện tích. Vì vậy người ta đưa ra nhiều biện pháp giải quyết nhằm rút ngắn thời gian lắng:

Tăng nồng độ cồn

Sử dụng cồn có nồng độ cao hơn để tăng khả năng hòa tan, để ổn định từ 2÷6 ngày. Sau khi pha nước đến nồng độ cồn theo yêu cầu chỉ cần để lắng dung dịch từ 2÷3 giờ là có thể lọc được.

Xử lý hợp hương

- Giảm phần trăm hương sử dụng.
- Sử dụng hương liệu có hàm lượng các cấu tử khó tan thấp (các cấu tử khó tan trong dung môi chủ yếu như resin, chất sáp, chất béo, hợp chất terpen...). Ví dụ trong tinh dầu hồng có stearin, trong tinh dầu ylang có terpen, trong các dung dịch trích ly có resin, béo, sáp...

Giảm nhiệt độ

Khi giảm nhiệt độ thì sẽ làm giảm độ tan của một số hợp chất khó lỏng, rút ngắn được thời gian lỏng cho dung dịch.

Ví dụ: Thời gian lỏng nước thơm hoa lài ở nhiệt độ thường là 120 giờ. Nếu hạ xuống 0°C thì chỉ còn 2 giờ.

Một số biện pháp khác

Dùng tác động của các tia tử ngoại để rút ngắn quá trình lỏng.

2- Quá trình hóa học

Quá trình hóa học xảy ra trong khi phối trộn bao gồm tương tác giữa các chất tham gia với nhau và tương tác của các chất tham gia và dung môi.

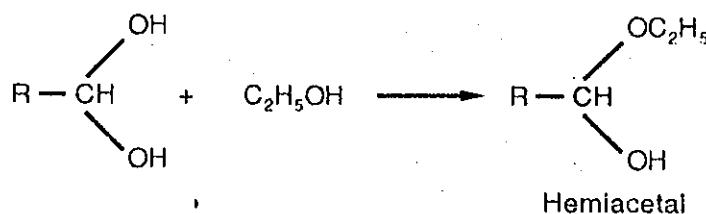
Tương tác chủ yếu xảy ra ở các hợp chất chứa liên kết đôi C=C hoặc nhóm carboxyl -CHO hoặc -CO-. Các phản ứng này tạo ra các sản phẩm có thể làm biến đổi màu, mùi vị của dung dịch hương trong cồn.

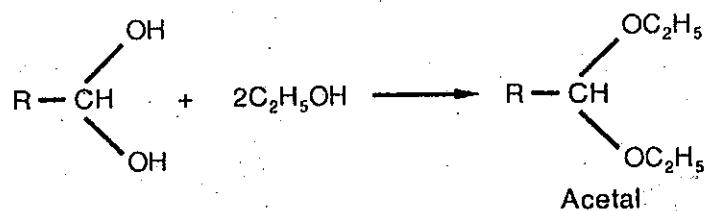
• Phản ứng với dung môi

Khi hòa tan vào nước, các aldehyd tác dụng với nước dễ tạo thành các hydrat.

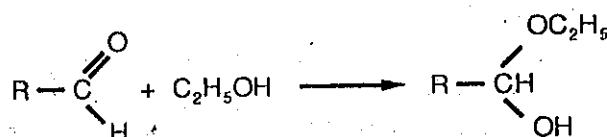


Khi có mặt rượu, các hydrat sẽ phản ứng tạo thành hemiacetal hoặc acetal.

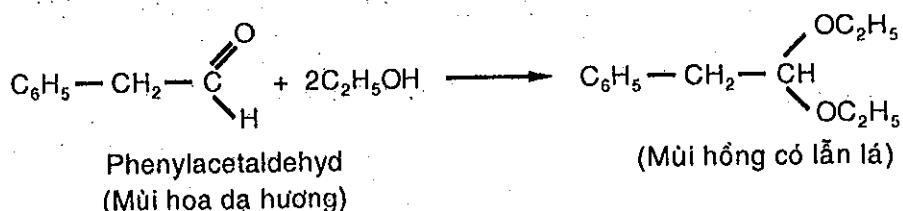




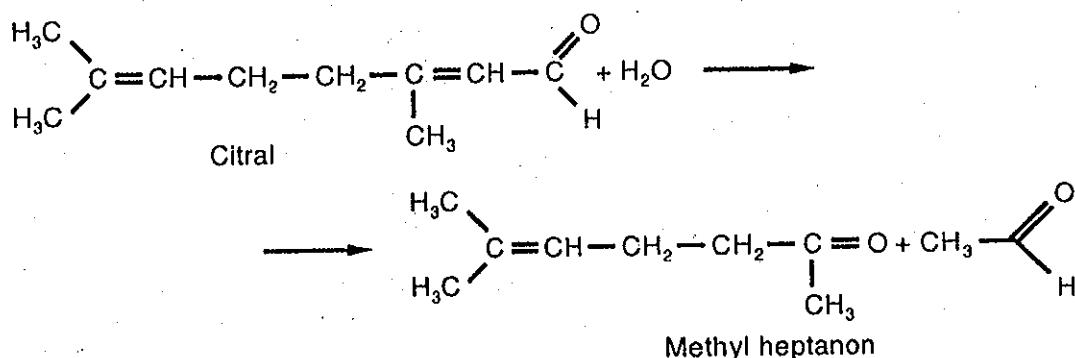
Phản ứng tạo hemiacetal có thể xảy ra trực tiếp không qua quá trình tạo thành hydrat.



Ví dụ:



Trong môi trường kiềm, có thể xảy ra hiện tượng thủy phân nối đôi α của các aldehyd. Ví dụ:

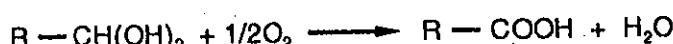
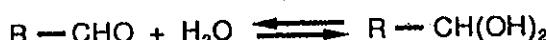


• Phản ứng với chất oxy hóa

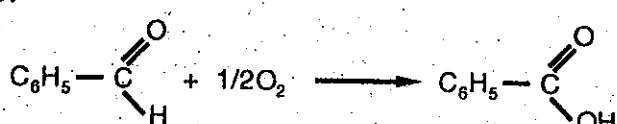
Các aldehyd có thể bị oxy hóa bởi oxy không khí tạo thành peracid hoặc acid



Trong môi trường nước, aldehyd bị oxy hóa tạo thành acid:

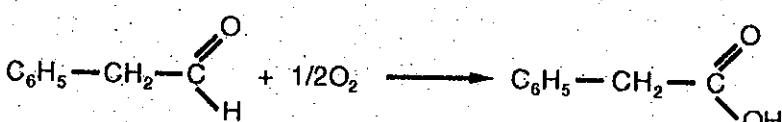


Ví dụ:



Benzaldehyde
(Mùi hạnh nhân)

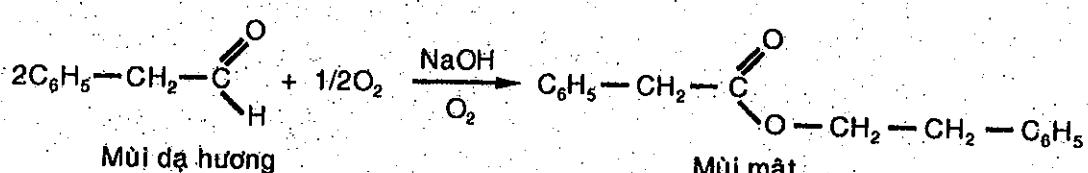
Acid benzoic
(Không mùi)



Mùi dạ hương

Mùi mật ong

Oxy hóa trong môi trường nước với sự có mặt của kiềm tạo thành các este (dựa theo phản ứng Tixenko và Kanizarro):



Mùi dạ hương

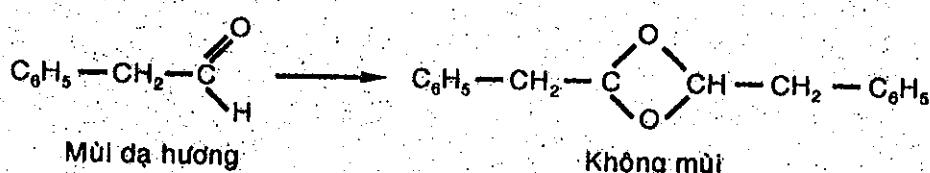
Mùi mật

Các aldehyd aliphatic dễ dàng bị oxy hóa bởi oxy không khí như amyl cinnamic aldehyd, cinnamic aldehyd, hydroxy citronellal...

• Phản ứng đồng hóa

Do tác dụng giữa các phân tử aldehyd hoặc giữa aldehyd với chất thơm. Nếu bảo quản aldehyd trong điều kiện không có không khí có thể xảy ra các hiện tượng sau:

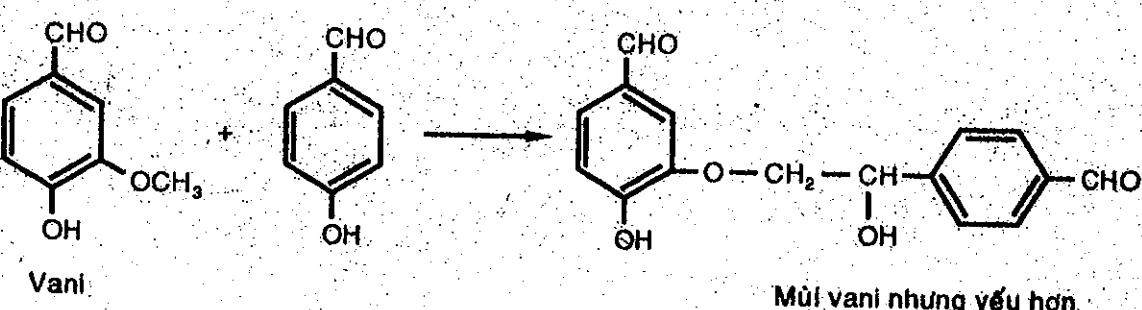
Đồng phân hóa: phản ứng này làm mất mùi aldehyd.



Mùi dạ hương

Không mùi

Phản ứng ngưng tụ: Trong tương tác này, các nhóm $-\text{CHO}$ không bị mất hoàn toàn nên mùi của các chất không mất mà chỉ bị giảm đi.



Vani

Mùi vani nhưng yếu hơn

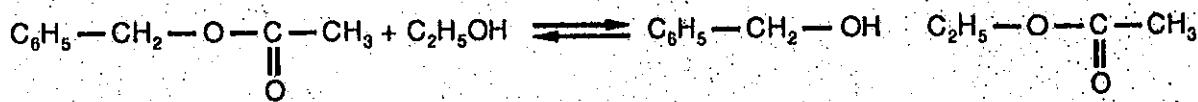
• Phản ứng tạo baz Schiff

Aldehyd hay ceton có thể tác dụng với amin để tạo baz Schiff, làm dung dịch hương có màu đậm hoặc có thể tạo tủa trong dung dịch. Hiện tượng này thường xuất hiện trong các hợp hương giàu các cấu tử anisic aldehyd, benzaldehyd, citral, cinnamic aldehyd, hydroxy citronellal, phenyl acetaldehyd, vani... và có sự hiện diện của một vài amin trong hương dầu dạng quý hiếm như indol, methyanthranyl, skaton. Ví dụ:

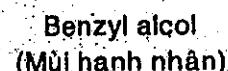


• Phản ứng trao đổi ester

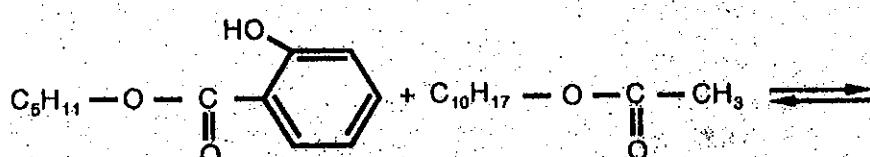
Những ester mang hương tính có độ bền cao, tuy nhiên trong một số trường hợp trong dung dịch cồn (có độ cồn cao) lại xảy ra phản ứng trao đổi ester với rượu hoặc giữa các ester tạo ester mới làm thay đổi mùi hương. Ví dụ, trường hợp các ester acetate như benzylacetate, cinnamyl acetate, geranyl acetate trong môi trường cồn cho ethylacetate.



Benzylacetat
(Müi läi)

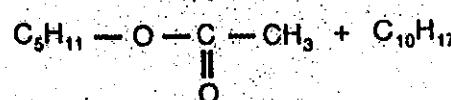


Ethylacetat
(Mùi quả)

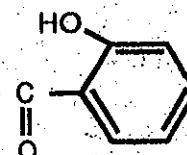


Isoamylsalicylat (Mùi phong lan)

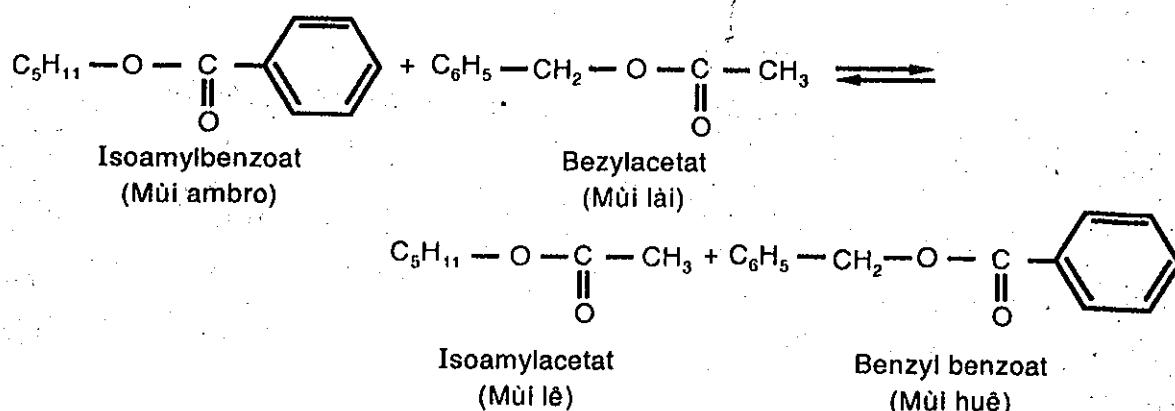
Terpinylacetat (Mùi lavender)



Isoamylacetat (Müllie)



Terpinylsalicylat



Hai hợp hương lilac và chypre minh họa rất thú vị những tương tác hóa học của hợp hương trong dung dịch được khảo sát bởi Stradoz.

Bảng 9.1 Hợp hương typ lilac

Hỗn hợp định tính		Ước lượng nhóm cấu tử (%)	
Phenylacetaldehyd	Dimethylbenzyl carbitol	Aldehyd	45,0
Amylcinnamic aldehyd	Iso Eugenol	Alcol	48,0
Hydroxycitronellal	Cinnamic alcol	Este	4,0
Anisic aldehyd	Benzylacetat	Acétal	0,4
Heliotropin	Phenylethylacetat	Phenoether	0,7
Peru balsam	Phenylacetaldehyd-dimethylacetal	Ketone	0,3
Terpineol	7-Methyl quinoline	Nitrogenous bodies	0,5
Linalool	Skatole	Resin	0,1
Phenylethylalcol	Jasmin absolute	Các chất khác	1,0
Anisic alcol			

Bảng 9.2 Hợp hương typ chypre

Hỗn hợp định tính		Ước lượng nhóm cấu tử (%)	
Amyl cinnamic aldehyd	Musk keton	Aldehyd	6,7
Hydroxycitronellal	Coumarin	Alcol	25,0
Phenylacetaldehyd	Exaltolide	Este	19,0
Anisic aldehyd	Patchouli oil	Schiff baz	1,0
Vanillin	Bois de rose oil	Phenoether	3,8
Citral	Vetiver oil	Keton	13,0
Benzyl acetat	Sandalwood oil	Lacton	3,2
Amyl acetat	Orange oil	Terpen	14,0
Linalyl	Styrax oil	Sesquiterpen	2,0
Geraniol	Bergamot oil	Sesquiterpen alcol	14,0
Linalool	Ylang oil	Resin	2,0
Phenylethyl alcol	Styrax resinoid	Những chất khác	3,2
Terpineol	Labdanum resinoid		
Eugenol	Civettine		
Benzyl alcol	Mousse de chene		
Nerol	Jasmin absolute		
Methyl ionone	Rose abolute		

Từ thành phần cấu tử, chúng ta có thể ước đoán khả năng tương tác giữa các cấu tử trong hợp hương và với dung môi cồn, từ đó có biện pháp pha chế thích hợp

3- Quá trình chín

Quá trình chín là giai đoạn dung dịch hương đã trở thành một mùi vị đồng nhất, không thay đổi và ổn định, mùi dung môi rượu cũng ổn định, không có mùi hắc.

9.1.4 Kỹ thuật sản xuất hương liệu

Quá trình sản xuất hương liệu bao gồm hai giai đoạn: phô trộn và đóng gói được thực hiện ở hai phân xưởng riêng biệt: xưởng chuẩn bị dung dịch và xưởng đóng gói.

1- Chuẩn bị dung dịch

a- Nguyên liệu

Dung môi cồn

Rượu etanol dùng làm dung môi trong hương liệu phải là loại rượu tinh luyện cao cấp và phải đạt các tiêu chuẩn sau:

- Không đục
- Không màu
- Không có mùi vị lạ
- Dầu fusel (%) < 0,0005
- Các aldehyd (%) < 0,0005
- Rượu methylic và furfurol: không có
- Hàm lượng etanol ≥ 96°.

Dung môi etanol có nhiều ưu điểm, ngoài tính chất làm dung môi hòa tan, etanol còn có tính sát trùng (mạnh nhất ở nồng độ ≥70°), có mùi dễ chịu, không át mùi thơm chung, và tác dụng làm tăng mùi của các chất thơm lên.

Trong một số trường hợp, dung môi etanol làm biến đổi hương tính thì phải sử dụng alcol biến tính (SDA: *special denatured alcohol*), ví dụ: SDA 39-C và SDA40-C. Những loại dung môi SDA tạo cảm giác nhẹ, gần như không còn phát hiện mùi alcol khi pha hỗn hợp hương.

Nước

- Tinh khiết, không màu, không mùi, không vị.
- Độ cứng $< 15^\circ$ (độ cứng của Đức).

Chất màu

Chất màu phải đảm bảo yêu cầu sau:

- Không được gây dị ứng đối với da
- Không để lại vết bẩn trên da
- Phải hòa tan dễ dàng trong rượu và nước.

Chất màu thường được dùng ở dạng hòa tan trong rượu theo tỷ lệ 1% trước rồi sau đó lượng dùng sẽ theo yêu cầu sử dụng.

Chuẩn bị dung dịch hương

Để chuẩn bị dung dịch hương, thông thường gồm một số công đoạn sau:

Cân nguyên liệu như rượu, nước...

Dùng không khí nén qua các thùng trung gian.

Làm nóng chảy các chất ở dạng thô (nếu cần).

Trộn các chất bằng một trong ba cách sau:

- Thổi không khí nén
- Khuấy cơ học
- Bơm chuyển các chất bằng bơm.

Để dung dịch yên và lỏng, thời gian từ 5-15 ngày ở nhiệt độ khoảng 16°C .

- Lọc nhằm mục đích tách các cặn cơ học cũng như các chất không tan ra bằng thiết bị lọc.
- Vận chuyển dung dịch thơm vào phân xưởng đóng gói bằng tay (các bình đựng) hoặc bằng hệ thống vận chuyển sử dụng bơm, không khí nén...

Vật liệu làm thiết bị: Lưu ý về những vật liệu có thể sử dụng:

- Thép không rỉ 316, 304
- Thủy tinh: đất, dẽ vỡ
- Đất nung tráng men: dẽ vỡ (Pháp)

- Đồng tráng thiếc hay hợp kim monel: dễ bị những rãnh nhỏ làm biến đổi hương (Mỹ)
- Thiết bị dán sợi thủy tinh tấm nhựa polyeste hoặc tấm nhựa epoxy.

Những vật liệu không nên sử dụng: thau, nhôm, sắt dễ phân hủy dung dịch hương tạo màu và mùi.

Đệm: sử dụng là những loại fluoroplastic, vinyl polymer, polyethylen với tên thương mại Teflon, Viton hay Tygon.

Kiểm vật liệu trước khi sử dụng:

- Phương pháp tiện lợi để đánh giá tác động qua lại giữa dung dịch hương liệu và vật liệu chứa được nhận diện trên hai mẫu test cũng cùng loại vật liệu, có kích thước $2 \times 8\text{cm}$ vào trong bình thủy tinh có chứa dung dịch hương, được đậy kín trong một tháng ở nhiệt độ phòng và 45°C . Nhận xét mẫu vật test và mẫu của dung dịch hương, đặc biệt ở bề mặt phân giới giữa lỏng và hơi.

Tương tự cũng phải thử các vật liệu khác khi chúng tiếp xúc với dung dịch hương.

- Một số vấn đề khác cũng phải quan tâm là sự bốc hơi của dung dịch trong các thiết bị rất dễ gây áp và nổ.

b- Đóng gói dung dịch thơm

Quá trình đóng gói bao gồm các bước sau:

- Rửa và làm khô bình chứa
- Chiết dung dịch thơm vào chai lọ
- Dán nhãn hiệu
- Đóng hộp, đóng thùng.

9.2 HƯƠNG LIỆU DẠNG NHŨ

Hương liệu dạng nhũ có các tên gọi như: kem thơm, dầu thơm, nước hoa dạng lotion, dầu thơm cho da, cream lotion sachet, perfume cream sachet ...

Hương liệu dạng nhũ trong rượu được gọi bằng các tên như veils of perfume, toilet water hay cologne, silks hay skin balms..., những sản phẩm dạng này được dùng giống như các loại nước hoa thông thường.

Hương nhũ dạng bán rắn hay dạng kem lỏng đang được thịnh hành và dạng lỏng trong alcol giảm dần.

9.2.1 Những yêu cầu của hương liệu dạng nhũ

1- Có màu trong mờ

2- Có tính chất lưu lâu do tác dụng của các chất định hương hoặc do sự tạo thành lớp film trên da

3- Có tác dụng làm da mềm và ẩm nhẹ

4- Có tác dụng gây cảm giác mát lạnh và khô nhanh

5- Mùi hương phải trội hơn nền.

Hương liệu dạng nhũ là một dạng dung dịch đặc hay một sản phẩm bán rắn chứa từ 1+10% hương dầu đặc, lượng hương sử dụng tùy thuộc vào cường độ hương cần trong sản phẩm.

Vấn đề chính trong việc tạo hương liệu dạng nhũ là độ bền của nhũ, do hương được sử dụng ở nồng độ cao, nên sản phẩm phải không gây nhờn hoặc để lại lớp nhờn trên da khi sử dụng.

9.2.2 Một số tác nhân nhũ hóa thường được sử dụng trong hương liệu

1- Dạng anionic

- Carboxy vinyl polymer được trung hòa với kiềm: Carbopol 984, 940 hay 941, được trung hòa với diethanolamin, triethanolamin, monoisopropanolamin, diisopropanolamin hay dodecyl amin...

- Fatty acid soaps: Muối K và Na stearate sẽ cho hợp chất nhũ hóa dạng bán rắn, trong khi muối triethanolamin stearate, 2-methyl-2-amino-1,3 propandiol stearate cho hợp chất nhũ hóa dạng lỏng ...

- Sulfated alcohol: Na laurylsulfate, NH₄ laury sulfate, Na stearyl sulfate... Chất nhũ hóa sulfated alcohol có thể sử dụng cho hợp chất nhũ hóa dạng bán rắn vừa cho hợp chất nhũ dạng lỏng.

- Oleyl etherphostphate: Polyoxy ethylene, oleyl ether phostphate (Crodafos -10 trung tính)...

2- Dạng nonionic

- Polyhydric alcohol esters: Glyceryl monostearate propylene glycol stearate diethylen glycol monostearate...

- Polyethylen oxid ethers: Polyoxyethylen (3) oleyl alcohol (volpo 3), polyoxyethylen (10) oleyl alcohol (volpo 10)

- Polyethoxylated sorbitan esters: Polyoxyethylensorbitan monostearate (tween 60), polyoxyethylen sorbitan monolaurate (tween 20), polyoxyethylen sorbitan monooleat (tween 80)...

- Sorbitan esters: Sorbitan monostearate (arlacel 60), sorbitan monolaurate (arlacer 20), sorbitan monooleate (arlacel 80) sorbitan sesquioleate (arlacel 83) ...

- Liquid solution of lanolin alcohols: Hỗn hợp của cholesterol và những sterol tự do khác trong nền hydrocarbon lỏng (amerchol L -101 , nimlesterol...)

- Polyethylen glycol esters: Polyethylene alcol 200, 300, 400, 600 và 1000 mono- và dilaurate, oleate, stearate...

- Acetylated polyoxyethylen derivates of lanolin: Acetylated polyoxyethylen (10) derivate của lanolin (solulan 98)...

- Nonyl phenoxy poly (ethylen oxy) ethyl alcohols: Nonyl phenoxy poly (ethylene oxy)(9-10) ethanol (igepal CO -630)...

- Polyethylene glycol ether of lanolin alcohol: Polyethylene (5) glycol ether of lanolin (polychol 5)...

- Ethylene oxid condensate of propylen oxid: Propylene glycol condensate (pluronic P123)...

- Ethoxylated cholesterol.

3- Dạng cationic

Cetyl trimethyl aminonium bromide, diisobutylphenoxy ethoxy ethyl dimethylbenzyl ammonium chloride (hyamine 1622), alkyl (C10-C14) dimethylbenzyl ammonium chloride USP, N-stearoly colamino formyl methyl, pyridinium chloride, cetyl pyridinium chloride ...

Những hợp chất này phản ứng với các chất dạng anionic như là acid béo để tạo thành những phân tử lớn có tính nhũ hóa.

Một hệ nhũ hóa đa năng tạo nhũ bền khi có hoặc không có mặt dung môi alcol là các carbopol 934, 940 và 941... Carbopol là nhựa carboxy vinyl polimer có phân tử lượng cao. Carbopol acid được cung cấp ở dạng bột khô, nhẹ và khi sử dụng phải trung hòa để làm tăng độ nhớt. Việc lựa chọn tác nhân trung hòa thích hợp là chìa khóa thành công trong việc xây dựng hương liệu dạng nhũ. Hiện nay, các hợp chất amin được dùng chủ yếu do chúng còn làm tăng tính hòa tan dầu và cồn của nhựa carbopol.

Công thức tổng quát hương dạng nhũ có sử dụng chất nhũ hóa carbopol:

- Carbopol 941, 940	0,1 ÷ 0,5%
- Carbopol 934	0,1 ÷ 0,3%
- Chất làm ẩm isopropyl myristat...	0,0 ÷ 10%
- Hương	1 ÷ 10%
- Alcol	0 ÷ 50%
- Tác chất trung hòa (amin)	0,1 ÷ 0,5%
- H ₂ O	v/d 100%

Một vài chỉ dẫn trong việc thiết lập công thức hương dạng nhũ dùng carbopol được trình bày theo các đơn phôi chế kèm theo. Carbopol có thể được pha trước ở nồng độ 0,5% trong nước, sau đó bẩn quẩn cẩn thận để tránh tác động của vi sinh vật, ion kim loại, ánh sáng làm cắt mạch polimer đưa đến việc giảm độ nhớt, bằng cách sử dụng một số hợp chất chống nhiễm khuẩn, hợp chất có thể tạo phức cùng với ion kim loại, hợp chất hấp thu tia tử ngoại.

9.2.3 Một số đơn phối chế hương dạng nhũ

1. Giới thiệu một số đơn phối chế

Bảng 9.3 Một số đơn phối chế hương nhũ lotion trong mờ

Thành phần (%)	1	2	3	4	5	6
Carbopol 934	0,3	—	0,35	—	—	—
Carbopol 940	—	0,4	—	—	—	—
Carbopol 941	—	—	—	—	—	—
H ₂ O delon	65,4	45,2	74,48	79,5	78,24	83,4
Glyceryl monostearat	—	—	—	—	—	1,0
Armechol L.101	—	—	—	—	—	1,0
Vergum HV	—	—	—	—	—	0,5
C ₂ H ₅ OH	30,0	50,0	17,50	—	—	—
T.E.A	0,3	0,4	—	1,0	—	0,1
Isopropyl linoleat	1,0	1,0	—	—	—	—
Polyoxyethylen (40) Stearat	3,0	3,0	—	—	—	—
Ceraphyl 28	—	—	0,87	—	—	—
Cerasynt 840	—	—	3,94	—	—	—
Monoisopropanolamin	—	—	0,24	—	—	—
Stearic acid (ép 3 lần)	—	—	—	2,0	—	—
Cetyl alcol	—	—	—	0,5	—	—
Propylen glycol	—	—	—	5,9	—	—
Propylen glycol 400 Monostearat	—	—	—	6,0	—	—
Methyl p - hydroxyl bezoat	—	—	—	0,1	0,10	—
Glycerol	—	—	—	—	10,00	—
Cetyltrimethyl ammonium bromide	—	—	—	—	0,16	—
Pectin, citrus N.I	—	—	—	—	1,50	—
Hương	qs	qs	2,62	5,0	10,00	—

Bảng 9.4 Một số đơn phối chế dạng lotion có màu óng ánh ngọc trai

Thành phần (%)	7	8	9	10	11	12
Carbopol 934	-	-	-	-	--	--
Carbopol 940	-	-	-	0,15	--	--
Carbopol 941	0,3 ± 0,4	0,15	0,30	-	0,3	0,25
H ₂ O deion	40,3 ± 38,1	43,15	62,83	46,12	42,2	44,15
EtOH	44,3	50,00	29,70	50,00	50,0	50,0
Diisopropanolamin (10% trong nước)	3,0 ± 5,0	-	-	1,2	--	--
Pearl essence	0,1	0,10	0,3	0,30	1,5	0,10
Solulan 98	3,0	3,00	-	-	3,0	3,0
Igepal CO-630	5,0	-	-	-	--	--
Natrasol 250 HR	-	0,10	-	-	--	--
Diisopropyl adipat	-	2,00	2,50	2,50	--	--
T,E,A,10% trong nước	-	1,50	-	-	3,0	2,5
Uvinul D 50	-	-	0,07	-	--	--
Ceraphyl 50	-	-	2,50	-	--	--
Diethanolamin	-	-	0,30	-	--	--
Hương	4,0	qs	1,50	qs	qs	Qs

Bảng 9.5 Một số đơn phối chế tạo hương dạng lotion ánh ngọc trai

Thành phần (%)	13	14
Carbopol 940 1,2% dạng phân bố	25,0	27,0
H ₂ O deion	34,0	32,0
EtOH	32,0	32,0
Volpo 10	3,0	1,5
Polychol 5	-	1,5
Isopropyl myristat	5,0	5,0
Diethanolamin	V/d pH 6,4	V/d pH 6,4
Hương	1,0	1,0

Bảng 9.6 Một số đơn phối chế hương dạng kem trong mờ

Thành phần (%)	15	16
Sáp ong trắng	12,0	-
Sorbitan monostearat	5,0	-
H ₂ O deion	66,0	73,0
Propylen glycol	5,9	5,9
Polyethylenesorbitan monostearat	5,0	--
Methyl p - hydroxybenzoat	0,1	0,1
Sodium borat	1,0	-
Cetyl alcol	-	5,0
Stearyl alcol	-	5,0
Spermaceti	-	5,0
Sodium Laurylsulphate	-	1,0
Hương	5,0	5,0

Bảng 9.7 Một số đơn phối chế hương dạng lotion trong

Thành phần (%)	17	Thành phần (%)	17
Carbopol 941,2% phân bố trong nước	20,0	EtOH	40,0
H ₂ O deion	36,0	Hương	2,0
Volpo 3	1,0	T.E.A	V/d pH 6,5
Crodafas N-10 trung tính	1,0		

Bảng 9.8 Một số đơn phối chế khác

Thành phần (%)	18	19	20	21
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Glyceryl Monostearat (GMS)	10	19,50	10	-
Cetyl alcol	3	-	-	-
H ₂ O delon	16	59,25	59	66,0
Carbopol 940, dạng phân tán 2%	62	-	-	-
Hương	8	8,00	4	5,0
T.E.A	1	-	-	-
Spermaceti	-	6,50	-	-

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Propyl p - hydroxybenzoat	-	0,10	-	-
Glycerol	-	6,50	-	-
Methyl p - hydroxybenzoat	-	0,15	-	0,1
Pluronic P123	-	-	16	-
Propylen glycol	-	-	6	5,9
Lanolin khan	-	-	2	-
Stearic acid	-	-	3	-
Sáp ong trắng	-	-	-	12,0
Sorbitan monostearat	-	-	-	5,0
Polyoxyethylen Sorbitan monostearat	-	-	-	5,0
Sodium borat	-	-	-	1,0

9.2.4 Một số lưu ý trong phối chế hương dạng nhũ

1- Các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền nhũ

Thực tế, việc phối chế hương nhũ dễ gặp nhiều khó khăn, vì đa số là nhũ phức. Vì vậy, khi xây dựng đơn phối chế phải lưu ý xây dựng công thức đơn giản để có khả năng khả thi được.

Nồng độ của hương thay đổi từ 1÷10% tùy thuộc vào sản phẩm cần có ít hay nhiều, ví dụ từ toilet water đến perfume, độ bền của nhũ tỷ lệ nghịch với nồng độ hương. Phần lớn nhũ được hình thành ở nhiệt độ từ 60÷80°C và hương được cho vào nhũ khi nhũ đã hoàn tất. Tuy nhiên trong một số trường hợp để tránh phá nhũ, hương được đưa vào tường dầu rồi mới thực hiện quá trình tạo nhũ. Khi thêm hương vào cần giữ nhiệt độ thấp hoặc có biện pháp giải nhiệt triệt để để tránh thất thoát.

Wynne mô tả ảnh hưởng của vài loại hương trên độ bền của nhũ tương với thời gian khảo sát là 3 tháng với nồng độ là 1%:

- Synthetic aromatics: Terpineol extra, phenylethyl alcol, geraniol tinh, hydroxy citronellal và amyl cinnamic aldehyd

- Essential oils: rose de mai absolute, geranium, bourbon và lavender (chứa 50% ester)

- Compound perfume oils: modern bouquet, lilac type, light floral type, và hai loại rose character.

Và Wynne đã thống kê được những điểm chính sau:

- Với nhũ triethanolamin stearat: chỉ có terpineol là gây ra hiện tượng tách nhũ

- Với nhũ sorbitan monostearate: polyoxyethylen sorbitan monolaurate: không tìm thấy nguyên liệu nào phá hủy nhũ đáng kể

- Với nhũ aminoglycol stearate: chỉ có một loại rose perfume oil gây phá nhũ

- Với nhũ K Stearat-quince seed mucilage emulsion: geraniol tinh, terpineol extra và light floral perfume oil gây phá nhũ.

2- Phụ gia khác

- Tác nhân chống đông: điều này giúp ta tránh được sự hóa cứng sản phẩm khi gặp thời tiết lạnh, làm vỡ chai chứa hoặc làm tách pha

- Dung môi cho hương dầu: thông thường người ta dùng polyol như carbitol (diethylen glycol monoethyl ether), glycerol, polyethylen glycol, polyethylen glycol, sorbitol và 1,3-butylenglycol

- Sản phẩm hương nhũ có màu do màu của hương dầu (màu nền): trắng, màu vàng phớt, nâu phớt, đôi khi nâu. Vì vậy khi chọn màu phải lưu ý đến khả năng bao phủ màu nền của nhũ.

Một số màu thường được dùng:

- Hồng: D&C red №19

- Xanh lá hay xanh dương: D&C green №5

- Vàng: FD&C yellow №5.

3- Bảo quản hương dạng nhũ

Thông thường thời gian lưu hành sản phẩm khoảng 6 tháng. Sản phẩm nên được lưu trữ trong điều kiện nhiệt độ mát, độ ẩm thấp, tránh ánh sáng. Trước khi xuất xưởng, sản phẩm phải trải qua các kiểm nghiệm về độ ổn định, thông thường người ta lưu trữ mẫu trong điều kiện thay đổi liên tục sau đó đánh giá các chỉ tiêu sau:

- Hiện tượng tách nước - sự tạo thành lớp lỏng, trong ở trên hay ở dưới lớp nhũ
- Hiện tượng nổi váng - sự tạo thành một lớp đục trên bề mặt không đồng nhất giống sữa bị vữa
- Hiện tượng tách dầu - tách dầu trong khối hoặc dầu trong trên bề mặt
- Hiện tượng làm biến đổi hương - so hương gốc với hương trên nền sản phẩm, lúc phối và lúc xác định
- Hiện tượng làm biến đổi màu - nhận xét bằng mắt
- Hiện tượng thay đổi độ nhớt - đo độ nhớt.

Nhũ ổn định tốt ở nhiệt độ thường khi không tách lớp, không nổi váng trong 3 tuần ở 45°C. Nhũ không bị biến đổi qua năm lần thay đổi 24 giờ ở 45°C đến 24 giờ ở -10°C sẽ bền trong vòng hai năm khi lưu trữ ở nhiệt độ thường.

Người sản xuất cũng cần phải lưu ý sự khác biệt của sản phẩm trong phòng thí nghiệm và sản phẩm thực nên phải luôn tiến hành kiểm tra cho từng mẻ sản phẩm.

4- Bao bì

Bao bì cần phải đảm bảo kín, ngăn chặn được các yếu tố bên ngoài xâm nhập và tránh thất thoát hương do bay hơi hay thấm thấu. Bao bì chứa hương nhũ thường là thủy tinh, polyethylen, cao su 14 B armstrong trắng...

9.3 HƯƠNG LIỆU DẠNG RẮN

Hương liệu rắn ở dạng thanh, thỏi, miếng hoặc que cứng có hương, được bọc trong giấy kim loại. Hương liệu rắn được sử dụng khá thông dụng do dễ sử dụng, ít hao, dễ vận chuyển...

Hương liệu dạng rắn được điều chế từ hương liệu dạng lỏng thêm chất hóa rắn như natri stearate, wax, kali diaceton, fructoz sulfate, acetanilid, calci acetate và ethyl cellulose...

Công thức hương liệu dạng rắn tổng quát

Nguyên liệu	%
Hương	2 ÷ 5%
Ethyl alcol	85 ÷ 90%
Nguyên liệu hóa rắn	5 ÷ 6%
Polyhydric alcol	5 ÷ 10%
Nước	5 ÷ 10%

9.3.1 Hương liệu rắn với chất hóa rắn là natri stearate

1. Chất hóa rắn natri stearate

Dùng trực tiếp natri-stearate hoặc gián tiếp qua phản ứng giữa stearic acid với NaOH trong quá trình khuấy trộn, natri stearate được hình thành từ từ.

Khi dùng chất hóa rắn là natri stearate có một số lưu ý sau:

- Acid stearic dùng tạo natri stearat là loại triplepressed stearic acid hay stearic hydrogenated oil
- Lượng palmitic acid trong acid stearic có tác dụng làm trong hương rắn
- Các muối xà phòng khác (oleate) phải ở mức tối thiểu để hạn chế ảnh hưởng đến sự gel hóa
- Để thanh hương liệu trong có thể dùng KCl, dầu castor oil hay acid béo từ dầu castor, tuy nhiên chúng có thể làm giảm độ bền của gel.

2. Dung môi polyhydric alcol

Hương liệu rắn phải chứa dung môi không bay hơi ở dạng polyhydric alcol như một chất hóa dẻo, để:

- Tránh bị quá cứng, dễ gãy
- Tránh việc tạo lớp phim bị khô quá nhanh trên da trong thời gian sử dụng

- Tránh sự tạo một lớp trăng trên da (do natri stearate).

Polyol còn được dùng làm dung môi của tác nhân gel hóa, nếu sử dụng ở nồng độ cao có thể làm chảy nhão khi nhiệt cao, ví dụ khi tiếp xúc với ánh nắng. Các polyol thông dụng như carbitol, propylen glycol, sorbitol, glycerol, polyethylen glycol 300, hoặc 400; 1,3 butylen glycol và 2-ethyl-1,3-hexanediol, ester acid béo như isopropyl palmitat hay myristat.

3- Dung môi nước

Nước được dùng chủ yếu để hòa tan NaOH, nếu dùng natri stearate gián tiếp qua NaOH và acid stearic. Nồng độ của H₂O phải dưới 10% (thông thường là dưới 5%) để tránh hiện tượng tạo vết trăng của natri stearate hay stearic acid tinh thể.

9.3.2 Một số đơn phối chế hương liệu dạng rắn thông dụng

1- Dung môi chính là ethylalcol

Phương pháp sản xuất hương liệu dạng rắn được trình bày rõ trong 4 dạng đơn phối chế bởi Fishback - đơn phối chế 22 và 23, bởi Osipow - đơn phối chế 24

Bảng 9.9 Đơn phối chế hương liệu dạng rắn

Thành phần (%)	22	23	24
Ethyl alcol	81	80,61	78,0
Carbitol	3	3,00	-
1,3-butylen glycol	-	-	5,0
Glycerol	3	3,0	-
H ₂ O, delon	5	5,0	11,5
Stearic acid	-	5,55	-
Na stearat	6	-	5,5
NaOH	-	0,84	-
Hương	2	2,0	qs
Dung dịch màu	qs	qs	-
Propylen glycol	-	-	-

2- Dùng dung môi không phải là ethyl alcol

Một dạng hương rắn khác không sử dụng dung môi alcol bắt đầu xuất hiện trên thị trường nhưng chưa phổ biến, có lẽ do dung môi không bốc đủ nhanh. Dung môi được dùng cho loại này có thể là propylen glycol, polyethylen glycol 300 hoặc 400, hay 2-ethyl-1,3 hexaneol.

Đơn phối chế 25

Na stearat	15%
H ₂ O	5%
Propylen glycol	60%
Hương	20%

Cách tiến hành: Dun Na stearate, H₂O, propylen glycol trong bình khuấy trộn. Khi natri stearat tan hoàn toàn, hạ nhiệt độ tới 75°C, sau đó cho vào dung dịch hương vào khuấy đều và rót vào khuôn.

3- Hương liệu dạng rắn với chất hóa rắn là sáp

Hương được hòa tan trong hỗn hợp sáp, sau đó để đóng rắn. Những dạng này được minh họa trong đơn phối chế 26 + 31.

Bảng 9.10 Đơn phối chế hương liệu dạng rắn

Thành phần (%)	26	27	28	29	30	31
Parafin wax	20	56	60	-	-	-
Petrolatum,trắng	65	20	-	-	-	-
Hương	15	17	15	20	25	25
Spermaceti	-	4	-	-	-	-
Glycerol	-	3	-	-	-	-
Carnauba wax	-	-	3	-	-	27,5
Ozokerite	-	-	7	8	-	-
Mineral oil	-	-	15	12	5	-
Lalolin anhydrous	-	-	-	8	-	-
Microcrystallinewax	-	-	-	30	-	-
Isopropylmonostearat	-	-	-	12	-	-
Glycerylmonostearat	-	-	-	-	70	-
Benzyl benzoat	-	-	-	-	-	47,5
Beeswax	-	-	-	10	-	-

Cách tiến hành Làm chảy hoàn toàn hỗn hợp sáp ở nhiệt độ thấp nhất nếu có thể, thêm hương, sau đó rót vào khuôn, để nguội cho quá trình đóng rắn diễn ra, tách khuôn và đóng gói sản phẩm.

Dạng hương rắn thông dụng nhất ở đây là đèn cây (nến) hương khi đốt tạo ra hương thơm. Một số điểm cần lưu ý cho sản phẩm:

- Ngọn lửa không được cháy mạnh quá, có thể đốt cháy phần hương liệu thoát ra, tạo các sản phẩm có mùi khó chịu

- Không cháy nhanh quá
- Cháy đều và ổn định cho đến khi hết
- Không phá hủy hương.

Hương dạng dầu phải tan trong sáp đèn và phải phối hợp hài hòa được tất cả các tính chất từ cảm quan đến hương tính của đèn.

Về đèn hương chúng ta nên khảo sát:

- Độ dài của thời gian cháy
- Xác định có hay không lượng hương bốc khi đốt ở khoảng thời gian xác định
- Xác định có hay không có sự chảy và phân huỷ màu của đèn
- Thời gian cháy.

Waugh liệt kê những dạng nguyên liệu hương dầu sử dụng như sau:

- Tinh dầu: oil sandalwood, patchouli, expressed limes, geranium (algerian)
- Hợp chất vòng thơm: geraniol và terpinneol
- Chất giữ hương nguồn gốc thực vật: perubalsam, resinoid myrrh, resinoid olibanum, oakmoss extractives.
- Chất giữ hương nguồn gốc động vật: civet và castoreum
- Chất giữ hương tổng hợp: synthetic musk

Bảng 9.11 Công thức đèn cây có hương

Thành phần (%)	32	33
Stearic acid, double pressed	20	30
Paraffin wax, m.propionat 137°	75	65
Perfume	5	5

9.3.3 Một số vấn đề liên quan đến việc sản xuất hương liệu dạng rắn

Khi xây dựng đơn phổi chế cần chú ý để đạt được các chỉ tiêu sau:

- Hương thơm
- Sản phẩm trong mờ
- Dễ sử dụng
- Tạo cảm giác mát khi sử dụng.

Sự trong mờ của sản phẩm bị ảnh hưởng bởi lượng xà phòng sử dụng trong đơn phổi chế, lượng palmitic acid chứa trong acid stearic, độ sạch của khuôn sản phẩm. Sản phẩm trong nhất khi được sản xuất trong điều kiện:

- Lượng xà phòng ở mức nhỏ nhất
- Lượng palmitic acid ở mức cao nhất (mức cao theo tiêu chuẩn cho phép cho nguyên liệu acid stearic) và tốc độ làm lạnh chậm.

Người ta cũng thêm Zn stearate vào khi chuẩn bị đổ khuôn, kẽm stearate có tác dụng gây cảm giác mát lạnh khi sử dụng.

Ngoài ra, người ta thường sử dụng tối đa lượng polyhydric alcol có thể, vì polyhydric alcol vừa đóng vai trò chất dẻo vừa đóng vai trò chất giữ ẩm làm mát da.

Hương liệu ở dạng rắn có nhược điểm là không khai triển hoàn hảo lắm như dạng lỏng vì nốt hương đầu của hương bị ảnh hưởng bởi mùi xà phòng trong đơn phổi chế. Mùi xà phòng đặc biệt rõ trong trường hợp hương có mùi nhẹ, nên người ta chủ yếu

dùng các hương mạnh và có độ bốc cao cho hương liệu dạng rắn. Tuy nhiên thời gian lưu trên da của hương dạng rắn cao hơn nhiều so với hương dạng lỏng tương ứng.

Các yếu tố khác như pH, thời gian khuấy trộn, nhiệt độ điều chỉnh để không ảnh hưởng độ bền của hương.

- Bao bì của hương liệu dạng rắn cần phải đảm bảo kín tránh thất thoát hương do thẩm thấu, đồng thời không bị ăn mòn bởi các thành phần của hương. Các vật liệu thông dụng như các loại nhựa, giấy phủ nhôm, thiếc...

- Rụng tóc do giang mai: bệnh giang mai ở một số người cũng gây rụng tóc thành từng đám nhỏ $1 \div 3\text{cm}$ ở vùng thái dương, đỉnh đầu và cổ khi chân mày.
- Rụng tóc do bị nhiễm khuẩn, tuy nhiên khá hiếm.
- Rụng tóc sớm (hói) bắt đầu rụng ở thái dương lan dần đến trán hói. Nguyên nhân:
 - Ở nam giới do da đầu sinh nhiều dầu, nhiều gầu, các lớp sừng ở nang lông dày ra, da hơi teo, tóc khô dần và rụng để lại da đầu bóng lộn. Tóc hói ít gặp ở phụ nữ.
 - Trong thời kỳ dậy thì, tuyến sinh dục hoạt động mạnh.
 - Trong thời kỳ hậu sản của nữ giới.

Ngoài ra còn khá nhiều bệnh của tóc nhưng không phổ biến nên không trình bày ở đây.

5- Vệ sinh, chăm sóc tóc và da đầu

Luôn giữ tóc và da đầu khô ráo và sạch sẽ

- Dùng dầu gội, xà phòng hoặc một chất gì khác làm sạch tóc và da đầu cũng phải lưu ý đến độ pH, vì pH kiềm sẽ làm cho da đầu và tóc khô, gây gầu, gây tróc vẩy, làm giảm sức chống đỡ của da. pH bình thường giúp da chống đỡ các bệnh tật ở [4.5-5.5] và pH thích hợp cho sự phát triển của vi khuẩn và nấm mốc khoảng 6.8-8.2.

- Tránh để mái tóc ẩm vì khi tóc ẩm rất dễ gây nấm trên tóc và da đầu.

Phải luôn chăm sóc tóc và da đầu, ngoài ra để có một mái tóc mượt, khỏe mạnh cần bổ sung các chất cần thiết cho tế bào tóc và da đầu như:

- Các vitamin: A, B ($B_2, B_3, B_5, B_6, B_{12}$), C, E, F, M, P có tác dụng nuôi các tế bào tóc và da đầu, giúp tế bào mọc khỏe hơn.
- Các protein như biotin, cystin... giúp tóc khỏe từ chân đến ngọn.
- Các nguyên tố vi lượng: iod, đồng, kẽm, sắt...

Cố gắng tránh những tiếp xúc tác dụng quá mạnh lên da và tóc như:

- Khói xe, bụi băm hoặc nhiệt độ cao dễ làm da đầu và tóc nhiễm mồ hôi và nhờn. Từ đó kết hợp với bụi khói làm bít lỗ chân lông, làm lỗ chân lông bị nở to và dễ bị nhiễm trùng.
- Tia tử ngoại (ra nắng, hoặc làm dưới ánh nắng không có mũ) làm cháy da và tóc do collagen, elastin, keratin bị hủy hoại.
- Dùng chất hoạt động bề mặt nhiều hoặc mạnh cũng gây hiện tượng làm khô và tróc da đầu và làm mất lớp dầu tự nhiên có sẵn trên tóc.
- Thỉnh thoảng cũng nên “massage” da đầu để máu tuần hoàn nuôi tóc tốt.

Do yêu cầu làm đẹp và làm sạch tóc hiện nay có một số dạng sản phẩm chăm sóc tóc như:

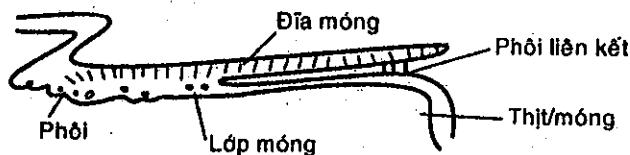
- *Làm đẹp tóc: Thuốc nhuộm tóc; thuốc uốn tóc; keo xịt...*
- *Làm sạch tóc: Dầu gội dầu; dầu xả.*

Ngoài ra còn một số sản phẩm chuyên biệt khác.

10.4 ĐỐI TƯỢNG MÓNG

10.4.1 Sinh lý móng

1- Cấu tạo

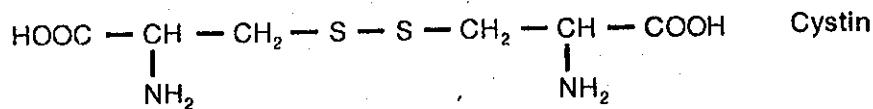


Hình 10.6 Cấu tạo móng

Móng tay có cấu tạo gồm hai phần: lớp móng và đĩa móng.

Lớp móng: có biểu bì tương tự da, không có tiểu cầu và tiểu nang, có phôi sinh móng. Lớp biểu bì này nằm dưới móng bao bọc phần thịt và xương ngón tay.

Đĩa móng: cấu tạo từ những lớp kết dính của tế bào phẳng đã bị mất nhân (tế bào chết). Các tế bào có chứa keratin cứng, có %S cao, chủ yếu là cystin ($9 \div 12\%$), với phần cuối móng cứng hơn phần trong móng.



Ngoài ra móng còn chứa nước (%) = $4 \div 12$; béo (%) = $0,15 \div 0,7$ (ở trẻ con cao hơn ~ 1,38%); ca% = $0,02 \div 0,04\%$.

2- Tính chất

- Móng không giống tóc, phát triển liên tục trong cuộc sống
- Móng tay phải phát triển nhanh hơn móng tay trái
- Móng giữa dài nhanh nhất, móng ngón út chậm nhất
- Trai và gái có phát triển móng gần như nhau trong độ tuổi $19 \div 23$
- Tốc độ phát triển móng tay trong một tuần: $0,2 \div 1,5\text{mm/tuần}$.

10.4.2 Một số vấn đề liên quan đến móng

- *Bệnh không móng* do di truyền (hiếm).
- *Bệnh rót móng* do tai nạn bị hư phần đĩa móng nhưng phôi vẫn còn, nếu giữ kỹ móng sẽ ra lại (không làm chết phần phôi).
- *Lỏng móng* do luôn tiếp xúc với nước nhiễm vi khuẩn, vi nấm hoặc phải làm việc trong điều kiện luôn tiếp xúc với hóa chất như phenol, formaldehyd, acrylic acid.
- *Dòn móng* do thiếu Fe (thường do di truyền).
- *Rách móng* thường gặp ở người già trên 50 tuổi.
- *Hạt gạo* do ăn thực phẩm có chứa arsen hoặc do bệnh gan.
- *Móng bị ố* do hút thuốc; sơn móng; nhiễm nấm pseudomonas aeruginose (thường hay gặp ở móng chân cái).

Cho đến nay, mỹ phẩm chính chăm sóc cho móng tay vẫn là sơn móng tay.

10.5 ĐỐI TƯỢNG RĂNG VÀ MIỆNG

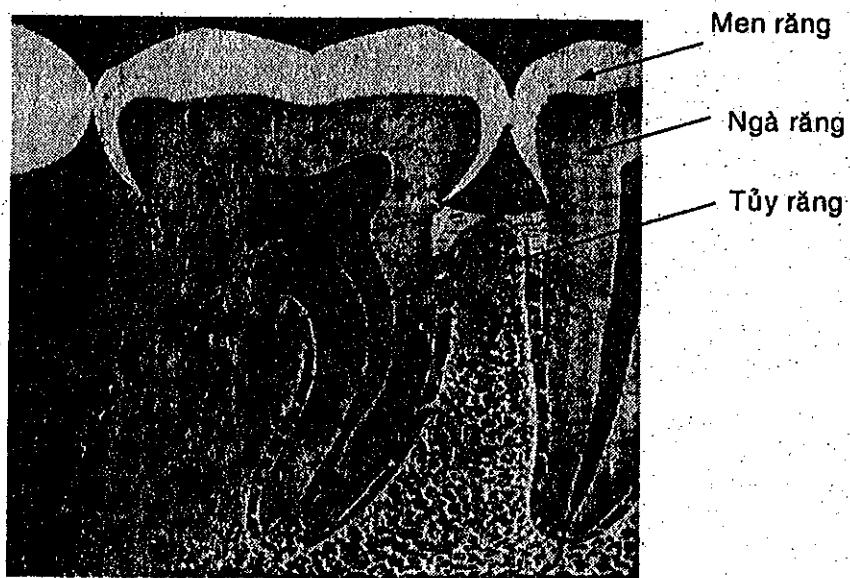
10.5.1 Sinh lý răng và miệng

Miệng gồm hai phần

- Phần cố định: răng, má lưỡi, lợi
- Phần di động: nước bọt.

Phần cố định luôn luôn được tẩm bởi một luồng nước bọt liên tục.

1- Cấu tạo răng



Hình 10.7 Cấu tạo răng

Răng được cố định trong các ổ xương bởi chân răng. Phần bên ngoài là thân răng, bao bọc bên ngoài chân răng là nướu. Nếu cắt đôi răng kể từ ngoài vào trong, ta có:

Men răng

Thành phần: không chứa tế bào sống, dày ~1mm, gồm:

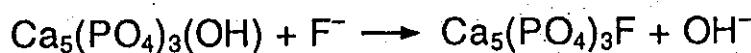
- Chất vô cơ ~96%:

Phần chủ yếu là hydroxy-alpatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; phần còn lại là muối của CO_3^{2-} ; Cl^- ; F^- ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Zn^{2+} ...

- Chất hữu cơ ~1%: chủ yếu là keratin, acid acetic, protein...
- H_2O ~3%

Tính chất:

- Men răng hình thành từ những tế bào ameloplast. Sau khi được hình thành tế bào này sẽ tự hủy dần và từ đây men răng xem như không bị thay đổi về cấu tạo sinh học.
- Men răng tùy vào thể trạng con người, gen của dòng họ.
- Men răng có khả năng trao đổi F⁻ trong kem đánh răng hoặc trong nước súc miệng, giải phóng OH⁻, góp phần làm trung hòa acid sinh ra trên bề mặt men răng (do vi khuẩn lên men mảnh thức ăn sinh ra):



Ca₅(PO₄)₃F là muối phức bền

Ngà răng chứa 20 ÷ 30% tế bào sống, dày hơn so với men răng nhiều. Thành phần gồm:

- Chất vô cơ gần ~78%: phần chủ yếu vẫn là hydroxy-alpatit và một ít muối khoáng.
- Chất hữu cơ và nước ~22% gồm collagen, protid, peptid, acid acetic...

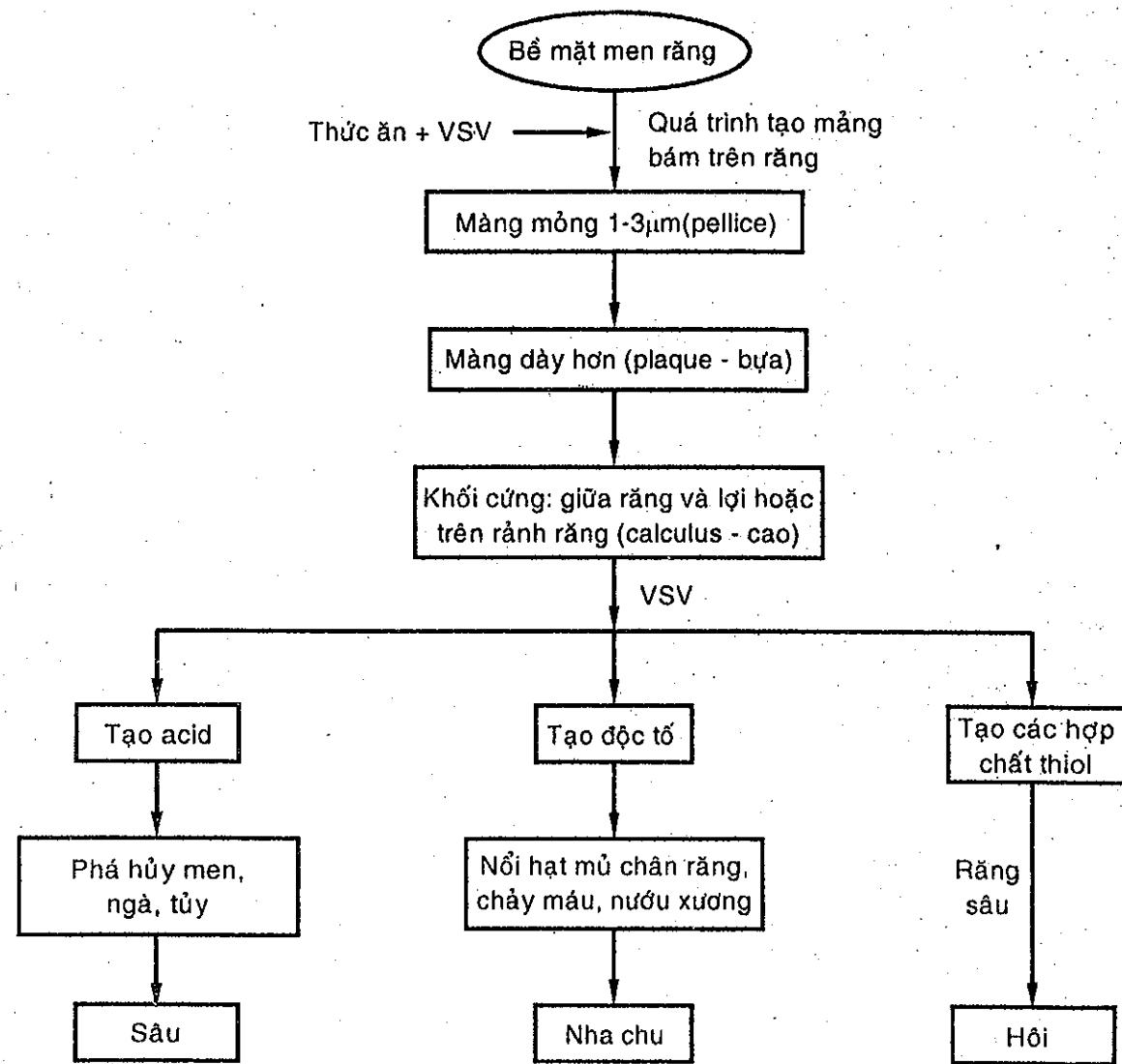
Tủy răng nằm ở tâm răng chứa lipid, protid,... dây thần kinh và gân máu.

2. **Nước bọt** do các gân ở gó má và phần dưới lưỡi tiết ra, nó luôn luôn được đổi mới, bảo vệ và làm trơn nướu răng. Trong nước bọt chứa:

- Protein chứa nhiều hydrat carbon làm nước bọt nhờn.
- Muối Ca²⁺, PO₄³⁻... giúp duy trì sự toàn vẹn bề mặt men răng.
- Một số enzym, vi khuẩn và chất kháng khuẩn.

10.5.2 Một số vấn đề liên quan đến răng miệng

1- Bệnh gây ra do vi sinh vật có hại trong miệng



2- Bệnh khác

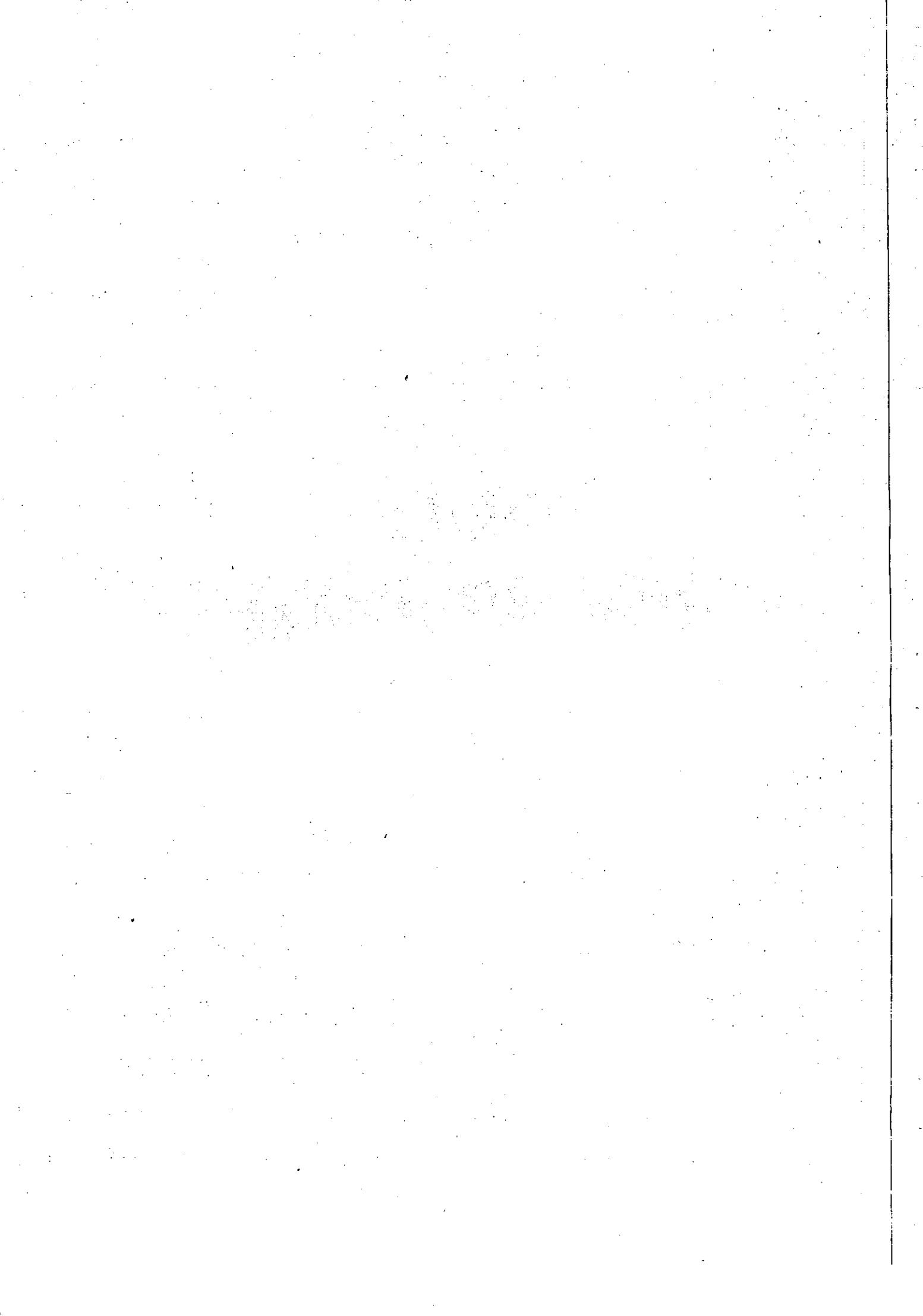
- *Bệnh răng vàng ố, lõm chõm* do di truyền; uống nhiều rượu; hút thuốc; sử dụng những thực phẩm có màu...

- *Bệnh răng nhạy cảm*: Nướu răng bị lùi vào, phơi bày ngà răng của chân răng (không có men bảo vệ), kể đến tủy răng, tế bào thần kinh của tủy răng bị phơi bày ra ngoài nên rất dễ bị kích thích gây đau đớn, bệnh này tăng theo tuổi.

Cho đến nay, sản phẩm mỹ phẩm chính chăm sóc răng miệng vẫn là kem đánh răng, ngoài ra còn một số sản phẩm khác như nước súc miệng, kem tẩy trắng, kẹo trắng răng...

PHẦN 2

HÓA MỸ PHẨM



SINH LÝ CƠ BẢN CỦA CÁC ĐỐI TƯỢNG MỸ PHẨM

10.1 ĐỐI TƯỢNG DA

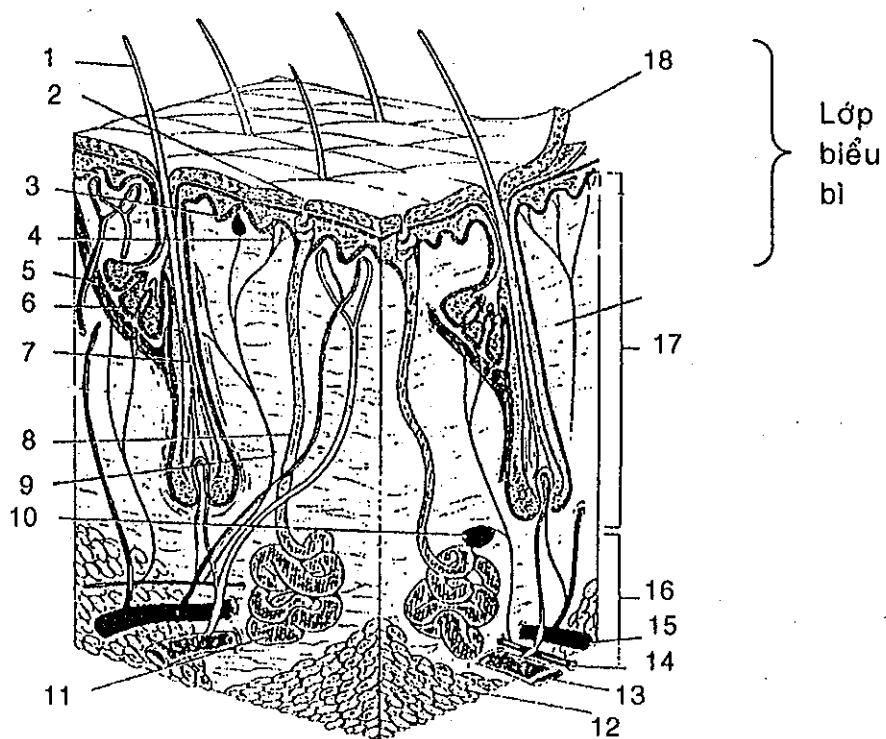
10.1.1 Sinh lý da

1- *Chức năng*

Da là một lớp mỏng bao bọc xung quanh cơ thể, có cấu trúc phức tạp và có những chức năng sau:

- Bảo vệ cơ thể chống lại sự xâm nhập của vi khuẩn và các chất hóa học ở môi trường xung quanh; các tác nhân lý học làm hại cơ thể; sự thoát hơi nước của cơ thể.
- Cảm giác
- Điều hòa nhiệt độ cho cơ thể.

2- *Cấu trúc*



- 1- thân lông; 2- lỗ thoát mồ hôi; 3- hồng huyết cầu; 4- dây thần kinh; 5- cơ
 6- tuyến bã nhờn; 7- chân lông; 8- tuyến mồ hôi; 9- thần kinh cảm giác;
 10- hồng huyết cầu; 11- tuyến mồ hôi; 12- mô mỡ; 13- tĩnh mạch;
 14- dây thần kinh vận động; 15- động mạch; 16- lớp mồ; 17- lớp bì; 18- lớp sừng

Hình 10.1 Cấu tạo da và thành phần của các lớp mồ

Da bao gồm ba lớp riêng biệt được chia khác nhau: yếu tố sinh lý, sinh hóa và hình dạng cấu tạo của chúng.

- **Lớp biểu bì**, là lớp mỏng nhất có chiều dày trung bình $0,1mm$. Thành phần chính của tế bào ở lớp biểu bì là keratinocyte. Chức năng chính là để sinh sản tế bào điều khiển quá trình thay da (quá trình keratin hóa) các tế bào mới sinh ra ở lớp dưới cùng của biểu bì, các lớp tế bào tạo ra trước đó được đẩy lên cao hơn trên bề mặt. Tất cả các cơ quan của tế bào được tạo ra bởi quá trình keratin hóa và quá trình chết của tế bào. Lớp cản tế bào chết gọi là lớp sừng. Quá trình này xảy ra khoảng một tháng.

- **Lớp sừng**, dày $1220\mu m$, có $15 \div 20$ lớp tế bào, giữa các tế bào là dịch chất. Độ ẩm được duy trì $10 \div 15\%$. Chu kỳ tế bào $6 \div 8$ tuần. Lớp sừng có chức năng ngăn chặn những tác nhân có hại, duy trì và chống bay hơi nước, làm bóng và làm mịn da.

- **Lớp bì**, dày hơn lớp biểu bì, nó bao gồm các sừng tế bào và mô liên kết tế bào ngoại, với thành phần chính là sợi collagen. Sự liên kết giữa sợi collagen và sợi đàn hồi làm cho da khỏe, đàn hồi và dễ co giãn. Ngoài ra lớp bì còn chứa mạch máu, dây thần kinh, các tuyến mồ hôi, nhờn. Những chức năng sinh lý chính của lớp bì là bảo vệ cơ học cho cơ thể, thực hiện cung cấp máu đến da và điều hòa nhiệt độ cơ thể.

- **Lớp mỡ**, là lớp cuối cùng gắn các cơ quan xương, cơ, bắp thịt đến da, lớp này chứa các dây thần kinh và các tế bào thịt. Mô mỡ thực hiện chức năng giảm chấn động và là khu vực dự trữ năng lượng.

10.1.2 Một số vấn đề liên quan đến da

1- Sự lão hóa

Biểu hiện lâm sàng được nhận biết qua sự xuất hiện các vết nhăn. Sự lão hóa da biểu hiện rõ qua sự giảm tính đàn hồi của da.

Sự lão hóa da được chia ra làm hai loại: lão hóa tự nhiên và lão hóa quang học.

Lão hóa tự nhiên: Khi tuổi tăng lên, các tế bào ở lớp bì (lớp cơ sở) phát triển chậm nên không thể tự thay đổi chính nó. Kết quả là lượng ẩm trong lớp sừng giảm, dẫn đến xu hướng tạo thành bó tế bào trên bề mặt da làm da bị tróc vảy, xù xì và khô. Độ tuổi càng cao, lớp bì càng trở nên mỏng hơn, các sợi đàn hồi yếu ớt hơn và số lượng sợi mềm tăng lên, tỷ lệ collagen được tổng hợp bị giảm vì thế xuất hiện các vết nhăn rõ trên da.

Lão hóa quang học: hay còn gọi là lão hóa sớm, chông lão hóa tự nhiên. Nguyên nhân do da bị phơi nắng liên tục, bề dày của sợi đàn hồi tăng, sợi collagen bị tổn thương và bị giảm tác dụng. Da bị lão hóa quang học chuyển màu vàng, bị khô, xuất hiện vết nhăn sâu, kém đàn hồi, bị tróc da và thường có màu sắc không đều. Một số vitamin có tác dụng chống lại sự lão hóa da như: vitamin E, vitamin A và một số chất caroten.

2- Độ ẩm của da

Lớp sừng bình thường ở nhiệt độ 21°C, có độ ẩm tương đối 65%, lượng hơi ẩm xấp xỉ $10 \div 15\%$. Khi mức chứa hơi ẩm từ $15 \div 20\%$, các sợi mềm của lớp sừng căng ra dễ dàng và làm cho da có cảm giác mềm mại, mượt mà. Nếu lớp sừng có lượng hơi ẩm dưới 10% thì da bị khô, tạo vết nhăn trên bề mặt hoặc tạo thành những lớp vẩy. Đối với da bị khô, có thể làm da mềm trở lại bằng cách tăng hàm lượng ẩm trong lớp sừng bằng cách.

Dùng chất giữ ẩm: Chất giữ ẩm có khả năng giữ ẩm (hút hơi ẩm) bên trên hay bên trong da, giúp da trở lại mềm mại như bình thường.

Tạo màng bám thấm: chất thường dùng là chất béo hay dầu (dầu khoáng, silicon, lanolin, vaselin, vitamin B, dầu của các loại hoa). Khi sử dụng, những chất này tạo một lớp mỏng không thấm nước trên da nhằm giữ ẩm cho lớp sừng.

Cần duy trì lượng ẩm đủ cho da ($10 \div 20\%$ ẩm đối với lớp sừng). Khi đủ ẩm, làn da luôn trơn láng và có cảm giác tươi mát dễ chịu. Để da mịn và săn chắc (làm vững chắc sợi collagen) thường

người ta dùng các propeptid trích từ thiên nhiên, tạo sự tuần hoàn máu tốt trên da, làm sắc da hồng hào trông khỏe mạnh. Sự tuần hoàn huyết mạch tốt sẽ cung cấp oxy và dinh dưỡng đầy đủ để nuôi dưỡng da.

Ngoài ra nên giữ da thật sạch, đánh thức da vào buổi sáng sau khi thức dậy và cho da nghỉ ngơi sau một ngày làm việc. Nên làm mặt nạ và mát xa kích thích tuần hoàn huyết mạch cho da sau một tuần.

3- Vitamin trong chăm sóc da

Các vitamin cần cho da bao gồm: A, E, F, B₁, B₆, K và C.

Các vitamin được chia thành hai loại:

- Loại tan trong nước bao gồm B₁, B₆, C
- Loại tan trong dầu gồm A, E, F, K.

Dưới tác dụng của nhiệt ánh sáng vitamin A và C (ít hơn) dễ bị phân hủy. Để tăng tính ổn định và hiệu quả sử dụng, người ta thường giữ chúng trong viên nang collagen - vitamin. Viên nang này được phân hủy từ men trong da, giải phóng lượng vitamin cần thiết cho da, ngoài ra collagen còn là một thành phần của da có tác dụng làm căng da, làm da mịn màng.

Tác dụng của các vitamin

- Tuần hoàn huyết mạch:

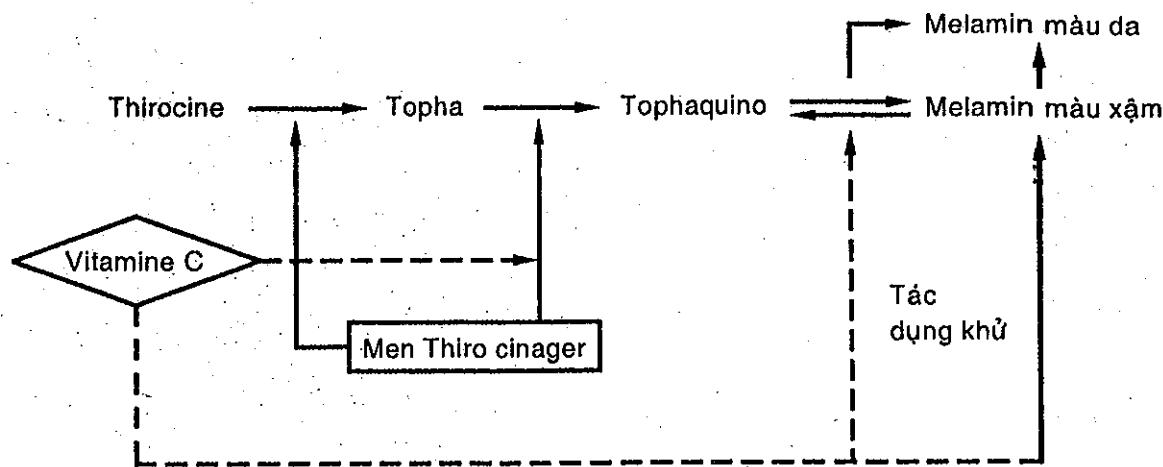
B₁: trị thiếu máu, tham gia trao đổi chất glucid.

B₆: tham gia quá trình hình thành hemoglobin trị bệnh viêm da, tham gia trao đổi chất protid, lipid, glucid.

K: mở rộng mao mạch, làm mềm, tham gia hình thành prothrombin, chữa sưng tấy.

- Các vitamin liên quan đến sự làm trắng da

Vitamin C ức chế tác dụng của men thiocinager đồng thời khử sắc tố melamin đã hình thành melamin dạng màu da:



- Các vitamin liên quan đến sự chống lão hóa: A, E, F:

A: tái tạo tế bào, tăng sức căng cho da, chống khô da.

E: kháng sinh hóa, ức chế sản sinh quá trình oxit mỡ bì, tác dụng chống lão hóa.

F: tăng cường màng mô, tăng sức căng cho da.

4. Sắc tố melamine

Melamine được sinh ra do tác dụng của men thirocinazer từ thirocine (một loại acid amin) trong tế bào sắc tố melanosite có trong lớp nền của biểu bì. Melamin thường tồn tại chủ yếu ở hai dạng: melamin màu da và melamin màu đen. Đối với da bình thường melamin được đào thải ra ngoài nhờ ống tunrover.

Nguyên nhân hình thành vết nám và tàn nhang: Dưới tác dụng của tia tử ngoại, tuổi tác (làm giảm các hoạt động trao đổi chất) và di truyền của dòng họ có hiện tượng tạo tàn nhang (tích tụ sắc tố thành điểm từ 2 ÷ 5mm, màu nhạt hoặc đậm) hay tạo các vết nám (tích tụ các sắc tố màu đen dạng mỏng ở má và trán), đó là hiện tượng sinh ra do sự tích lũy dư thừa sắc tố melamin màu đen.

5. Nhóm acid AHA_S và BHA_S trong chăm sóc da

AHA_S và BHA_S tuy đều là những nhóm acid có trong hoa quả và cây cỏ thiên nhiên, nhưng thành phần của chúng rất khác nhau. Mỗi loại đều có tính năng riêng biệt:

AHA_S (alpha hydroxyacids)

- AHA_s là hợp chất được tinh chế từ dịch trái cây, dịch đường mía và sữa lên men. AHA_s bao gồm acid malic, acid citric, acid glycolic, acid lactic.

- AHA_s có tác dụng xóa nếp nhăn, se lỗ chân lông, tăng độ ẩm cho da, ngăn ngừa mụn trứng cá. AHA_s còn kích thích da thải tế bào chết, giúp da tươi sáng và mịn màng hơn. Kiêng nắng mặt trời khi dùng và khi dùng nên thử dị ứng trước trên tay.

- AHA_s thường có trong các sản phẩm sữa rửa mặt, sữa tẩy tráng, trong các kem trị mụn.

BHAs (beta hydroxy acids)

- BHAs là hợp chất gồm acid salicylic, acid citric. BHAs giúp tẩy tráng các tế bào chất, tái tạo làn da mới, giúp da tươi mát và làm giảm nếp nhăn. BHAs được xem như một dược liệu dùng để trị trứng cá.

- BHAs an toàn hơn và ít gây phản ứng phụ hơn nhóm AHA_s.

- BHAs thường được sử dụng trong các loại kem dưỡng da, sữa tẩy tráng.

6- Chăm sóc da mặt

Làm sạch da

Người ta làm sạch da và thúc đẩy việc loại bỏ các tế bào sừng già làm cho da trở nên sáng và trong. Thường người ta sử dụng acid sữa và muối (acid lactic/natri lactat), thu được từ sự lên men mật mía. Acid sữa và muối phù hợp với da, nó cung cấp một trong những acid AHA (α -hydrocid acid) có tính năng cung cấp ẩm và chống vết nhăn tốt. Ngoài ra nó còn khả năng làm mềm và sạch lớp tế bào sừng già và chết.

- Làm trắng da: trong các dạng sản phẩm chăm sóc làm da trắng, người ta thường phối hợp các hoạt chất:

- ZnO cực mịn: chống tổn thương da do tia tử ngoại và ngừa mụn trứng cá. Ngoài ra, ZnO còn có tính trị liệu vết thương, ổn định da.

- Vitamin C: có tác dụng trắng kép, không chỉ có tác dụng ức chế throcinager mà còn khử sắc tố melamin đã sinh ra thành màu da.

- Dùng các dịch chiết có hiệu quả làm trắng da, ví dụ: dịch chiết phần rễ cam thảo, phần rễ dâu tằm, nước chiết từ nhau bò... (tham khảo tài liệu y học cổ truyền).

- Một số hợp chất có chức năng ức chế hình thành peroxid peptid (dẫn xuất vitamin E)...

Làm đẹp da: Làm đẹp da mặt bằng mặt nạ hiện nay rất được ưa chuộng, vì có thể tự làm, đơn giản và hiệu quả. Thông thường đắp mặt nạ trong 20 - 30 phút, sau đó dùng bông mềm hoặc khăn mềm lau sạch.

Khi lớp mặt nạ phủ lên da mặt, không khí khó lọt vào, lượng nước bốc khỏi da cũng đọng lên dưới lớp mặt nạ khiến mặt da mềm mại do tăng độ ẩm, các tế bào và chân lông giãn ra để chất dinh dưỡng từ mặt nạ thẩm vào, các chất thải cũng thoát ra, sau khi đắp mặt nạ lớp da mặt trở nên rất mềm và sạch. Thế nhưng không nên kéo dài thời gian đắp mặt nạ hoặc đắp quá thường xuyên sẽ bị phản tác dụng: làm da nghẹt thở, quá mẫn cảm, yếu ớt hoặc nổi mụn.

Tùy theo loại da, ta có thể chọn lựa các chất thích hợp (trừ những thứ có nhiều vị chua như chanh, cam, khế... không thể sử dụng an toàn cho mọi loại da), ví dụ:

- **Mặt nạ cho làn da khô:** Sữa bò tươi và một ít bột mì quấy thành hồ đắp lên mặt trong 30 phút. Sữa tươi có hiệu quả tốt trong việc làm mềm da.

- **Mặt nạ làm sạch các lỗ chân lông:** Dùng lòng trắng trứng gà tươi phết lớp dầu đợi khô, phết tiếp thêm 2 - 3 lớp nữa, như thế có tác dụng làm sạch lỗ chân lông, sau 20 phút dùng nước ấm rửa, da sẽ sạch và mềm. Đối với da nhạy cảm, có thể dùng thêm một ít bột mì quấy hồ rồi đắp sẽ hiệu quả hơn.

- **Mặt nạ làm đẹp da:** Mật ong, một ít nước và lòng trắng trứng quậy thành hồ rồi đắp lên da. Sử dụng mật ong do có chứa những chất có hiệu quả làm mịn da và làm trắng da rất tốt.

- Mặt nạ dưỡng da (loại da thường): Dùng bột nửa quả táo trộn đều với một muỗng canh mật ong, một lòng đỏ trứng gà, một muỗng cà phê dầu thực vật, một muỗng cà phê dấm và một muỗng cà phê vitamin C đắp mặt nạ trong 30 phút.

- Mặt nạ dưỡng da (loại da thường và da khô): Một muỗng canh bột táo xay nhuyễn trộn đều với một muỗng canh váng sữa, một lòng đỏ trứng gà và một muỗng cà phê mật ong, đắp trong $20 \div 30$ phút.

- Mặt nạ dưỡng da, hạn chế quá trình lão hóa và tạo độ mềm mại cho da: Một quả táo nướng hoặc luộc, già thành bột trộn đều với $2 \div 3$ giọt dầu thực vật (dầu ngò hoặc dầu hướng dương) và một muỗng cà phê mật ong, đắp mặt trong $10 \div 20$ phút.

Mặt nạ làm trẻ hóa và tạo độ tươi mát cho da: Một muỗng canh bột táo, khuấy đều trong $40ml$ sữa nóng ($2 \div 3$ phút rồi để nguội 30 phút). Đối với da nhờn có thể thêm một lòng trắng trứng gà, khuấy đều, đắp lên mặt cỡ $20 \div 30$ phút.

Thông thường mỗi tuần không đắp quá hai lần, đắp trước khi đi ngủ, mỗi lần từ $20 \div 30$ phút, sau khi rửa mặt sạch xong cần thoa lên mặt một lớp mỏng kem dưỡng da.

10.2 ĐỐI TƯỢNG MÔI

10.2.1 Sinh lý môi

1- Đặc tính sinh lý môi so với da

Phân loại	Da	Môi
Tuyến nhờn	Có	Không
Lớp sừng	Dày	Rất mỏng
Thành phần giữ ẩm tự nhiên NMF	Nhiều $0,76 \div 1,27 \mu\text{mol}/\text{mg}$	Ít $0,12 \text{ mol}/\text{mg}$
Tốc độ bay hơi nước	Chậm $11 \div 19 \text{ g}/\text{mm}^2 \text{ hr}$	Nhanh $78 \text{ g}/\text{mm}^2 \text{ hr}$
Lượng H_2O	Nhiều $30 \div 39 \text{ s}\mu\Omega$	Ít $16 \div 25 \text{ s}\mu\Omega$

So với da, khả năng giữ ẩm của môi kém hơn và rất dễ bị khô, nứt nẻ, làm nảy sinh ra nhiều vấn đề đối với việc giữ ẩm cho môi khi sử dụng sản phẩm chăm sóc môi. Thực ra, không phải môi không có tuyến lông và tuyến nhòn, nhưng có ít và sâu trong môi, cộng thêm lớp sừng mỏng có những phần xốp mềm nhô lên không liên tục tạo cho môi những đặc tính: lượng nước trên môi thấp, môi không lông, không dầu, màu hồng khác da và có lằn sọc quanh môi.

10.2.2 Một số vấn đề liên quan đến môi

1- Sự bắt màu của môi

Cấu tạo của môi tương tự da, nhưng không có lông và tuyến nhòn, do đó khả năng bắt màu của môi rất khác biệt so với da. Dr. O. J. Jacobi đã tiến hành nghiên cứu sự bắt màu và xâm nhập thực của son đối với môi, khi kiểm tra môi và các đoạn đã được bôi một lớp son, sau 30 phút chùi lớp son này đi, ông nhận thấy bằng mắt thường có một lớp màng mỏng liên tục trên môi, nhưng khi qua kính phóng đại nó chỉ là những dãy không liên tục trên môi, chỉ phần nhô lên của môi được tô và sau khi được lau đi, thì son lại đi vào phần lõm của môi và được giữ lại ở đó. Nghĩa là khi bôi son, chỉ có phần xốp mềm nhô lên của môi là bắt màu, phần lõm của môi ít bắt màu. Như vậy, chỉ một nửa lớp sừng được ngấm màu và một nửa lớp sừng còn lại ít ngấm màu hơn, lớp biểu bì không ảnh hưởng gì và sự dị ứng của son nếu có sinh ra cho môi rất ít.

2- Giữ ẩm cho môi

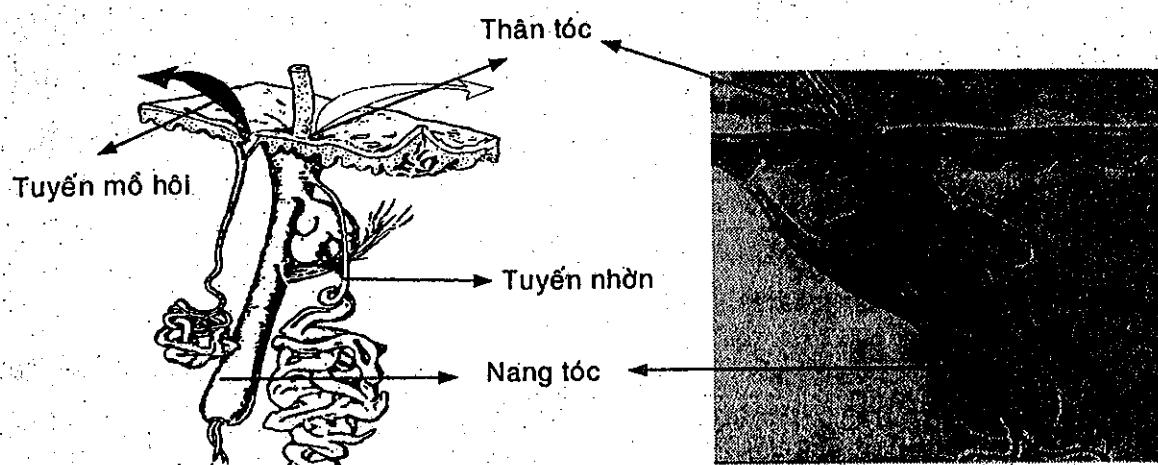
Như chúng ta biết, son môi trước đây là hỗn hợp sáp, khi sử dụng ta thoa lớp sáp này tạo một màng mỏng trên môi, nhưng lớp sáp này không hoàn toàn phủ hết môi nên nước vẫn cứ thoát nhiều qua môi. Từ đó những sản phẩm son môi mới thay đổi kết cấu, đưa chất giữ ẩm vào son, kết hợp với việc sử dụng cọ son thay vì dùng thỏi son kẻ thẳng lên môi.

Cho đến nay, các dạng sản phẩm chính cho da vẫn là phấn, kem các loại, các dạng sản phẩm chính cho môi là son môi.

10.3 ĐỐI TƯỢNG TÓC

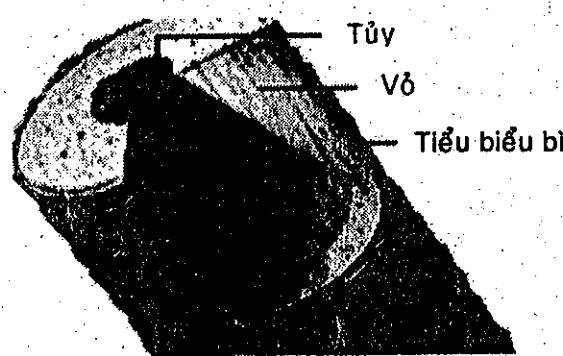
10.3.1 Sinh lý tóc

1. Cấu tạo tóc



Hình 10.2 Cấu tạo tóc

Tóc mọc từ lõm dưới da đầu gọi là nang tóc.



Hình 10.3 Cấu tạo sợi tóc

Tóc gồm hai phần:

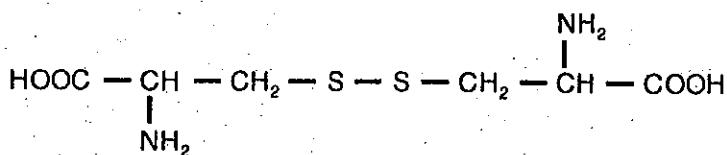
Nang tóc nằm dưới da dạng củ, phần dưới loe, bao bọc chân tóc với nhiều huyết quản. Những tế bào bên dưới nang tóc sản sinh ra keratin.

Thân tóc gồm ba lớp đồng tâm. Từ tâm ra ngoài, ta phân biệt:

- *Tủy*: Các tế bào phát triển rất mạnh, bị đẩy dần ra ngoài, rồi sau đó bị keratin hóa.

- *Vỏ* là thành phần chính của tóc, rất dày tạo bởi các tế bào đã bị keratin hóa dạng hình thoi gắn liền nhau. Lớp này chứa sắc tố đen, nâu... thuộc họ melamin, tùy gen gia đình và nòi giống.

- Tiểu biểu bì: Hợp thành bởi các biểu bì đã bị keratin hóa và xếp chồng lên nhau như mái ngói. Keratin là các acid amin mà chất chủ yếu là cystin.

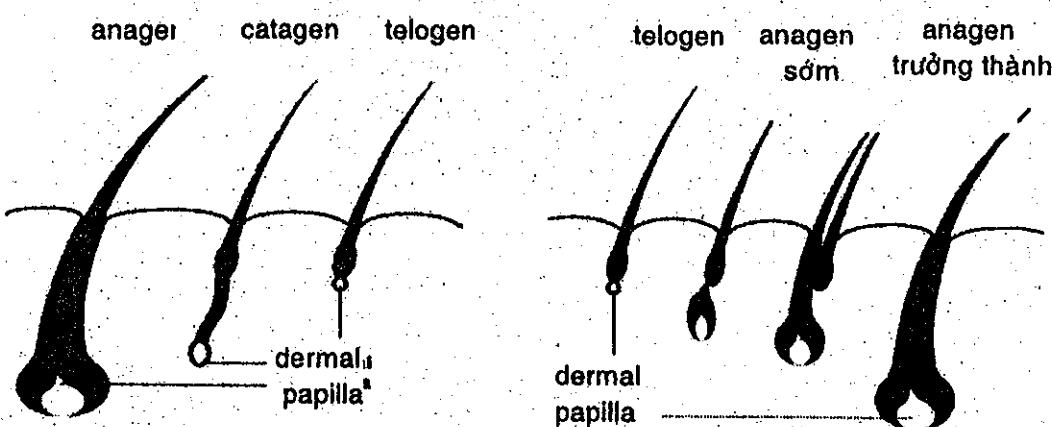


Ba lớp này được bao quanh bởi hai lớp bao, là một chất không định hình, giống như màng thủy tinh. Keratine do những tế bào thuộc 1/3 bên dưới của nang tóc sản sinh.

2. Chu trình tóc

Mỗi sợi tóc đều qua ba giai đoạn tăng trưởng:

- Giai đoạn anagen: Thời kỳ tăng trưởng (thời gian trung bình ba năm).
- Giai đoạn catagen: Thời kỳ chuyển tiếp (khoảng 3 tuần). Trong giai đoạn này nang không hoạt động.
- Giai đoạn telogen: Thời kỳ ngừng nghỉ, tóc chết rụng, sau đó bị đẩy ra bởi một sợi tóc nhỏ mới ở giai đoạn anagen thay thế vị trí của nó.



Hình 10.4 Các giai đoạn phát triển của tóc

Sợi tóc mọc khoảng 0,35mm/ngày. Mùa hè mọc nhanh hơn mùa đông, ban đêm mọc nhanh hơn ban ngày và tóc nữ dài nhanh hơn nam. Mỗi cá nhân có từ 100000 đến 150000 sợi tóc, 85% thuộc giai đoạn anagen ở người trẻ. Giai đoạn telogen tăng theo tuổi tác.

Mỗi ngày tóc rụng đi từ $100 \div 150$ sợi thuộc giai đoạn telogen. Toàn bộ bề mặt của tóc phụ nữ từ $4 \div 8m^2$ và đây là diện tích cần được gội sạch.

3- Thành phần

Tóc được hình thành từ những bó polypeptid (keratin) tạo thành những phân tử mạch dài của các acid amin như: cystein, leucin, isoleucin, glutamic acid... trong đó cystein chiếm chủ yếu. Chúng liên kết với nhau nhờ các nối (liên kết):

- Nối vander waals do các polypeptid có trọng lượng phân tử lớn.
- Nối hydro: do có H trên > N-H. Do đó khi gội ($+H_2O$) hay khi sấy ($-H_2O$), các nối hydro tăng hay giảm làm cho tóc thay đổi theo.
- Nối muối amid: $-CO-NH-$ (giữa $-COOH$ và $-NH_2$), do đó khi gấp môi trường acid hoặc baz tóc bị biến đổi do sự thủy phân amid.
- Nối disulfur $-S-S-$: do đó tóc sẽ bị oxy làm dòn tóc hoặc bị khử cho $-SH$ làm đổi dạng tóc. Từ những tính chất này cho thấy tóc sẽ bị biến đổi bởi các tác nhân oxy hóa khử, ánh sáng, nhiệt độ, acid, baz, H_2O .

10.3.2 Một số vấn đề liên quan đến tóc và da đầu

1- Các trạng thái của sợi tóc

Quan sát dọc theo chiều dài của một sợi tóc, ta có thể phân biệt 4 trạng thái:

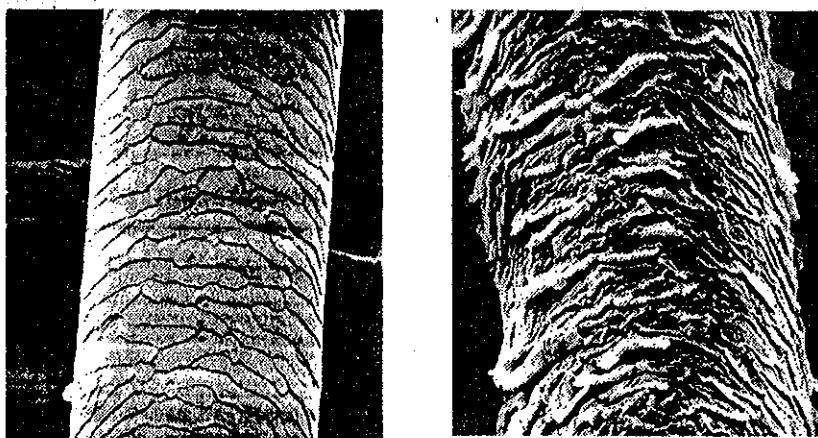
Gần chân tóc: Tóc còn mới, biểu bì đều đặn, bao phủ hoàn toàn lớp vỏ.

Cách chân tóc 5cm: Tóc già hơn, đã chịu sự tấn công cơ học (lược, bắn chải...), biểu bì bị hư hại một phần, nên bao phủ không hoàn toàn lớp vỏ.

Phân đuôi tóc: Tóc bị tấn công cơ học và hóa học quá nhiều nên vỏ gần như bị phơi ra.

Cuối sợi tóc: Toàn bộ biểu bì bị mất, vỏ bị phơi bày hoàn toàn, do đó sợi tóc dễ bị gãy và chẻ ngọn.

2- Các chất bẩn trên tóc



Hình 10.5 Bề mặt sợi tóc sạch và bề mặt sợi tóc khi bị bám bẩn

Các chất bẩn của tóc rất đa dạng và có nhiều nguồn gốc khác nhau:

- Chất nhờn do tuyến bã nhờn tiết ra nhiều (sự tiết nhờn tăng từ tuổi thơ đến thiếu niên, đạt tối đa ở tuổi trưởng thành, sau đó giảm dần). Sự tiết ra nhiều nhờn này làm da và tóc nhuộm dầu nhanh hơn, từ đó làm tóc rất chóng bẩn vì bụi bẩn dễ bám vào. Đôi khi có hiện tượng sinh mùi khó chịu do hiện tượng bị peroxit hóa hay nhiễm vi sinh vật.
- Mồ hôi tiết ra nhiều, nước bốc để lại muối trên tóc.
- Các mảnh keratin bì già bong ra.
- Sự lưu của các sản phẩm chăm sóc tóc.
- Lớp bụi khói của không khí xung quanh.

3- Gàu

Các tế bào ở bề mặt lớp sừng da đầu bị hủy hoại và phát sinh nhiều mảnh keratin nhỏ hay các vảy ly ty là đều bình thường. Nếu bất bình thường sẽ có thể xảy ra hai trường hợp:

Bị gàu khô: vảy xám hay màu nhạt, tản mát trong tóc và da đầu. Loại này có thể gội sạch đơn giản nhưng lại tái nhiễm mau lẹ.

Gàu thật sự: lớp sừng bị hủy hoại quá nhanh cộng với sự hiện diện của các vi khuẩn hay nấm từ môi trường xung quanh, đặc biệt là nấm men pityrosporum: P. Ovale và P. Orculare với môi trường

nhờn lý tưởng của tóc và da đầu loại này chiếm 75% vi thực vật ở những người có nhiều gàu so với 45% trên da đầu bình thường.

4- Một số bệnh khác của tóc

Viêm da tiết bã thường gặp ở da đầu tiết nhiều nhờn. Triệu chứng: da bị đỏ ngứa và có ít vảy nhiễm vì nấm pityrosporum.

Viêm nang lông có hai trường hợp:

- Bệnh vừa do dị ứng vừa do nhiễm trùng vảy. Triệu chứng thường gặp: nổi lên những cục sần đỏ nhỏ, đóng ít hoặc rịn ra một ít nước dịch rất ngứa.

- Bệnh do nhiễm nấm, thường gặp là vi nấm trichophyton. Triệu chứng: trên da đầu có những mảng da đỏ, rất ngứa.

Á sừng: Bệnh rất phức tạp có thể do nhiễm trùng. Triệu chứng: da đầu thường đóng nhiều lớp vảy dày, dính.

Vảy nến: Nguyên nhân gây ra phức tạp. Triệu chứng: trên đầu có mảng da đỏ, đóng nhiều lớp vảy, đặc biệt vảy thường rớt ra sau một đêm ngủ.

Tóc già không rõ nguyên nhân. Triệu chứng: ngứa da đầu kèm theo ngứa toàn thân, gai đến khi trầy da tróc vảy. Thường dầu gội không hiệu quả.

Chí da đầu: Nguyên nhân do ký sinh trùng bám trên da đầu để hút máu. Triệu chứng: ngồi đâu cũng gai, và có trứng chí bám trên tóc và chí di chuyển trên da đầu.

Thần kinh: Nguyên nhân do suy nghĩ tập trung, làm việc quá căng thẳng. Triệu chứng: ngứa giả tạo, gai đầu và tóc trong thời gian ngắn, thường sẽ hết khi chỉnh đốn thần kinh.

Rụng tóc do:

- Bẩm sinh (nguyên nhân này rất hiếm), thường do di truyền. Đưa bé ra đời vẫn có tóc bình thường, nhưng vào khoảng tuần thứ sáu, tóc bắt đầu rụng theo quy luật sau đó không mọc lại nữa.

- Rụng tóc do chiếu xạ hoặc uống hóa chất trị ung bướu.

NGUYÊN LIỆU CƠ BẢN DÙNG TRONG MỸ PHẨM

Các nguyên liệu cơ bản để sản xuất mỹ phẩm bao gồm:

- Các dầu, mỡ, sáp
- Chất hoạt động bề mặt
- Chất làm ẩm
- Chất sát trùng
- Chất bảo quản
- Chất chống oxy hóa
- Chất màu
- Hương liệu
- Các chất phụ gia khác.

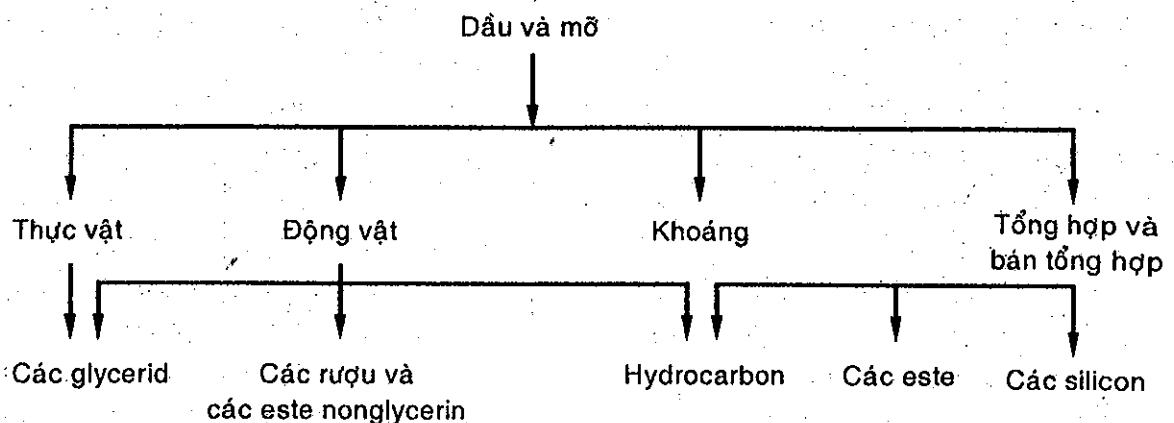
Số lượng cũng như thành phần của các nguyên liệu tùy theo công thức của từng loại sản phẩm. Mỗi loại nguyên liệu có thể có một hoặc nhiều chức năng, và có tác động tương đồng hoặc hỗ trợ cho các nguyên liệu khác.

Chương này sẽ trình bày một số vấn đề chính như: các yêu cầu cơ bản, nguồn gốc, tính chất của một số hợp chất tiêu biểu, các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả sử dụng, ứng dụng trong mỹ phẩm và độc tính đối với người sử dụng. Riêng nguyên liệu hương liệu được trình bày chi tiết trong phần hóa hương liệu và các chất phụ gia khác trong phần sản phẩm chăm sóc da dạng phấn.

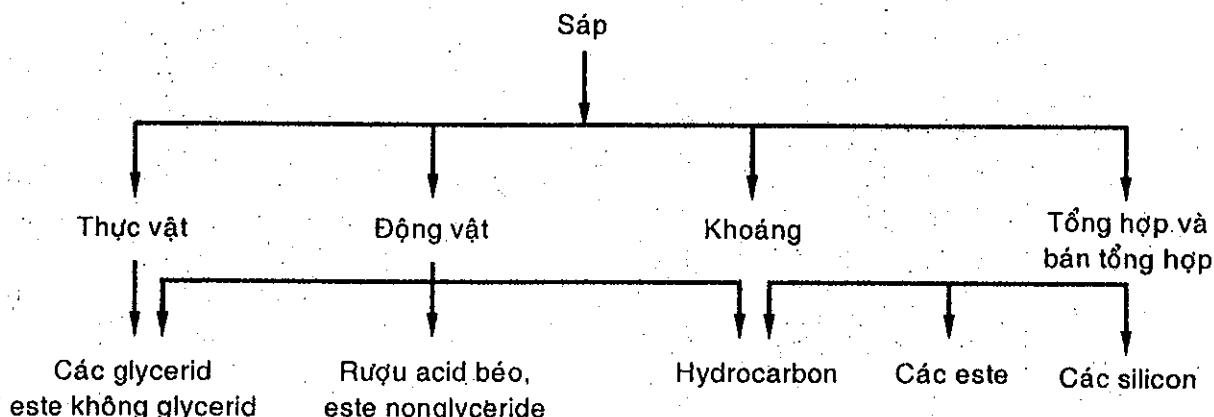
11.1 DẦU - MỠ - SÁP

Khi nói về dầu, người ta thường nghĩ tới các chất lỏng hữu cơ có trong tự nhiên giống như dầu olive và dầu dừa... là các glycerid hay các hợp chất este của glycerin và các acid béo, những loại dầu này đã được dùng làm nguyên liệu cho mỹ phẩm từ rất lâu. Ngoài ra, người ta cũng tìm thấy các hợp chất có tính chất tương tự trong tự nhiên hoặc tổng hợp như các dầu hydrocacbon, dầu silicon... Những loại này không chứa glycerin liên kết.

Có nhiều cách để định nghĩa dầu và sáp theo chức năng của chúng. Dầu đặc trưng bởi tính chất kỵ nước và tính không tan trong nước. Chúng có thể được sử dụng làm chất nhũ hóa hoặc làm dung môi cho các chất hữu cơ, có độ nhớt thấp và tồn tại ở thể lỏng ở 21°C. Mỡ có tính chất tương tự như dầu nhưng tồn tại ở thể rắn ở 21°C, vì vậy tính lan rộng của mỡ bị giới hạn.



Sáp là chất rắn ở 21°C, tan trong dầu, không tan trong nước và tạo lớp màng chống nước. Một số loại sáp được sử dụng làm các chất nhũ hóa, trợ nhũ hóa, chúng là các chất rất dễ gây lắng.



11.1.1 Dầu và mỡ

Hóa mỹ phẩm thường quan tâm đến những tính chất sau đây của dầu mỡ:

- Chất lỏng, có độ bay hơi thấp ở nhiệt độ phòng và không tan trong nước.
- Có cảm giác nhòn khi cọ giữa các ngón tay, sau khi sử dụng chúng để lại một lớp màng nhớt trên da và tóc.

- Lan tỏa dễ dàng trên da và để lại một lớp màng kỵ nước trên da.
- Có thể được nhũ hóa với nước khi có mặt một chất nhũ hóa thích hợp.
- Có khả năng làm dung môi tốt, vì thế có thể được dùng làm dung môi cho các chất hữu cơ khác ở trạng thái được nhũ hóa hay không nhũ hóa, nhằm mục đích điều trị hay tạo các hiệu quả mong muốn khác.
- Có tính chất làm mềm, chúng ngăn sự khô da bằng cách duy trì hàm lượng nước của da, tạo cho da sự mềm mại.
- Nguyên liệu dầu mỡ thỏa mãn sáu tính chất trên có mạch cacbon dài và thường không phân nhánh.

1- Dẫn xuất từ dầu mỏ

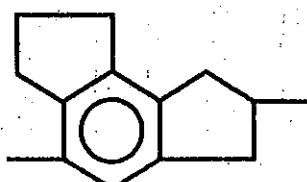
Dầu mỏ là một hỗn hợp các hydrocacbon có màu nâu đen và mùi mạnh. Trong dầu mỏ, ngoài hydrocacbon còn có các hợp chất chứa lưu huỳnh, nitơ... Những chất này có mùi khó chịu và gây khó khăn cho việc tinh chế dầu mỏ.

Phần sản phẩm từ dầu mỏ sử dụng trong mỹ phẩm gọi là dầu trắng. Dầu trắng kỹ thuật dùng trong mỹ phẩm có tỷ trọng $0,84 \div 0,88$; ở $60/60^{\circ}\text{F}$, phạm vi nhiệt độ sôi từ $310 \div 410^{\circ}\text{F}$.

Thành phần dầu trắng: Dầu trắng là một hỗn hợp phức tạp của các loại hydrocacbon khác nhau, chúng là các hợp chất polymethylen đa vòng hay các vòng no với công thức chung $(\text{CH}_2)_n$.



Ngoài ra, dầu trắng có chứa một lượng nhỏ parafin mạch dài, các naphten, hệ đa vòng chứa nhân thơm.

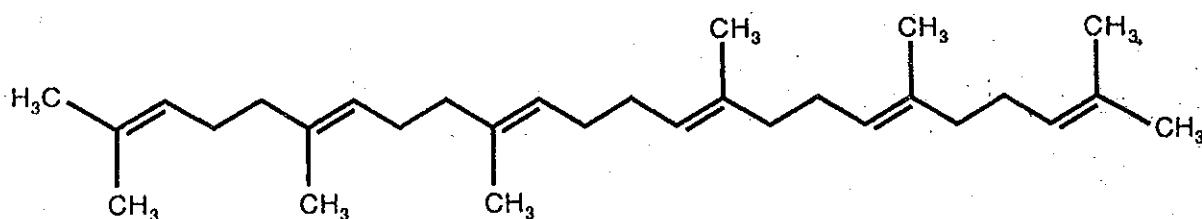


Trong hệ vòng naphthen gắn với nhánh parafin, nhóm $-CH_2-$ là nơi dễ bị oxy hóa, khi tiếp xúc với không khí, đặc biệt khi có ánh sáng mặt trời, có thể làm biến đổi màu hay gây mùi khó chịu.

2- Hydrocacbon có nguồn gốc động vật

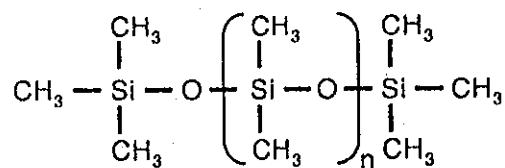
Chất tiêu biểu là squalene ($C_{30}H_{50}$), nguồn chính là từ dầu gan cá mập. Phân tử squalene có 6 nhánh methyl và có 6 liên kết đôi, các liên kết này rất dễ bị oxy hóa và polyme hóa. Squalence có mùi cá khó chịu và không được sử dụng nhiều trong mỹ phẩm.

Squalene có thể được biểu diễn như sau:



Tuy nhiên, khi hydro hóa dầu gan cá mập trước khi chưng cất ta thu được hydrocacbon no squalan. Squalan được dùng làm chất làm mềm và chất bôi trơn da, nó dễ bị nhũ hóa và tương hợp với phần lớn các cấu tử của mỹ phẩm.

3- Dầu silicon là các chất tổng hợp có công thức như sau:

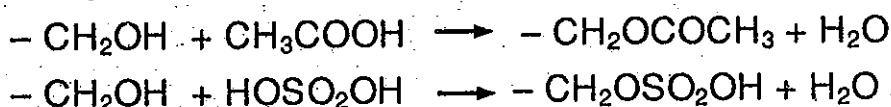


Mạch phân tử silicon có thể kéo dài. Dầu silicon ở trạng thái lỏng, không màu, trong như nước, có sức căng bề mặt thấp. Chúng không bị oxy hóa khi đốt nóng trong không khí đến nhiệt độ 150°C, cháy khi đốt trên 320°C, bị phá hủy bởi acid và kiềm mạnh. Silicon có độ nhớt ít thay đổi theo nhiệt độ.

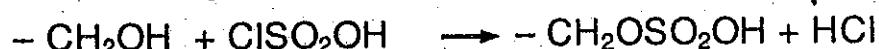
Dầu silicon được sử dụng trong kem stearat (như kem tan) để tạo lớp màng chống nước trên da, đưa vào kem đánh răng để tạo lớp màng kỵ nước ngăn ngừa dính thức ăn.

4. Rượu cao phân tử

Rượu cao phân tử là các rượu có mạch cacbon dài kỵ nước. Rượu cao phân tử phản ứng với các acid tạo ester.



Các ester của rượu cao phân tử với acid sulfuric có thể được trung hòa bằng kiềm để tạo muối alkyl sulfate, muối này được sử dụng làm chất HDBM (thường sử dụng nhóm rượu có mạch cacbon từ 12 ÷ 18). Trong sản xuất thường dùng acid chlorsulfonic:

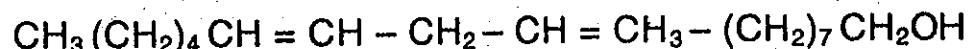


Các rượu béo có mạch cacbon chứa 18 nguyên tử C (no hoặc không no) được sử dụng nhiều trong mỹ phẩm.

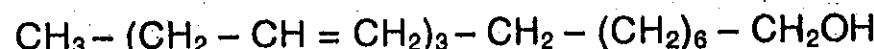
Oley alcol tồn tại ở dạng tự do hay ester, có trong dầu dầu của động vật có vú, nguồn chính là cá nhà táng. Sản phẩm thương mại là một chất lỏng màu vàng tái, chỉ số iod 80 : 85, không tan trong nước.



Linoleyl alcol được sản xuất từ dầu và mỡ có nguồn gốc động vật và thực vật. Tính chất tương tự oleyl alcol.



Linolenyl alcol có hai nối đôi giống với linoleyl alcol và có tính chất tương tự.



5. *Glyceride* phản ứng với acid tạo ra các mono, di hay tri ester. Các triglyceride của glycerine và các acid béo có nhiều và chiếm phần lớn trong các loại dầu mỡ tự nhiên.

Tính chất lý hóa của các glyceritde được xác định bởi cấu trúc và tính chất của các acid béo trong phân tử. Các acid béo chứa từ 10C trở lên tương đối khó bay hơi, đôi khi có mùi mạnh và đặc trưng.

Các dầu có nguồn gốc từ động vật dưới nước có nhiều loại acid béo khác nhau hơn dầu mỡ từ động vật trên cạn và thực vật, chúng đều có hàm lượng các acid béo không no cao. Động vật nước ngọt và thực vật chủ yếu chứa các acid không no C₁₆ và C₁₈ và một

lượng nhỏ các acid không no C₂₀ và C₂₂. Trái lại, dầu thực vật biển chứa một lượng lớn các acid béo không no C₂₀ và C₂₂, với một lượng nhỏ hơn là các acid không no C₁₆ và C₁₈.

Dầu cá không thể dùng trực tiếp trong mỹ phẩm do có mùi mạnh và khuynh hướng bị oxy hóa. Dầu cá được xử lý để thu lấy các cấu tử có giá trị trong ngành mỹ phẩm như squalene, oleyl alcol, spermaceti và vitamin A...

Acid béo no: Công thức chung C_nH_{2n}O₂ với n là số chẵn, các acid béo quan trọng nhất là:

Acid	Số nguyên tử C	Điểm nóng chảy (°C)
Butyric	4	-19
Caproic	6	-1,5
Caprylic	8	16
Capric	10	31,5
Lauric	12	44
Myristic	14	54
Palmitic	16	64
Stearic	18	70
Arachidric	20	77
Behenic	22	80

Acid béo không no

Acid chứa một nối đôi

- Acid oleic: CH₃(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₇COOH, được tìm thấy trong tất cả dầu và mỡ, m.p 4°C; b.p 286°C (ở 100mm Hg); chỉ số iod 90. Rất khó tách ra ở trạng thái tinh khiết.

- Acid erucic: CH₃(CH₂)₇CH = CH(CH₂)₁₁COOH, có trong các glycerid của dầu cải, dầu mầm hạt mù tạc, mầm hạt quế trúc... m.p 33,8°C; b.p 314,4 (ở 100mm Hg); chỉ số iod 75.

Acid chứa một nối đôi và nhóm hydroxyl

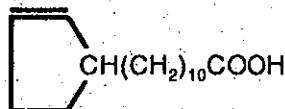
Acid ricinoleic CH₃(CH₂)₅CH(OH)CH₂CH = CH(CH₂)₇COOH.

Xà phòng, sodium ricinoleate có tính sát trùng cũng như tính chất tẩy rửa, m.p 5,5°C; b.p 245°C (ở 10mm Hg); chỉ số iod 85.

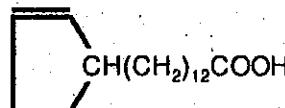
Acid có một vòng và một nối đôi: $C_nH_{2n-4}O_2$

- Acid hydrocarpic có trong dầu hydrocarpus. Các tinh thể không màu khi mới điều chế, màu sẫm dần và nhiệt độ nóng chảy giảm so với ban đầu là $59 \div 60^\circ C$.

- Acid Chaul moogric:

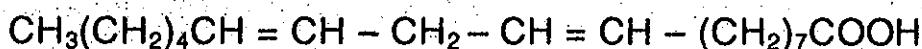


Acid chaul moogric có trong dầu chaulmoogric, m.p $68,5^\circ C$; b.p $247 : 248^\circ C$ (ở $20mm\ Hg$); chỉ số iod 90,5. Nó cũng sẫm dần và bị giảm nhiệt độ nóng chảy.



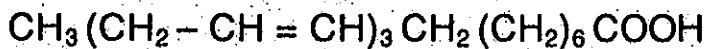
Acid có hai nối đôi: $C_nH_{2n-4}O_2$

Acid linoleic là chất tiêu biểu nhất trong nhóm này, có nhiều cái glycerid tự nhiên như trong hạt cây thuốc phiện và dầu lanh, dầu ngô, dầu đậu nành; m.p $12^\circ C$; chỉ số iod 181,1.



Acid có ba nối đôi: $C_nH_{2n-6}O_2$

Acid linolenic có trong nhiều glycend tự nhiên: dầu đậu nành, dầu hạt cây thuốc phiện, dầu lanh...; b.p $230 : 232^\circ C$ (ở $17mm\ Hg$).



Các acid béo không bão hòa khác

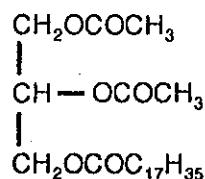
Một số acid béo không bão hòa có trong dầu dẫn xuất từ động vật dưới nước như acid clupanodonic $C_{22}H_{34}O_2$, nó là một dầu có mùi mạnh, đóng rắn ở $-78^\circ C$, sôi ở $236^\circ C$ ở $5mm\ Hg$. Acid clupanodonic rất dễ bị oxy hóa khi tiếp xúc với không khí.

6- Dầu, mỡ, sáp tổng hợp

Acid béo mạch dài và các rượu mạch dài tự do có thể thu trực tiếp từ nguyên liệu tự nhiên, chúng được dùng để tổng hợp các ester, bằng các phản ứng giữa rượu và acid mạch ngắn. Ví dụ, khi acid palmitic phản ứng với methyl alcol khi có mặt acid hydrochloric, sau đó để lắng, sản phẩm methyl palmital sẽ tách ra nằm ở lớp dưới.

Ester của rượu thấp phân tử có thể tạo ra trực tiếp từ các glyceride bằng phản ứng rượu phân. Các methyl ester của hỗn hợp acid lauric, myristic, palmitic có thể được điều chế trong thương mại bằng phản ứng của methyl alcol với dầu hạt quả cọ hay dầu dừa với xúc tác acid hoặc bazơ.

Methyl ester có giá trị thương mại cao vì có nhiệt độ sôi thấp hơn các acid béo tương ứng và có thể tách ra khỏi hỗn hợp các acid béo. Từ methyl ester, người ta có thể tổng hợp được các acid béo hoặc rượu béo. Acid béo được dùng rộng rãi trong việc sản xuất các alcyloolamid hoặc điều chế các glyceride không có trong tự nhiên như glyceryl monostearat ($C_{17}H_{35}COOCH_3 - CHOH - CH_2OH$), một chất trợ nhũ hóa.



Các triglyceride cũng có thể được tổng hợp bằng cách acetyl hóa glyceryl monostearate để sản xuất các dầu, mỡ, sáp tổng hợp.

11.1.2 Sáp

Sáp là các chất rắn không tan trong nước, tồn tại ở dạng tinh thể hay vô định hình. Sáp có nhiều loại và thường là hỗn hợp như sáp ong chủ yếu là ester nhưng chứa 11 ÷ 13% hydrocacbon và khoảng 13% acid béo tự do.

1- Tính chất. Sáp dùng cho mỹ phẩm có các tính chất sau:

- Tạo lớp màng chống thấm nước nhờ có mạch cacbon dài kỵ nước.
- Tan trong dầu, làm tăng nhiệt độ nóng chảy của lớp màng dầu trên da, làm tăng khả năng làm mềm da của dầu.
- Một số trường hợp được sử dụng làm tác nhân nhũ hóa hay trợ nhũ hóa.
- Thông thường làm tác nhân lắng và trong nhiều trường hợp cải thiện độ mịn và cấu trúc của kem nhũ tương.
- Tạo độ bóng trong các sản phẩm mỹ phẩm như son môi.

2- Một số sáp thông dụng trong mỹ phẩm

- Sáp parafin thu từ dầu mỏ, gồm chủ yếu các hydrocacbon no ($C_{20} - C_{35}$), m.p $35 \div 75^\circ C$.

- Các acid béo: các acid rắn ở nhiệt độ phòng và có thể sử dụng như sáp.

- Cetyl alcol: $CH_3(CH_2)_{14} - CH_2OH$, có tính chất sáp, làm chất trợ nhũ hóa, tồn tại ở dạng tự do cũng như dạng ester trong spermaceti, m.p $47 \div 49^\circ C$.

- Stearyl alcol: $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$; m.p $57 \div 59^\circ C$, có tính chất gần giống cetyl alcohol, đôi khi trong quá trình sử dụng hai rượu được trộn lại với nhau.

- Lanolin: chất rắn hơi dính, màu vàng tái. Lanolin là hỗn hợp các ester trung tính và rượu tự do, bao gồm cả cholesterol, có thể làm tác nhân nhũ hóa, m.p $31 \div 41^\circ C$.

- Spermaceti thu được từ cá nhà táng, chứa chủ yếu cetyl palmital, mp $45^\circ C$.

- Sáp ong là hỗn hợp các ester cetyl hoặc myrcyl với gốc myristat hoặc palmital và một vài acid béo tự do, rượu tự do và các hydrocacbon, m.p $62 \div 64^\circ C$, có thể dùng làm chất nhũ hóa rất hiệu quả.

- Sáp carnauba là sáp lá cọ, cứng và giòn, vàng sáng hay xanh xám với độ bóng cao, m.p $84^\circ C$.

Cũng như dầu và mỡ, việc sản xuất các sáp có nhiều tiến bộ, đặc biệt là trong kỹ thuật polymé, nhiều loại sáp tổng hợp đã được sử dụng thay thế nguyên liệu tự nhiên.

11.2 CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Hiện tượng cơ bản của chất hoạt động bề mặt là hấp phụ, nó có thể dẫn đến hai hiệu ứng hoàn toàn khác nhau:

- Làm giảm một hay nhiều sức căng bề mặt ở các mặt phân giới trong hệ thống.

- Bên hóa một hay nhiều mặt phân giới bằng sự tạo thành các lớp bị hấp phụ.

Một tác nhân hoạt động bề mặt là một vật liệu có tính chất làm thay đổi năng lượng bề mặt mà nó tiếp xúc. Sự giảm năng lượng bề mặt có thể dễ quan sát thấy trong sự tạo bọt, sự lan rộng một chất lỏng trên một chất rắn, sự phân tán các hạt rắn trong môi trường lỏng và tạo sự huyền phù.

Việc sử dụng chất hoạt động bề mặt trong mỹ phẩm có 5 lĩnh vực chính tùy thuộc vào tính chất của chúng:

- Tẩy rửa
- Làm ướt khi cần có sự tiếp xúc tốt giữa dung dịch và đối tượng
- Tạo bọt
- Nhũ hóa trong các sản phẩm, sự tạo thành và độ bền của nhũ tương là quyết định, ví dụ trong kem da và tóc.
- Làm tan khi cần đưa vào sản phẩm cấu tử không tan, ví dụ như đưa hương liệu.

11.2.1 Phân loại chất hoạt động bề mặt

Tất cả các chất hoạt động bề mặt thông thường có một điểm chung về cấu trúc: phân tử có hai phần, một phần ky nước và một phần ưa nước.

Phần ky nước thường là các mạch hay vòng hydrocarbon hay hỗn hợp của cả hai, phần ưa nước thường là các nhóm phân cực như các nhóm carbocyclic, sulfate, sulfonate, hay trong các chất hoạt động bề mặt không ion, nó là một số nhóm hydroxyl hay ether. Tính chất kép này của các phân tử cho phép nó hấp thụ ở mặt phân cách và điều này giải thích cho tính chất của chúng.

Có thể phân loại chất hoạt động bề mặt theo nhiều cách, nhưng có lẽ hợp lý nhất là phân loại theo tính chất ion, khi đó sẽ có bốn loại:

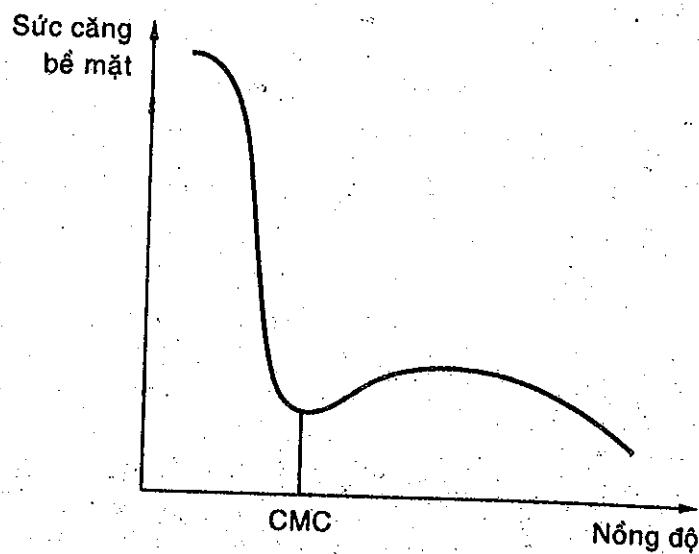
- Chất hoạt động bề mặt anion là các chất mà phân tử của chúng trong nước có ion hoạt động bề mặt tích điện âm, ví dụ như $C_{17}H_{33}COO^-Na^+$ (natri oleate).
- Chất hoạt động bề mặt cation: các ion hoạt động bề mặt trong dung dịch tích điện dương.

- Chất hoạt động bề mặt không ion: phần ưa nước thường cấu tạo từ vô số các nhóm phân cực, ví dụ nhóm hydroxyl hay liên kết ether trong dãy ethylene oxide. Cũng những liên kết đó được dùng để tăng tính ưa nước trong một số chất hoạt động bề mặt anion, ví dụ như các alkyl ether sulfate R (OCH_2CH_2)_n $\text{OSO}_3^- \text{M}^+$.

- Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính có khả năng tạo các ion hoạt động bề mặt tích điện dương lẫn âm.

11.2.2 Tính chất của chất hoạt động bề mặt

Sự thay đổi về tính chất bề mặt khi nồng độ của một dung dịch nước của chất hoạt động bề mặt tăng lên là một đặc điểm của phần lớn các phân tử hoạt động bề mặt. Ví dụ khi nồng độ tăng, sức căng bề mặt của dung dịch sodium dodecyl sulfate ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) giảm nhanh (xem hình) cùng với những sự thay đổi tương ứng về các tính chất vật lý như sức căng giữa các bề mặt, độ dẫn điện... Ở một nồng độ nào đó có một sự gián đoạn xảy ra, sức căng bề mặt và các tính chất khác không giảm xuống nữa. Nồng độ ở đó sự gián đoạn này xảy ra được gọi là nồng độ mixen tới hạn CMC.



Việc khám phá ra sự gián đoạn này và nguyên nhân của nó lần đầu tiên được giải thích bởi Mc Bain vào những năm 1920. Mc Bain cho rằng sức căng bề mặt giảm khi nồng độ của các ion đơn tăng (ví dụ như $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$) đến giá trị CMC thì các ion đơn bắt đầu liên kết thành một nhóm mà ông gọi là mixen. Các mixen này

có thể ở dạng hình cầu, với kích thước phân tử, trong đó các đuôi ky nước của các anion định hướng theo tâm quả cầu, trong khi phần đầu ưa nước lại ở bề mặt ngoài. Vì vậy, một mixen hình cầu của sodium dodecyl sulphate sẽ gồm một nhóm các đuôi $C_{12}H_{25}$ hướng về phía tâm quả cầu còn đầu $-OSO_3^-$ ở bề mặt ngoài. Thực tế các mixen không có tính chất hòa tan các chất hữu cơ không tan trong nước. Hiện tượng này gọi là sự làm tan, hiện tượng này là một trong những đặc tính quan trọng của chất hoạt động bề mặt đối với hóa mỹ phẩm.

Khi sức căng bề mặt giảm, tính tạo bọt và thấm ướt thường tăng. Sức căng bề mặt giảm thường đi đôi với sự giảm sức căng giữa các bề mặt mà nó cho tính nhũ hóa và tẩy rửa tốt hơn. Ở nồng độ cao hơn CMC, tất cả các chất hoạt động bề mặt đều có tính làm tan ra.

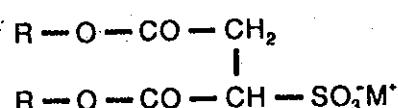
1- Các chất hoạt động bề mặt anion

Nhóm anion liên kết trực tiếp với phân ky nước

- Fatty acid soap	$RCOO^-M^+$
- Alkyl sulfate	$ROSO_3^-M^+$
- Alkyl sulfonate	$RSO_3^-M^+$
- Alkyl aryl sulfonate	$RC_6H_4SO_3^-M^+$
- α -sulfonyl fatty acid	$R - CH - COOM$ $SO_3^-M^+$
- Secondary alkyl sulfate	$RCH(OSO_3^-)RM^+$
- Alkyl phosphat	$ROPO_3^{2-}(M^+)_2$

Nhóm anion liên kết qua liên kết ester

- Mono glyceride sulfate	$RCOOCH_2CHOHCH_2OSO_3^-M^+$
- Dialkyl sulfosucinate (R thường $C_6 - C_{10}$)	



- Polyethylene glycol ester sulfate $\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{M}^+$
- Isothionat $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}^+$

Nhóm anion được nối qua liên kết ete

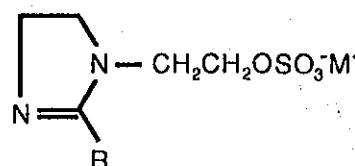
- Alkyl ether sulfate $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{M}^+$
- Alkyl phenol sulfate $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{M}^+$
- Alkyl ether carboxylat $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$

Nhóm anion được nối qua liên kết amid

- Alkanolamide sulfate $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}^+$
- Taurine $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}^+$
- Sarcosinate $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$

Nhóm anion được nối qua liên kết amidin

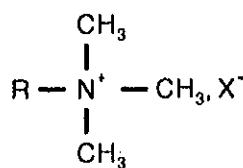
- Imidazole sulfate



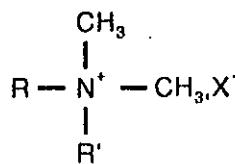
2- Các chất hoạt động bê mặt cation

Các muối amoni bậc 4 trong đó nitơ nối trực tiếp với nhóm kỵ nước

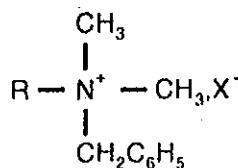
- Muối alkyl trimethyl ammonium



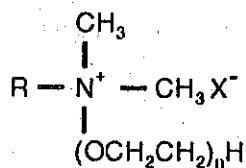
- Muối dialkyl dimethyl ammonium



- Muối alkyl benzyl dimethyl ammonium

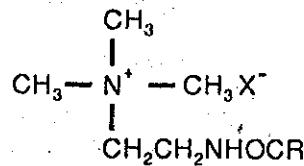


- Muối ethoxylated alkyl dimethyl ammonium

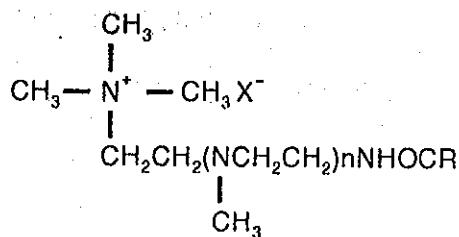


Nhóm cation điện ly

- Quaternized amides of ethylene diamine



- Quaternized amides of polyethylenamine

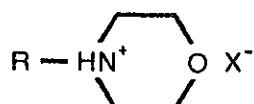


Nhóm cation đặt trong vòng

- Muối alkyl piridinium

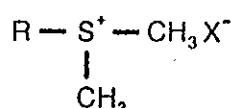


- Muối alkyl morpholinium

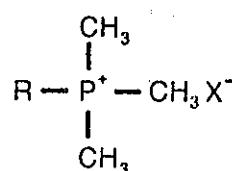


Chất hoạt động bè mặt cation không nitơ

- Muối sulfonium

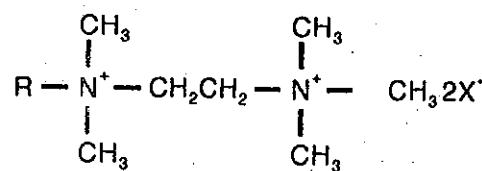


- Muối phosphonium



Chất hoạt động bề mặt dicationic

- Muối quaternized diamine

*Alkanol amides*

- Fatty acid alkanol amid RCONHCH₂CH₂OH
- Fatty acid dialkanol amid RCON(CH₂CH₂OH)₂

Các dẫn xuất poly ethylene glycol

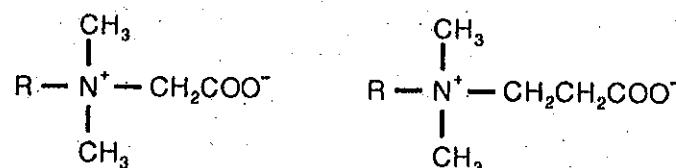
- Alkyl poly glycol ether R(OCH₂CH₂)_nOH
- Alkyl aryl poly glycol ether RC₆H₄(OCH₂CH₂)_nOH
- Poly glycol ester RCO(OCH₂CH₂)_nOH
- Thio ether RS(CH₂CH₂O)_nH

Các dẫn xuất poly ethylene imin

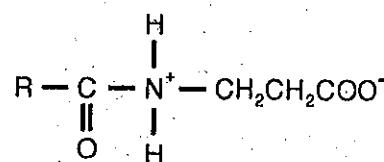
- Alkyl poly ethylene imin R(NHCH₂CH₂)_nNH₂
- Poly ethylene imin amid RCONH(CH₂CH₂NH)_nH

3- Chất hoạt động bề mặt không ion*Alkylamino acid*

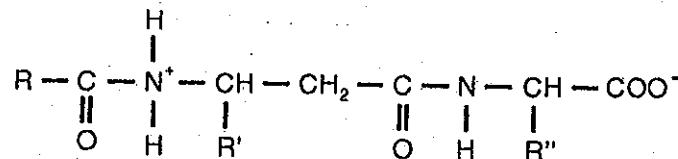
- Alkyl β-aminopropionat RNHCH₂CH₂COO⁻
- Betaine

*Acylamino acid*

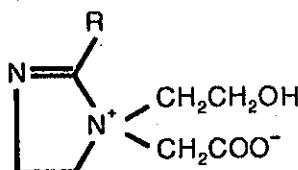
- Alkyl β-aminopropionat



- Acyl peptit



Alkyl imidazolin



11.2.3 Chọn lựa và sử dụng chất hoạt động bề mặt (HDBM)

1- *Tẩy rửa* là một quá trình phức tạp liên quan đến việc thấm ướt đối tượng (tóc hay da). Nếu các chất cần loại là dạng rắn dính mỡ, quá trình tẩy rửa liên quan đến sự nhũ tương hóa các chất dầu được loại đi và bền hóa nhũ tương.

Với nhu cầu làm sạch da, xà phòng vốn là một chất tẩy rửa rất tốt. Theo thói quen, người ta thường đòi hỏi có bọt nhiều dù nó không có chức năng gì, khả năng tạo bọt của xà phòng có thể tăng dễ dàng bằng cách thêm vào các acid béo mạch dài.

Việc làm sạch tóc phức tạp hơn và trong quá trình làm sạch tóc, thể tích bọt có đóng một vai trò nào đó. Sodium lauryl ether sulphate (SLES) là một cấu tử thông dụng của xà phòng gội đầu và sự tạo bọt thường được tăng thêm bằng cách cho thêm các alkanolamide. Các chất HDBM lưỡng tính được dùng cho các xà phòng gội đầu chuyên biệt.

2- *Thấm ướt*: Tất cả các tác nhân HDBM đều có một số tính chất làm ướt. Trong mỹ phẩm, người ta thường sử dụng các alkyl sulphat mạch ngắn (C_{12}), hoặc alkyl ether sulphat.

3- *Tạo bọt*: Như đã nói ở trên, để tạo thể tích bọt lớn và bền, người ta thường sử dụng SLES tăng cường với các alkanolamide.

4. *Nhũ hóa*: Một tác nhân nhũ hóa tốt thường đòi hỏi phân tử nước hơi dài hơn tác nhân thấm ướt. Hiện nay xà phòng vẫn còn được sử dụng làm tác nhân nhũ hóa trong mỹ phẩm do dễ điều chế. Nếu một acid béo được đưa vào pha dầu và kiềm đưa vào pha nước, khi đó các nhũ tương bền dầu trong nước dễ dàng hình thành khi trộn lẫn. Nhũ tương nước trong dầu như trong một số kem tóc thường được bền hóa bằng xà phòng chứa kali.

Các chất HDBM không ion cũng có giá trị trong nhũ tương.

5- Làm tan: Tất cả các chất HĐBM trên nồng độ CMC đều có tính chất làm tan. Điều này quan trọng khi cần phải kết hợp hương liệu hữu cơ hay một chất hữu cơ không tan vào sản phẩm, ví dụ như xà phòng gội đầu. Xà phòng, alkyl ether sulfate và phần lớn là các chất HĐBM được sử dụng cho mục đích này, tuy nhiên cần sử dụng ở nồng độ cao để cho quá trình làm tan tốt.

11.2.4 Các tính chất khác của chất hoạt động bề mặt

Ngoài những tính chất đã nói trên, một số chất HĐBM có những tính chất riêng biệt như sau:

- Tất cả các chất HĐBM cation hấp phụ mạnh trên protein và các đối tượng khác tích điện âm, vì thế chúng được dùng để cải thiện tính chất bề mặt của các đối tượng, ví dụ làm tăng cảm giác bóng và mượt của tóc. Các hợp chất cation có khả năng diệt khuẩn và có thể được sử dụng trong các xà phòng, gội đầu đặc biệt và nước súc miệng.

- Sodium N-lauroyl sarcosinat có khả năng ức chế enzym hexokinase (enzyme có liên quan đến quá trình phân hủy đường trong miệng) được sử dụng trong kem đánh răng.

- Không nên sử dụng hỗn hợp các chất HĐBM cation do chúng có thể tạo thành các muối cation - anion không tan, ngay cả các chất HĐBM anion cũng có ảnh hưởng lẫn nhau. Ví dụ, bọt sinh ra bởi SLES có thể dễ dàng bị phá vỡ bởi xà phòng, tính chất này được ứng dụng trong các công thức chất tẩy rửa tạo bọt thấp.

11.3 CHẤT GIỮ ẨM

Chất giữ ẩm là các vật liệu hút ẩm có tính chất hút hơi nước từ không khí ẩm cho đến khi đạt được cân bằng. Khả năng hút ẩm phụ thuộc tính chất làm ẩm và độ ẩm tương đối của không khí xung quanh. Chất giữ ẩm được thêm vào các kem mỹ phẩm, đặc biệt là loại mỹ phẩm dầu trong nước, để tránh các kem bị khô khi tiếp xúc với không khí. Tuy nhiên, tính chất của lớp màng hút ẩm với chất gây ẩm tồn tại trên bề mặt da khi sử dụng sản phẩm có thể là một nhân tố quan trọng ảnh hưởng lên kết cấu và tính trạng của da.

Sự mất nước của sản phẩm

Việc một sản phẩm mỹ phẩm bị khô có thể xảy ra bất kỳ lúc nào, từ khi sản xuất đến lúc sử dụng hết sản phẩm. Quá trình này chịu tác động của nhiệt độ, mức độ tiếp xúc và độ ẩm tương đối của không khí. Nước trong sản phẩm bốc hơi tới khi áp suất hơi nước của sản phẩm bằng với áp suất của hơi nước trong không khí xung quanh.

Đặc tính của bao bì đóng một vai trò quan trọng trong việc ngăn ngừa khô sản phẩm, sản phẩm sẽ được bảo vệ tốt khi bao bì được đóng kín hiệu quả, chất làm ẩm ít quan trọng hơn vì chỉ có một không gian nhỏ phía trên bị bão hòa với hơi nước.

Đối với sản phẩm nhũ tương, độ khô sản phẩm phụ thuộc chủ yếu vào loại nhũ tương. Nhũ tương nước trong dầu mất nước chậm hơn nhiều so với nhũ tương dầu trong nước. Các loại kem nhũ tương dầu trong nước rất khó duy trì trạng thái còn mới nguyên ngay cả khi bao bì rất kín.

Chất giữ ẩm chắc chắn không loại trừ được hoàn toàn sự khô sản phẩm. Nồng độ của chất làm ẩm trong pha nước của một sản phẩm điển hình thường quá thấp để có thể đạt được cân bằng với độ ẩm không khí trung bình. Chất giữ ẩm chỉ có thể làm giảm tốc độ mất nước vào không khí, do đó bao gói kín là yếu tố bảo vệ tốt nhất.

11.3.2 Tính chất của chất giữ ẩm lý tưởng

- Sản phẩm phải hút ẩm từ không khí và duy trì nó ở điều kiện độ ẩm thông thường.
- Hàm lượng nước ít thay đổi theo độ ẩm tương đối.
- Chất làm ẩm có độ nhớt thấp, dễ trộn vào sản phẩm, tuy nhiên chất có độ nhớt cao giúp ngăn ngừa sự tách rời nhũ tương.
- Chất làm ẩm nên tương hợp với nhiều vật liệu, có tính chất dung môi hay làm tan.
- Màu, mùi, vị thích hợp.

- Không độc và không kích thích.
- Không gây ăn mòn đối với vật liệu bao gói.
- Không bay hơi, không đóng rắn hay kết tinh ở nhiệt độ thông thường.
- Trung tính trong các phản ứng.
- Không đắt tiền.

11.3.3 Các loại chất làm ẩm

Có ba loại chất làm ẩm: vô cơ, cơ kim, và hữu cơ.

Chất làm ẩm vô cơ: CaCl₂ là điển hình, khá hiệu quả nhưng gây ăn mòn và tính tương hợp không cao, chỉ được sử dụng giới hạn trong sản phẩm mỹ phẩm.

Chất làm ẩm cơ kim (kim loại - hữu cơ): Chất chính là natri lactat, chất này có tính hút ẩm cao hơn glycerin, nhưng không tương hợp với một số vật liệu thô, có thể gây ăn mòn, có vị rõ rệt và có thể biến màu. Các loại chất làm ẩm cơ kim không được sử dụng rộng rãi trong mỹ phẩm, tuy nhiên được dùng trong kem da vì nó không độc và không gây viêm da, pH trong sản phẩm có thể được điều chỉnh bằng cách trộn với acid lactic, cũng là một chất hút ẩm khá tốt. Dung dịch đệm có thể đạt pH 7,1 ÷ 7,2 ở tỷ lệ 5% natri lactate/ acid lactic.

Chất làm ẩm hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất, các chất làm ẩm hữu cơ là các rượu đa chức, các ester và ete của chúng như ethylen glycol, glycerin (trihydroxy propan), sorbitol (hexahydroxy hexan).

Rượu đa chức có thể được tạo ra bằng cách cộng ethylene oxide vào đơn vị cơ bản (ethylen glycol) hay vào chính nó. Các liên kết ete làm giảm tính chất hút ẩm, tính chất này phụ thuộc chủ yếu vào tỷ lệ các nhóm -OH và số nguyên tử cacbon.

Các hợp chất thường được sử dụng nhất cho mục đích hút ẩm trong sản phẩm mỹ phẩm là: ethylen glycol; propylen glycol; glycerol; sorbitol; polyethylene glycol.

11.3.4 Yếu tố an toàn khi sử dụng chất giữ ẩm

Ba chất làm ẩm được dùng rộng rãi trong công nghiệp mỹ phẩm là glycerin, sorbitol và propylen glycol do không độc đối với da. Ethylene glycol không được xem là an toàn do bị oxy hóa cho acid oxelic và bất kỳ sự hấp thụ nào qua da cũng có thể dẫn đến sỏi thận. Glycerin đã bị đặt vấn đề về khả năng có thể hút nước từ da.

11.4 CHẤT SÁT TRÙNG

Một tỷ lệ lớn các sản phẩm mỹ phẩm dùng cho các mục đích vệ sinh thông thường có chứa chất sát trùng, từ xà phòng, dầu gội đầu cho đến nước rửa miệng và kem đánh răng.

Các tác nhân diệt khuẩn dùng trong mỹ phẩm chủ yếu để giảm bớt các tình trạng như hôi miệng, mùi cơ thể, mụn trứng cá. Mặc dù có một số điểm tương đồng, các sản phẩm này nên được phân biệt rõ ràng với các sản phẩm chứa thuốc chữa trị các tình trạng bệnh lý, do thuốc chữa trị có thể chứa chất kháng sinh và các tác nhân khác không thích hợp cho mục đích vệ sinh.

Việc sử dụng các chất sát trùng trong sản phẩm mỹ phẩm khác với việc sử dụng các chất bảo quản. Chất sát trùng có khả năng chống lại các vi sinh vật trên da, đầu hay trong miệng... còn chất bảo quản là để duy trì sản phẩm luôn ở điều kiện tốt.

11.4.1 Hệ vi sinh vật trên cơ thể người

Hệ vi sinh vật trên bề mặt cơ thể bao gồm hai nhóm riêng biệt: hệ thường trực và tạm thời. Các vi sinh vật thường trực sinh trưởng nhanh trên bề mặt da, như acetobacter, micrococi, corynebacteria gram+, những nơi ẩm như nách và háng có thể có mặt các vi khuẩn gram- như acinetobacter.

Lượng vi khuẩn thay đổi đáng kể trên các phần khác nhau của cơ thể: tóc, nách, háng. Phần lớn các vi sinh vật thường trực được tìm thấy trên bề mặt da nhưng khoảng 10 ÷ 20% tập trung ở

nang lông, tuyến bã nhờn... những nơi khó loại chúng. Thường việc rửa da không hiệu quả lắm trong việc loại đi các vi sinh vật thường trực (và điều đó chỉ có thể đạt được bằng cách dùng các chất diệt khuẩn). Tuy nhiên phần lớn các vi sinh vật thường trực có độc tính thấp.

Các vùng của cơ thể (chủ yếu là tay) cũng chứa các hệ vi sinh vật tạm thời nhiễm từ môi trường. Hệ sinh vật này gồm nhiều loại khác nhau, kể cả các loài gây bệnh. Tuy nhiên, thông thường các vi sinh vật tạm thời chỉ tồn tại trong khoảng thời gian tương đối ngắn do không đủ độ ẩm và có sự hiện diện các chất kháng khuẩn như các acid béo trên bề mặt da. Khác với các sinh vật thường trực, các sinh vật này chỉ gắn lỏng lẻo với da và có thể bị loại đi phần lớn bằng cách tắm rửa.

11.4.2 Tính hiệu quả của các tác nhân diệt khuẩn

Tính hiệu quả của các sản phẩm sát trùng không chỉ phụ thuộc vào tính chất của chất diệt khuẩn mà còn tùy thuộc vào bản chất của công thức sản phẩm, có thể là xà phòng thỏi, nhũ tương, xà phòng lỏng hay cách thức tẩy rửa... Việc sử dụng chlorhexidine tạo ra hiệu quả nhanh chóng trong việc loại các sinh vật trên da, trong khi các hợp chất phenol như hexachlorophene và irgasan 300 chỉ có tác dụng hạn chế ở lần đầu sử dụng, các chất này chỉ có hiệu quả tốt sau thời gian sử dụng lâu dài.

Điều cần thiết đối với các sản phẩm mỹ phẩm có tính sát trùng là mục đích sử dụng: loại các sinh vật thường trực hay tạm thời, loại nhanh chóng hay lâu dài... Các sản phẩm dùng cho tắm rửa thông thường giúp cơ thể chống lại cả vi khuẩn thường trực và tạm thời, trong khi những sản phẩm dùng trong việc rửa tay liên quan đến toalet, vệ sinh thực phẩm, cầm nắm trẻ em mới sinh, tiếp xúc người bệnh cần có khả năng loại đi các sinh vật tạm thời trên da để ngăn ngừa bệnh truyền nhiễm.

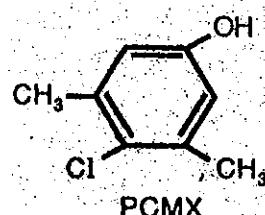
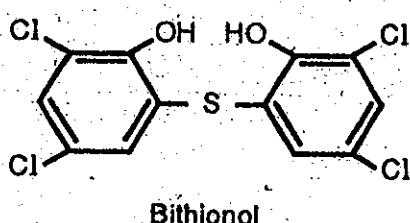
11.4.3 Các chất sát trùng thông thường

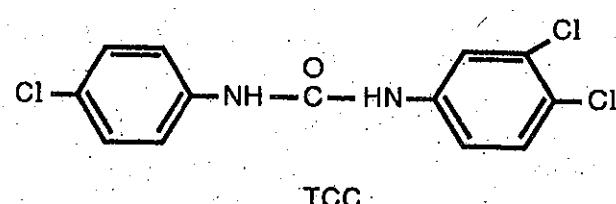
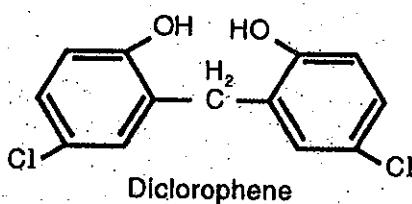
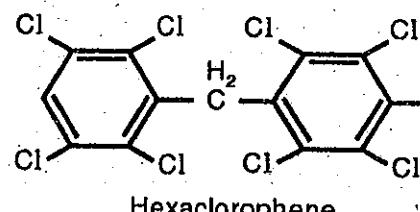
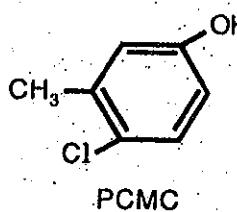
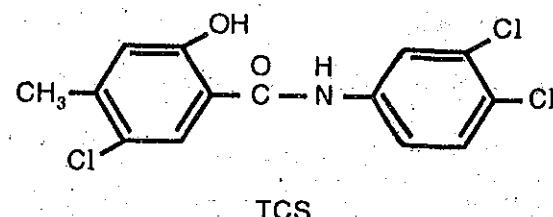
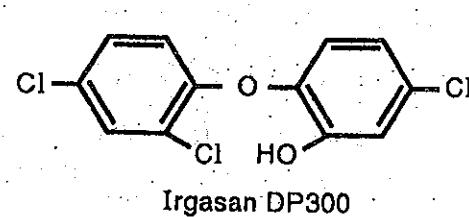
1. Phenol và cresol

Một số lớn các dẫn xuất của phenol và cresol có kính diệt khuẩn, các hợp chất này diệt vi khuẩn gram+ mạnh hơn gram-, chúng được sử dụng với nồng độ $0,1 \div 5\%$. Tuy nhiên, nhiều hợp chất tan ít trong nước nên cần phải dùng xà phòng hay các chất hoạt động bề mặt khác để đạt nồng độ cho hoạt động tối ưu. Dù độc tính có thể khá thấp, nhiều phenolic gây ra kích thích ở nồng độ cao, do vậy các hợp chất này không được sử dụng nhiều trong mỹ phẩm và được thay thế bằng các bisphenol, các salicyanilide và carbanilide.

2. Bisphenol

Trong rất nhiều các chất sát trùng phenol đã được tổng hợp, các phenol đã được halogen hóa nằm trong số các chất có hoạt tính mạnh nhất. Nhiều dẫn xuất diphenol được halogen hóa được sử dụng rộng rãi trong mỹ phẩm, đặc biệt do khả năng tương hợp với xà phòng như hexa chlorophene, dichlorophene, bithionol và irgasan DP 300. Cũng như các phenolic, các hợp chất này thường hiệu quả đối với vi khuẩn gram+ hơn vi khuẩn gram- và nấm. Chúng tan ít trong nước, vì vậy các sản phẩm dung dịch cần chứa các chất hoạt động bề mặt để đạt nồng độ cần thiết. Nồng độ thường được sử dụng là từ $0,3 \div 2\%$. Tất cả các hợp chất này không tương hợp với các hợp chất hoạt động bề mặt cation, hexachlorophene không tương hợp với các hợp chất hoạt động bề mặt anion và không ion.





3- Công thức một số hợp chất sát trùng tương hợp với các chất anion

Hexachlorophene dùng trong xà phòng dạng thổi, xà phòng lỏng và các nhũ tương tẩy rửa với nồng độ 2 - 3%, hiệu quả giới hạn ở lần đầu sử dụng. Hiệu quả nhanh của một số sản phẩm xà phòng lỏng chứa 3% hexachlorophene có thể được tăng lên bằng cách thêm vào 0,3% chlorocresol.

Một bất lợi quan trọng khi sử dụng hexachlorophene là tính hoạt động chọn lọc của nó đối với vi sinh vật gram+ dẫn đến hiện tượng các vi sinh vật gram- có thể phát triển trong các sản phẩm này.

Việc sử dụng rộng rãi hexachlorophene trong sản phẩm mỹ phẩm đã làm tăng sự lo sợ về nguy cơ tích tụ không mong muốn trong cơ thể. Vào tháng 9 năm 1912, sự nhiễm độc hàng loạt do dùng hexachlorophene trong một loại bột cho trẻ em liên quan đến một số cái chết của trẻ sơ sinh tại Pháp, dẫn đến việc cơ quan thực phẩm và thuốc men Hoa Kỳ loan báo sẽ hạn chế việc sử dụng hexachlorophene, sau đó là quy định dùng hexa chlorophene tối nồng độ 0,1% làm chất bảo quản.

Dichlorophene cũng được sử dụng trong xà phòng và các sản phẩm mỹ phẩm nhưng không rộng rãi bằng hexachlorophene.

Bithionol: Mặc dù các bisphenol này ít gây ra kích thích đối với da và thỉnh thoảng mới gây ra dị ứng, nhưng đã có các bằng chứng về sự nhạy cảm ánh sáng do bithionol gây ra.

Irgasan DP 300 được sử dụng rộng rãi trong xà phòng thổi diệt khuẩn, dầu gội đầu và các sản phẩm khử mùi. Rất hiệu quả ngay cả ở nồng độ thấp đối với nhiều vi khuẩn gram- và một phạm vi thông thường vi khuẩn gram+, nhưng không có tác động đối với loại pseudomones và ít có hiệu quả với nấm.

Irgasan DP 300 không độc, không gây dị ứng và nhạy cảm ánh sáng, thường được sử dụng với nồng độ $0,5 \div 2\%$ đối với các sản phẩm được rửa khỏi da sau khi dùng như xà phòng mỹ phẩm, chất phụ gia cho xà phòng tắm, xà phòng lỏng để phun tia... Đối với các sản phẩm được dùng trên da mà không loại đi như sản phẩm khử mùi, kem, sản phẩm vệ sinh kín... nồng độ sử dụng là $0,05 \div 0,2\%$. *Irgasan DP 300* thường không tương hợp với xà phòng và các hệ anion khác.

Salicylanilid và carbanilid

Các salicylanilide đã được halogen hóa

Các đồng đẳng của salicylamid và salicylanilid đã được sử dụng đặc biệt có tác dụng chống nấm và vi khuẩn, có hiệu quả khi làm các chất phụ gia cho xà phòng.

Một số hợp chất chính:

- 4,5-dibromo salicylamilid (DBS)
- 3',4',5-trichloro salicylanilid (anobial)
- 3,4',5-tribromo salicylanilid (temasep IV, tuasal 100, TBS)
- 2,3,3',5-tetrachloro salicylanilid (TCS)
- 3,3',4,5'-tetrachloro salicylanilid (irgasan BS 200, TCS)

Một trong những yếu tố ngăn cản việc sử dụng các salicylanilid được halogen hóa là sự an toàn của chúng. Người ta nghi ngờ tetrachlorosalicylanilid rất nguy hiểm do khả năng gây ra sự nhạy

cảm về ánh sáng. TCS gây ra sự viêm da do ánh sáng và không còn được sử dụng trong xà phòng.

Qua nghiên cứu tribromosalicylanilid và dibromosalicylanilid, người ta kết luận rằng các hợp chất này có tính nhạy cảm ánh sáng rất thấp. Các chất diệt khuẩn loại này đã được sử dụng trong xà phòng mỹ phẩm một thời gian dài và được sự chấp nhận của người tiêu dùng.

Các carbanilid: Trichlorocarbanilid (3,4,4'-trichlorocarbanilid) còn gọi là TCC hay trichlorocarban là một chất diệt khuẩn hoạt tính cao, và cũng như irgasan DP 300, được sử dụng rộng rãi ở nồng độ $1 \div 2\%$ trong xà phòng diệt khuẩn và các sản phẩm mỹ phẩm khác. TCC gần như không tan trong nước, nhưng có thể được làm tan bởi một số hợp chất không ion.

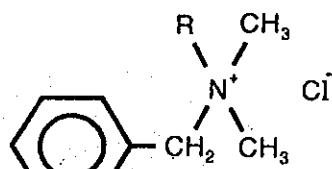
TCC có độ an toàn tương đối cao, sử dụng trong xà phòng gội đầu, chất khử mùi, sản phẩm da và xà phòng. Tuy nhiên, phải lưu ý tránh nhiệt độ cao khi sản xuất vì nó phân hủy cho chloroanilid có độc tố cao.

Một carbanilid khác, 3-triflouro methyl-4,4'-dichloro carbanilid (irgasan CF3, anobial TFC) không làm cho da bị nhạy cảm do ánh sáng. Một nhũ tương chứa 2% irgasan CF3 và 0,1% β -phenoxyethanol có hiệu quả diệt khuẩn kéo dài, tương tự như sản phẩm chứa hexa chlorophene và có thể dùng thay thế hexa chlorophene.

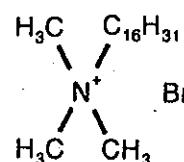
Chất diệt khuẩn hoạt động bề mặt cation được sử dụng rộng rãi trong nước rửa miệng, chất khử mùi, sản phẩm vệ sinh phụ nữ, sản phẩm cho phụ nữ, sản phẩm làm sạch gàu, sản phẩm tóc, các nước thơm làm se da... Một vài vấn đề nảy sinh khi sử dụng các hợp chất bậc 4 vì các hợp chất này có khuynh hướng làm cho vi khuẩn tạo thành khối và chúng bám chặt vào bề mặt các tế bào, vì lý do này, một tác nhân dội sữa hóa học cần phải được thêm vào. Thông thường các hợp chất bậc 4 hiệu quả đối với vi khuẩn gram+ hơn gram-.

Các hợp chất cation không tương hợp với một số lớn các vật liệu, đặc biệt là các hợp chất anion, kể cả xà phòng. Vì vậy những hợp chất này ít được sử dụng trong kem và dầu gội dầu trừ khi các tác nhân gây nhũ hóa không ion được sử dụng...

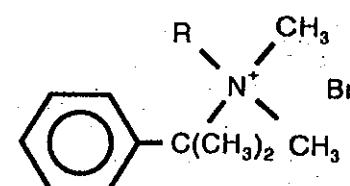
Công thức một số chất sát trùng hoạt động bề mặt cation



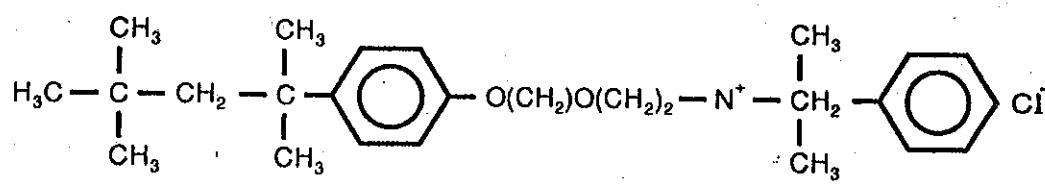
Bezalkonium



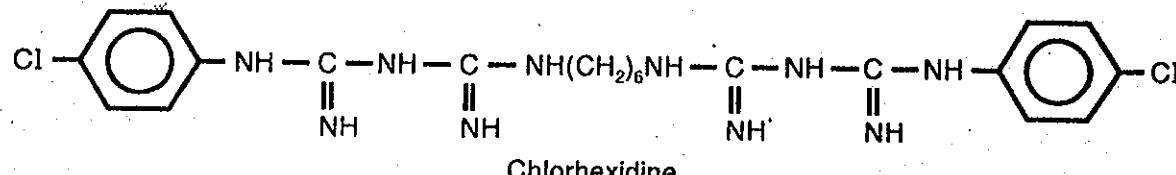
Cetavlon



Domiphen



Benzethonium chloride



Chlorhexidine

Các hợp chất ammonium bậc 4 ở nồng độ 1 ÷ 2% hay cao hơn có thể gây ra sự mờ giác mạc mắt lâu dài. Nồng độ sử dụng cho dầu gội đầu là 0,5%. Sử dụng trên da với nồng độ 0,5 ÷ 1%, do clo vị đắng, nên trong nước súc miệng, người ta khuyên nên dùng nồng độ thấp hơn. Trong chất khử mùi và bột sát trùng cho trẻ em thường dùng với nồng độ 0,1 ÷ 0,2%, dùng xử lý tã lót trẻ em với nồng độ 0,2%.

Từ năm 1970, theo một số báo cáo của các bệnh viện, dung dịch các hợp chất ammonium bậc 4 kém hiệu quả khi sử dụng chống lại một số mầm sinh bệnh.

Một số chất diệt khuẩn amonium bậc 4.

Tên thương mại	Nhóm hóa học
Benzalkonium chloride	Alkyl-dimethyl benzyl ammonium chloride
Marinol	
Vantoc CL	
Roccal	
Zephiral	
Zephirot	
Arquad 16	Alkyl-trimethyl ammonium chloride
Vantoc AL	Alkyl-trimethyl ammonium Bromide
Cetrimid	Cetyl-trimethyl ammonium bromide
CTAB	
Cetavlon	
Morpan CHSA	
Domiphen bromid	β -phenoxyethyl-dimethyl-dodecyl ammonium bromide
Bradosol	
Benzethonium chloride	p-tert-Octylphenoxyethoxyethyl dimethyl-benzyl ammonium chloride
Phemerol	
Octaphin	
Hyamin 1622	
Fixanol VR	Tetradecyl-pyridinium bromide
Vantoc B	
Fixanol C	Cetyl-pyridinium bromide hay chloride
Ceepryn	
Diometam	Di-(n-octyl)-dimethyl ammonium bromide
Isothan Q	Alkyl-isoquinolinium bromide

Dowicil 200: 1-(3-chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azoniadamatane chloride, sản xuất bởi Dow chemicals. Khi hoạt động, dowicil phóng thích từ từ formaldehyd trong dung dịch nước, nó hiệu quả đối với vi khuẩn hơn nấm và men. Dowicil tan nhiều trong nước, không bị ảnh hưởng đáng kể bởi pH, nhưng khi sử dụng trong thời gian dài dung dịch bị biến màu và có mùi đặc trưng. Hoạt động của nó được duy trì khi có mặt các chất tẩy rửa anion và không ion.

Chlorhexidine dù không thực sự là một hợp chất bậc 4, tuy nhiên giống chúng ở điểm là bị ức chế mạnh bởi các vật liệu anion. Hợp chất này có tính sát khuẩn tốt và độc tính rất thấp. Một số các chất làm giảm hiệu quả của chlorhexidine và sự hiện diện của các ion chloride, sulfate, phosphate hay cacbonate tự do gây ra kết tủa, nó không tương hợp với sodium carboxyl methylcellose, alginat, sáp ong và formaldehyt. Chlorhexidine là một tác nhân diệt khuẩn tác động nhanh được dùng cho các kết quả loại trừ tức thời. Nó được sử dụng rộng rãi làm chất sát trùng thông thường trong quá trình giải phẫu, trong xử lý các vết bỏng và vết thương và ngăn ngừa nhiễm khuẩn, trong bột trẻ em. 0,1% chlorhexidine hypochloride có tính sát trùng dịu, trong khi nồng độ nhỏ hơn 0,5% được dùng trong sản phẩm vệ sinh phụ nữ.

Hiệu quả của chlorhexidine đối với hệ sinh vật răng miệng đã được nghiên cứu, người ta thấy một nước xúc miệng chứa 0,2% chlorhexidine digluconate làm giảm lượng vi khuẩn thường tạo thành trên bề mặt răng.

Chất diệt khuẩn hoạt động bề mặt lưỡng tính là một nhóm các hợp chất kết hợp tính tẩy rửa trong phần anion với khả năng diệt khuẩn trong phần cation. Các chất được sử dụng rộng rãi nhất trong nhóm này là amino acid glycine được thể bằng một nhóm alkyl amine mạch dài: R-NH(CH₂CH₂NH₂)₂CH₂COOH với R là một nhóm alkyl, thường từ C₁₀-C₁₆.

Vì các hợp chất này không nhạy cảm với việc bị mất hoạt tính do protein như các hợp chất ammonium bậc 4, chúng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp mỹ phẩm. Tuy nhiên hiệu quả của chúng đôi khi bị giảm do xà phòng và các hợp chất tẩy rửa anion khác, và trong một vài trường hợp do các chất tẩy rửa không ion.

Các hợp chất halogen: các dung dịch iodine ít được dùng do tính chất gây kích thích và dây bẩn, chúng được thay thế phần lớn bởi các iodophor. Các iodophor là hỗn hợp của iodine với các chất HDBM được sử dụng làm chất sát trùng ở nồng độ 0,5 ÷ 1%, có áp suất hơi thấp và gần như không có mùi, ít gây kích thích và không dây bẩn.

Các iodophor có thể được đưa vào công thức cùng với các chất HDBM anion, cation và không ion và các sản phẩm có ưu điểm hoạt động như chất làm sạch da cũng như chất sát trùng.

Sodium hypochloride và các loại hợp chất giải phóng chloride là các chất diệt vi khuẩn, nấm và virus mạnh. Mặc dù chúng được sử dụng rộng rãi trong việc chống nhiễm trùng vết thương trong bệnh viện, nhưng thường không được dùng làm chất sát trùng da, có thể do mùi không dễ chịu của chúng và khuynh hướng gây kích thích da ở nồng độ chloride lớn hơn 0,5%.

Hợp chất thủy ngân: Các hợp chất thủy ngân vô cơ như mercury chloride và mercury nitrate vẫn được sử dụng trong việc sát trùng da nhưng hiếm khi được sử dụng trong sản phẩm mỹ phẩm.

11.5 CHẤT BẢO QUẢN

Chất bảo quản được thêm vào sản phẩm với 2 lý do:

- Ngăn ngừa hư hỏng sản phẩm
- Bảo vệ người tiêu dùng.

11.5.1 Nguồn gây ô nhiễm

Một số nguyên nhân gây nhiễm khuẩn:

- Từ nguyên liệu thô
- Môi trường
- Thiết bị
- Vật liệu bao gói
- Do người sản xuất: có thể đây là nguồn nhiễm khuẩn cao nhất.

11.5.2 Sự phát triển của vi khuẩn trong sản phẩm

1- Hàm lượng nước

Các vi sinh vật phụ thuộc vào nước để tổng hợp các thành phần của tế bào nên tính chất hóa lý của pha nước trong nhũ tương là yếu tố quan trọng nhất có ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật. Đối với các sản phẩm không nhũ tương, các yếu tố chủ yếu là pH, áp suất thẩm thấu, sức căng bề mặt và sức căng oxy của hệ thống.

Thông thường nhũ tương với pha liên tục là nước dễ bị vi khuẩn tấn công hơn nhũ tương với pha liên tục là dầu. Một số vi sinh vật có thể phá hủy các triglyceride trong các nhũ tương, quá trình này được tạo điều kiện thuận lợi bởi sự hấp phụ của vi sinh vật ở bề mặt dầu - nước.

Kết quả nghiên cứu cho thấy tỷ lệ dầu/nước có tác dụng quan trọng đối với sự phát triển của vi khuẩn.

Hàm lượng các chất dinh dưỡng trong pha nước như carbohydrate, protein, phospholipid của bất kỳ sản phẩm nào cũng sẽ góp phần vào sự phát triển của vi khuẩn và làm cho yêu cầu bảo quản sản phẩm cao hơn. Sorbitol, glycerol và ngay cả các chất HĐBM, đặc biệt là các chất không ion và một số ít các hợp chất anion khi có mặt ở nồng độ thấp có thể bị phân hủy bởi vi khuẩn. Alkyl sulfat, dẫn xuất polyethylene glycol có trọng lượng phân tử thấp bị phá hủy nhanh chóng, trong khi các chất alkyl sulfonate, alkylphenoxy polyoxyethanol và dẫn xuất polyethylene glycol cao phân tử bị tấn công chậm hơn.

2- pH: Vì các loại vi khuẩn có các khoảng pH hoạt động khác nhau nên pH của sản phẩm không được xem là yếu tố diệt khuẩn.

Áp suất thẩm thấu: Các màng bán thẩm bao quanh cơ thể vi sinh vật có thể bị vỡ do sự thay đổi về áp suất thẩm thấu, sau đó có thể dẫn đến sự co màng và lấy nước của vi sinh vật. Do vậy glycerin và sorbitol ở nồng độ 40 ÷ 50% hay các chất điện phân ở nồng độ cao có tác dụng ức chế vi sinh vật. Vì vậy khi ở nồng độ đậm đặc, sản phẩm có khả năng tự bảo quản, tuy nhiên khi sử dụng chúng có thể bị pha loãng dẫn đến việc bị hư nhanh chóng. Ví dụ như dầu gội dầu, được bán cho các nhà làm tóc chuyên nghiệp ở dạng đậm đặc và được pha loãng khi dùng, điều này dẫn đến việc sản phẩm bị hư nếu không bảo quản đúng cách.

Sức căng bề mặt và oxy: Sức căng bề mặt do chất hoạt động bề mặt tạo ra là một nhân tố ảnh hưởng đến sự phát triển của vi khuẩn. Nhiều vi khuẩn gram- phát triển tốt trong môi trường có nhiều chất hoạt động bề mặt, trong khi phần lớn vi khuẩn gram+ không phát triển tốt ở giá trị sức căng bề mặt nhỏ hơn $0,05N/m$. Các vi khuẩn gram- phát triển nhiều trong dầu gội dầu và cũng là yếu tố gây nhiễm khuẩn cho pha nước của các nhũ tương. Chất hoạt động bề mặt cation độc đối với nhiều vi sinh vật, chất hoạt động bề mặt anion độc đối với một vài vi sinh vật và các chất hoạt động bề mặt không ion gần như không độc đối với bất kỳ vi khuẩn nào.

Phần lớn các vi sinh vật, vi khuẩn và nấm gây hỏng sản phẩm là hiếu khí và sự phát triển của vi sinh vật phụ thuộc vào khả năng cung cấp oxy cho quá trình trao đổi chất.

Nhiệt độ: Vi khuẩn thường hoạt động ở nhiệt độ $30 \div 37^\circ C$, nấm và men ở $20 \div 25^\circ C$. Ở nhiệt độ thấp, hoạt động của vi sinh vật bị giảm.

11.5.3 Các yêu cầu của chất bảo quản

- Không độc, gây kích thích hay nhạy cảm ở nồng độ sử dụng trên da.
- Bền với nhiệt và chưa được lâu dài.
- Có khả năng tương hợp với các cấu tử khác trong công thức và với vật liệu bao gói.
- Nên có hoạt tính ở nồng độ thấp.
- Giữ được hiệu quả trong phạm vi pH rộng.
- Có hiệu quả đối với nhiều vi sinh vật.
- Dễ tan ở nồng độ hiệu quả.
- Không mùi và không màu.
- Không bị bay hơi, giữ được hoạt tính khi có các muối kim loại như nhôm, kẽm, và sắt.

Một số chất bảo quản dùng trong mỹ phẩm.

p-hydroxybenzoic acid	Phenol
Benzoic acid	Cresol
Sorbic acid	Chlorothymol
Dehydro acetic acid	Methyl chlorothymol
Formic acid	Chlorbutanol
Salicylic acid	o-phenyl phenol
Boric acid	Dichlorophen
Vanillic acid	Hexa chlorophen
p-chlorobenzoic acid	Parachlor metaxylenol
o-chlorobenzoic acid	β-phenoxy ethyl alcohol
Propionic acid	Para chlor meta cresol
Sulfurous acid	Dichlor metaxylenol
Trichlorphenyl acetic acid	β-p-chlorphenoxy ethyl alcohol
Methyl p-hydroxy benzoat	p-chlor phenyl propanediol
Ethyl p-hydroxy benzoat	β-phenoxy propyl alcohol
Propyl p-hydroxy benzoat	Potassium hydroxy quinoline sulfate
Butyl p-hydroxy benzoat	γ-hydroxy quinolin
Benzyl p-hydroxy benzoat	p-chlor phenyl glyceryl ether
Benzethonium chlorid	Formaldehyd
Benzalkonium chlorid	Hexamine
Cetyl trimethyl ammonium bromid	Monomiethylol dimethyl hydantoin
Cetyl pyridinium chlorid	2-bromo-2-nitro-1,3-propanediol
Dimethyl didodecetyl ammonium chlorid	1,6-bis-p-chlorophenyl
β-phenoxy-ethyl-dimethyl-dodecyl ammonium bromid	diguanidohexan
Tetra methyl thiuram disulphid	Phenyl mercury acetat
1-(2-chlorallyl)-3,5,7-triazonic adamantine chloride	Phenyl mercury borat
5-bromo-5-nitro-1,3-dioxan	Phenyl mercury nitrat
6-Acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxan	Sodium ethyl mercurithiosalicylat
Imidazolidinyl urea	Tetra chloroalicylanilid
Vanillin	Trichlorsalicylanilid
Ethyl vanillin	Trichlorcarbanilid

11.5.4 Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả sử dụng của chất bảo quản

1- pH môi trường

Các công thức của mỹ phẩm có một khoảng pH rộng và loại này hay loại khác vi sinh vật có khả năng phát triển trong khoảng pH 2 ÷ 11, một chất bảo quản lý tưởng nên hiệu quả trong khoảng này. Thực tế, nhiều chất bảo quản có hoạt tính phụ thuộc pH, đa số hoạt động trong môi trường acid. Một số chất bảo quản có phạm vi pH hoạt động rộng nhưng là các hợp chất có hóa tính cao (như formaldehyt và các chất cho formaldehyt), chúng sẽ phản ứng với các chất khác trong công thức.

Nhiều acid yếu được dùng làm chất bảo quản, hoạt tính của chúng phụ thuộc lượng acid không bị phân ly, điều này lại phụ thuộc vào hằng số phân ly và pH của hệ. Acid benzoic là một chất bảo vệ rất tốt ở dạng không bị phân ly do đó phụ thuộc rất nhiều vào pH, vì thế ở pH 6 lượng acid benzoic cần dùng nhiều gấp 60 lần ở pH 3.

Các phenol, kể cả các paraben, có tính acid yếu và do đó ít bị ảnh hưởng bởi pH như acid mạnh, như methyl paraben ở pH 8,5 có khoảng 50% không bị phân ly.

2- % chất bảo quản không bị phân ly theo giá trị pH

Chất bảo quản	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Acid benzoic	99	94	60	13	1,5	0,15
Acid boric	100	100	100	100	100	100
Acid dehydro acetic	100	100	95	65	15,8	1,9
Acid p-chloro benzoic	99	91	52	9,7	1,06	1,107
Acid propionic	100	99	88	42	6,7	0,1
Acid salicylic	90	49	8,6	0,94	0,094	0,0094
Acid sorbic	-	98	86	37	6	0,6

Các chất bảo quản khác, ví dụ như các cationic chỉ hoạt động ở dạng bị ion hóa. Các hợp chất ammonium bậc 4 hoạt động ở pH kiềm, nhưng hoạt tính giảm nhanh theo pH.

3- Nồng độ của chất bảo quản

Nồng độ hiệu quả của chất bảo quản thay đổi từ 0,001% ở các hợp chất thủy ngân hữu cơ cho đến 0,5% ÷ 1% đối với các acid yếu do phụ thuộc vào pH của sản phẩm.

Khi sử dụng kết hợp các chất bảo quản, người ta nhận thấy có các ưu điểm sau:

- Việc sử dụng ở nồng độ thấp hơn của mỗi chất bảo quản tránh được vấn đề gây độc và việc hòa tan nó trong sản phẩm.
- Khả năng sống sót của vi sinh vật giảm đi khi phải tiếp xúc với nhiều chất bảo quản.
- Tính diệt khuẩn khi dùng kết hợp có thể lớn hơn tổng các hiệu quả riêng biệt của từng chất bảo quản.

Một số tác dụng hiệp đồng: methyl ester trong pha nước của một nhũ tương và propyl ester trong pha dầu, các paraben với phenoxyethanol, benzalkonium chloride hay chlorhexidine với một số alcol thơm, p-chlorlo-m-cresol và benzalkonium chloride, m-cresol và phenyl mercuric acetat, benzalkonium chloride và phenyl mercuric acetat.

4- Hệ số phân bố

Vấn đề bảo quản các công thức chứa dầu và nước rất phức tạp do phải xét đến khả năng phân bố giữa hai pha. Vì các vi sinh vật chỉ phát triển trong pha nước nên có thể chất bảo quản bị phân bố làm cho nó mất đi nồng độ hiệu quả trong pha này. Lý tưởng là chất bảo quản nên có độ tan trong nước cao và trong dầu thấp, tức là hệ số phân bố dầu - nước thấp.

Hệ số phân bố thay đổi theo pH và tính chất của dầu. Một số dầu có hydrocacbon chiếm ưu thế, trong khi một số dầu khác, ví dụ như dầu thực vật, chứa các nguyên tử oxy. Các phenol được clo hóa tạo liên kết hydro với loại dầu sau làm cho chúng có hệ số phân bố

cao, vì thế chất bảo quản này không thích hợp cho hệ có chứa loại dầu này. Tuy nhiên, các phenol được clo hóa là các chất bảo quản thích hợp cho các công thức dựa trên các dầu có hydrocacbon chiếm trội.

5- Tương tác giữa các cấu tử và chất bảo quản

Khác với sự không tương hợp về mặt hóa học giữa các cấu tử dùng trong sản phẩm và chất bảo quản, các nhân tố vật lý như sự làm tan, sự hấp thụ hay việc liên kết với vị trí hoạt động có thể làm chất bảo quản mất hoạt tính trong các hệ tương hợp về hóa học.

6- Chất hoạt động bề mặt

Một số chất hoạt động bề mặt cation có tính diệt khuẩn mạnh và khi chúng được sử dụng kết hợp với các chất sát trùng hay bảo vệ khác, khi đó hiệu quả tăng lên. Hiệu quả diệt khuẩn của các cation thay đổi theo chiều dài của mạch ky nước, các hợp chất hiệu quả nhất có chiều dài mạch alkyl khoảng $12 \div 14$ nguyên tử C.

Nhiều chất hoạt động bề mặt không ion, nhất là tween 80, polyethylene glycol 1000, monocetyl ether và polyethylene glycol 400 laurate, được thấy là có tác dụng bảo vệ vi sinh vật. Tween 80 và nhiều polyethylene glycol ester bảo vệ vi sinh vật gram- từ hiệu ứng ức chế các chất bảo vệ.

Xà bông và chất hoạt động bề mặt anion có tính diệt khuẩn yếu ở nồng độ cao và còn có khuynh hướng giúp cho sự phát triển của vi khuẩn gram- và nấm ở nồng độ thấp. Các chất này làm giảm hoạt tính của nhiều chất bảo quản và đây là kết quả của sự làm tan các chất bảo quản trong các mixen. Dưới nồng độ mixen tới hạn CMC của một dung dịch xà phòng hay chất tẩy rửa anion, chất bảo vệ và chất sát trùng có hoạt tính mạnh, trong khi ở nồng độ lớn hơn CMC, hoạt tính bị giảm đi.

Các chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng rộng rãi làm chất nhũ tương hóa cho kem và cũng là chất làm tan hương liệu trong các sản phẩm không được nhũ hóa. Chúng làm mất hoạt tính các chất bảo quản mạnh hơn nhiều so với xà phòng và chất HDBM anion hay cation.

7. Ảnh hưởng của các hạt rắn

Một số lớn các chất rắn không tan khác nhau được sử dụng trong mỹ phẩm, như, cao lanh, oxid titan, acid tartric, oxid kẽm và CaCO₃ cũng như các chất rắn không tan nhuộm màu kem và các pigment tự nhiên và tổng hợp đều có thể hấp phụ chất bảo quản trên bề mặt.

Sự hấp phụ này phụ thuộc tính chất của chất rắn, loại chất bảo quản và pH của hệ.

11.5.5 Lựa chọn chất bảo quản

Các bước chọn chất bảo quản

- Kiểm tra các cấu tử có thể gây nhiễm (ví dụ như nước, vật liệu sản xuất tự nhiên, bao gói...).

- Xem xét các vật liệu cung cấp nguồn năng lượng cho sự phát triển của vi sinh vật (ví dụ như glycerin, sorbitol... ở nồng độ nhỏ hơn 5%, chất HDBM không ion gần như ở bất kỳ nồng độ sử dụng nào, xà phòng và chất HDBM anion ở nồng độ dưới 15%, protein, carbohydrate, dãy xuất cellulose và các nhựa tự nhiên).

- Xác định pH trong pha nước của sản phẩm trước khi sử dụng bất kỳ chất bảo quản nào phụ thuộc mạnh vào dạng không bị phân ly cho hoạt động của nó. Xem xét việc thay đổi pH để làm tăng hoạt động diệt khuẩn.

- Xác định tỷ lệ nước và dầu trong công thức, đánh giá sự phân bố chất bảo quản giữa hai pha, xem xét khả năng thêm vào các cấu tử thay đổi hệ số phân bố hay CMC.

- Đánh giá tỷ lệ tổng cộng chất bảo quản tự do khi có các chất cao phân tử trong công thức, và nhân nồng độ hiệu quả thông thường với một thừa số thích hợp (xem bảng).

- Chọn chất ít độc nhất trong các chất bảo quản.

Thừa số mà nồng độ chất bảo quản nên được nhân lên khi có mặt các chất cao phân tử:

Chất bảo quản	2% tween 80	5% tween 80	2% myrij 52	5% myrij 52	2% PEG 4000	5% PEG 4000	2% methyl cellulos	5% methyl cellulos
Methyl p-hydroxy benzoat	2,5	4,5	2,0	3,0	1,2	1,5	1,05	1,25
Ethyl p-hydroxy benzoat	5,0	11,0	3,0	5,0	1,3	1,6	—	—
Propyl p-hydroxy benzoat	12,5	27,0	6,0	13,5	1,4	1,7	—	—
Butyl p-hydroxy benzoat	30,0	63,0	18,0	40,0	—	—	—	—
Phenol	1,6	2,5	—	—	1,2	1,25	—	—
Sorbic acid	1,8	2,9	1,7	2,7	1,1	1,2	—	—
Cetyl pyridinium chloride	38,0	60,0	—	—	—	—	—	—
Benzal konium chloride	3,0	5,5	—	—	—	—	—	—

11.5.6 An toàn trong sử dụng chất bảo quản

Vấn đề an toàn luôn được đặt ra hàng đầu trong mọi loại sản phẩm. Chất bảo quản thường đặt tiền, do vậy nó thường được sử dụng ở nồng độ thấp nhất có thể, tuy nhiên vẫn phải xem xét khả năng gây ảnh hưởng đối với người sử dụng.

- Các ester p-hydroxy benzoat: ở nồng độ 0,3% không gây kích thích ban đầu. Ở nồng độ 5 ÷ 10% (sử dụng trong bột, kem các dung dịch chữa trị chân vận động viên...) các phản ứng gây hại cũng không nhiều. Các hợp chất này tương đối an toàn so với các hợp chất khác về mặt gây nhạy cảm. Tuy nhiên, dung dịch bão hòa có thể gây kích thích đối với mắt.

- Acid benzoic: an toàn.

- Acid sorbic: ở nồng độ nhỏ hơn 0,5% đã gây ra kích thích ban đầu, đặc trưng bởi ban đỏ và ngứa.

- Acid dehydro acetic được sử dụng rộng rãi làm chất bảo quản thực phẩm và mỹ phẩm, ít bị ảnh hưởng bởi sự có mặt các chất nhũ tương hóa không ion.

- Các hợp chất ammonium bậc 4: ở nồng độ dưới 0,1% gây ít hay không gây ra sự kích thích, nồng độ cao hơn gây ra ban đỏ và làm khô da.

- Formaldehyd là chất gây kích thích da do dễ bay hơi và mùi khó chịu nên không được sử dụng rộng rãi làm chất bảo quản.

11.6 CHẤT CHỐNG OXY HÓA

11.6.1 Khái niệm về chất chống oxy hóa

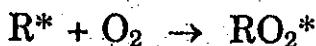
Trong mỹ phẩm, hiện tượng oxy hóa thường gây ra sự thoái hóa và có thể dẫn đến hỏng hoàn toàn sản phẩm. Hai vấn đề chính liên quan đến các phản ứng oxy hóa là mức độ các chất hữu cơ bị phân hủy do oxy hóa, các yếu tố ảnh hưởng lên tốc độ và quá trình phản ứng như độ ẩm, nồng độ oxy, bức xạ cực tím, sự có mặt của các chất chống oxy hóa và chất xúc tiến quá trình oxy hóa.

Cho đến nay, theo thuyết phản ứng dây chuyền hiện đại, động học cho quá trình tự oxy hóa có thể được mô tả như sau:

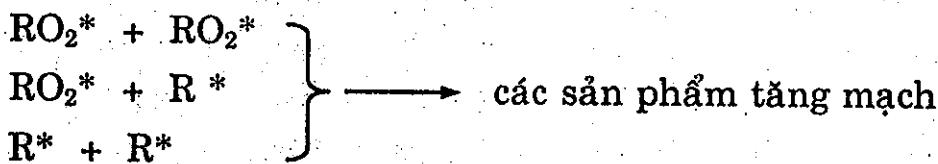
- Giai đoạn khởi đầu (khơi mào):



- Giai đoạn phát triển mạch:



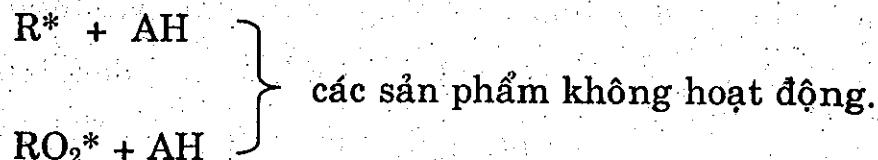
- Giai đoạn ngắt mạch:



Nguyên tắc chung của một chất chống oxy hóa là ức chế sự tạo thành các gốc tự do hoặc đưa vào hệ các chất phản ứng với các gốc tự do khi chúng được tạo thành.

Các tác nhân chelat hóa kim loại: Hiệu quả thông thường của các tác nhân chelat hóa kim loại là liên kết với các ion kim loại làm tăng quá trình oxy hóa và vì thế sẽ ngăn cản tác dụng xúc tác của chúng đối với phản ứng dây chuyền oxy hóa thông thường. Phản ứng này không ngăn ngừa sự oxy hóa thông thường xảy ra, mà chỉ làm chậm sự tạo thành các peroxid. Sự biến hóa đạt được bằng phản ứng của kim loại với các acid hữu cơ như acid tartaric, acid citric, ethylene diamine tetra acetic (EDTA).

Ví dụ: Người ta nghiên cứu ảnh hưởng của hydroquinone lên sự oxy hóa ethyl linoleat (RH):



Ngoài hệ đơn, các chất chống oxy hóa còn được sử dụng hiệp đồng trong hệ chung. Sự hiệp đồng xảy ra khi hai hay nhiều chất chống oxy hóa trong hệ có hiệu quả tổng cộng lớn hơn tổng hiệu quả của từng chất riêng biệt.

Các chất chống oxy hóa thường dùng trong mỹ phẩm:

Hệ chứa nước		
Sodium sulfit		Acid ascorbic
Sodium metabisulfit		Acid isoascorbic
Sodium bisulfit		Thioglycerol
Sodium thiosulfate		Thiosorbitol
Sodium formaldehyde sulphoxylate		Thioglycollic acid
Aceton sodium metabisulfite		Cysteine hydro chloride
Hệ không chứa nước		
Ascorbyl palmitate		Butylated hydroxy anisole (BHA)
Hydroquinone		α - tocopherol
Propyl gallate		Phenyl α - naphthylamide
Nordihydro guaiaretic acid		Lecithin
Butylated hydroxytoluen (BHT)		
Các hệ hiệp đồng		
Chất chống oxy hóa	%	Chất hiệp đồng
Propyl gallate	0,005 + 0,15	Acid citric và phosphoric
α - tocopherols	0,01 + 0,1	Acid citric và phosphoric
Nordihydro guaiaretic acid (NDGA)	0,001 + 0,01	Các acid ascorbic, phosphoric, citric (25-50% hàm lượng NDGA) và BHA
Hydroquinone	0,05 + 0,1	Lecithin, acid citric phosphoric, BHA, BHT
Butylated hydroxyanisole (BHA)	0,005 + 0,01	Acid citric và phosphoric, lecithin, BHT, NDGA
Butylated hydroxytoluen (BHT)	0,01	Acid citric và phosphoric (dùng gấp đôi khối lượng của BHT, BHA)

11.6.2 Chọn lựa chất chống oxy hóa

Chất chống oxy hóa lý tưởng phải bền và hiệu quả trong khoảng pH rộng, không màu, không mùi, không độc, tương hợp với cấu tử trong sản phẩm và bao gói, phản ứng tạo sản phẩm oxy hóa tan được.

1- Các chất chống oxy hóa phenol

Nhựa guaiacum kém hiệu quả hơn phần lớn các phenolic. Tác dụng bảo vệ đối với dầu động vật tốt hơn dầu thực vật, không bị ảnh hưởng bởi nước và nhiệt.

Acid nordihydroguaiacetic có nhiều tính chất giống như nhựa guaiacum nhưng hiệu quả hơn. Ở nồng độ 0,003% có khả năng chống lại sự trở mùi do oxy hóa, so với propyl gallate là 0,006%. Hoạt tính tăng khi có mặt acid citric với nồng độ 0,75%; dung dịch 0,05% trong chất béo không bị kết tinh.

Tuy nhiên, acid nordihydroguaiacetic đã bị loại đi khỏi danh sách các chất cho phép của Mỹ năm 1968.

Các *tocophenol* có tác dụng chống oxy hóa dầu động vật và các acid béo, đặc biệt khi có mặt chất hiệp đồng như acid citric, leicithin hay acid phosphoric, tuy nhiên ít có tác dụng bảo vệ dầu thực vật và ít được sử dụng rộng rãi do giá cao.

Các *gallat* là một trong các chất chống oxy hóa hiệu quả nhất. Methyl, ethyl, propyl, octyl và dodecyl gallat thường được sử dụng trong mỹ phẩm, tuy nhiên acid gallic bị chuyển màu sang xanh khi có vết sắt.

Trong số các ester của acid gallic được nghiên cứu, propyl gallat là chất chống oxy hóa mạnh nhất. Acid citric là chất hiệp đồng rất tốt với các chất chống oxy hóa, nhất là acid nordihydroguaiacetic và propyl gallat.

2- Các chất chống oxy hóa không phenol

Acid ascorbic và ascorbyl palmitat hoạt động bằng cách ngăn chặn quá trình oxy hóa gốc tự do. Các ester ascorbyl đặc biệt hiệu quả trong dầu thực vật và tạo hỗn hợp đồng rất tốt với các phospholipid như lecithin và tocopherol.

Hiệu quả của chất chống oxy hóa có thể được tăng cường bằng cách thêm vào một tác nhân chelat hóa thích hợp. Các acid citric, phosphoric, tartaric và acid ethylene diamine tetra acetic có thể thêm vào hệ để tăng cường khả năng chống sự oxy hóa. Các tác nhân chelat hóa rẻ tiền, ít gây ra biến màu hay mùi hơn so với các hợp chất phenol nồng độ cao.

3- Độc tính của một số chất chống oxy hóa

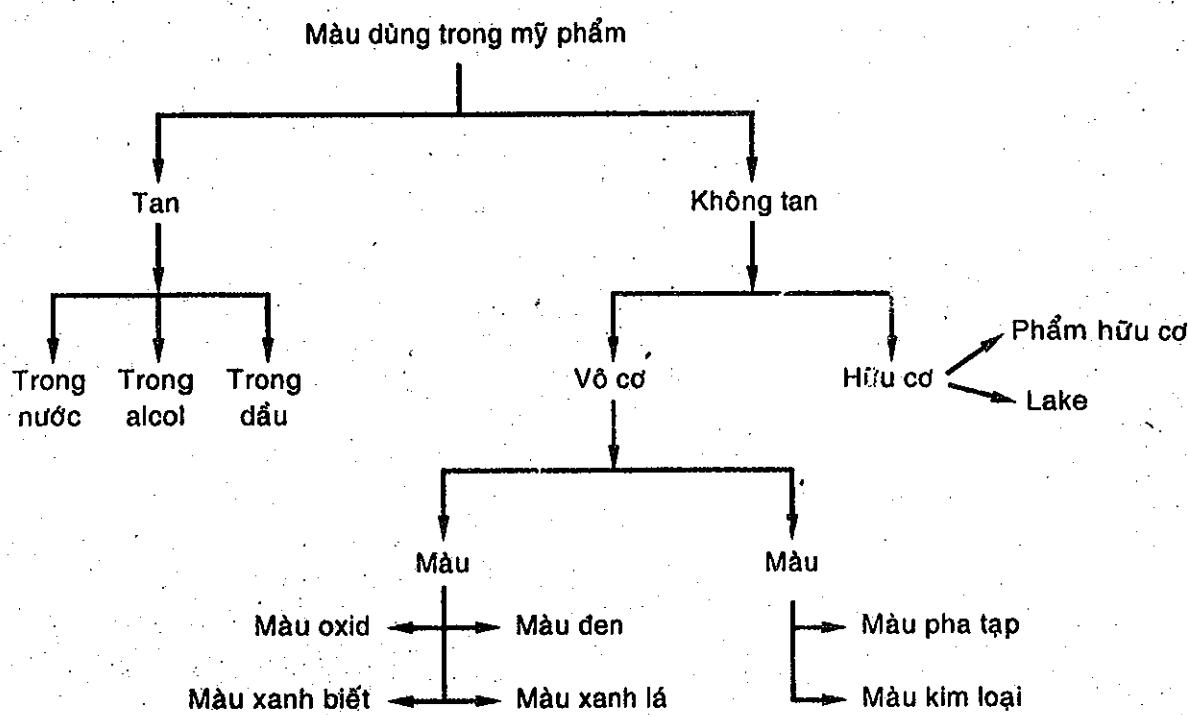
Propyl trihydroxy benzoate mạnh thảng ít độc hơn pyrogallol. Propyl gallate 10% trong propylen glycol không gây dị ứng khi cho tiếp xúc với da người trong vòng 24 giờ, nhưng dung dịch pyrogallol 10% trong popylen glycol gây ngứa trong điều kiện tương tự.

Hydroxyanisole được butyl hóa (BHA): BHA có hai đồng phân chính là 2- và 3-tertbutyl hydroxyanisole, ít khi được sử dụng một mình, do hoạt tính của nó trong phần lớn các hệ kém hơn propyl gallat, nhưng có khả năng tạo hiệp đồng rất tốt với các ester gallat. Công nghiệp thực phẩm và mỹ phẩm thường sử dụng hỗn hợp 20% BHA; 6% propyl gallat; 4% acid citric và 70% propylene glycol. Đối với các sản phẩm dầu động vật và thực vật, có thể sử dụng hỗn hợp BHA ở mức 0,025% để bảo vệ.

Hydroxytoluen được butyl hóa (BHT): BHT là 2,6-di-tertbutyl-4-methyl phenol hay di-tertbutyl-p-cresol (DBPC), nó được sử dụng rộng rãi làm chất chống oxy hóa cho các acid béo và dầu thực vật. BHT có nhiều ưu điểm so với các chất chống oxy hóa phenol khác ở chỗ không có mùi phenol, bền với nhiệt và độc tính thấp, tuy nhiên BHT không có khả năng hiệp đồng với các ester gallat. Trong mỹ phẩm thường có chứa các hợp chất có nối đôi dễ bị oxy hóa, do đó nên sử dụng BHT với nồng độ 0,01 ÷ 0,1% và thêm vào tác nhân chelat hóa thích hợp như acid citric hay EDTA.

11.7 CHẤT MÀU DÙNG TRONG MỸ PHẨM

11.7.1 Phân loại màu



11.7.2 Các loại màu được phép sử dụng

Phẩm màu sử dụng trong mỹ phẩm được chia ra làm ba loại, dựa theo luật sử dụng màu của Mỹ ban hành năm 1938

- F, D và C: màu trong thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm
- D và C: màu trong dược và mỹ phẩm
- Ext D và C: các loại màu khác dùng trong dược và mỹ phẩm.

Một số màu dùng trong mỹ phẩm (có thể xem chi tiết thêm trong Handbook of Cosmetic Science của H. W. Hibbot, New York):

Nhóm F, D và C

Màu	Xanh lá	Vàng	Đỏ	Xanh lơ	Tím
Nº	1,2,3	5,6	2,3,4	1,2	1

Nhóm màu lake tham khảo thêm trong Handbook.

Nhóm D và C

Màu	Xanh lá	Vàng	Đỏ	Cam	Xanh lá
Nº	5,6	7, 10, 11	6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 27, 28, 30, 31, 33, 34, 36, 37	4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 17	4, 6

Nhóm màu lake tham khảo thêm trong Handbook.

Nhóm Ext D và C

- Vàng: Nº 7

Ngoài các màu theo quy định, có thể sử dụng các màu sau nhưng không được vượt quá 6% tính theo khối lượng:

- D&C cam: Nº 4, 5, 17
- D&C đỏ: Nº 5, 9, 10, 11, 12, 13, 19, 33.

Những màu sau được sử dụng trong các sản phẩm chăm sóc răng miệng (sản phẩm chăm sóc răng miệng có các quy định tương tự như dược phẩm), khi sử dụng phải chú ý đến giới hạn khuyến cáo cho phép:

- D&C cam: Nº 4,5
- D&C đỏ: Nº 8, 12, 19, 33, 37.

Lưu ý: Đối với những sản phẩm có sử dụng phẩm màu, phải sử dụng nước đã khử ion và tiệt trùng nhằm hạn chế tối đa sự phân hủy màu gây ra bởi vết kim loại và vi sinh vật.

Chương 12

SỬ DỤNG NƯỚC TRONG CÔNG NGHỆ MỸ PHẨM

Trong tất cả nguyên liệu để sản xuất mỹ phẩm, nước là nguyên liệu được sử dụng nhiều nhất, không có nước, số lượng sản phẩm mỹ phẩm sẽ giảm đáng kể, do giá thành thấp lại chiếm nhiều trong thành phần mỹ phẩm. Trong toàn bộ lượng nước sạch trên hành tinh của chúng ta, chỉ có 0,03% là có thể sử dụng được ngay.

12.1 TÍNH CHẤT VÀ CÔNG DỤNG CỦA NƯỚC TRONG NGÀNH MỸ PHẨM

Nước là một trong những chất cực kỳ hoạt động, hoạt động hơn nhiều so với hầu hết các nguyên liệu sử dụng trong sản phẩm mỹ phẩm, nên mức độ phá hủy của nước cũng lớn: nước ăn mòn kim loại, phân hủy các chất vô cơ và hữu cơ.

Trong sản xuất mỹ phẩm, nước được sử dụng chủ yếu làm dung môi hoặc để pha loãng hơn là một thành phần thiết yếu. Khi kết hợp với các chất khác, nước tạo thành phần quan trọng của dầu gội đầu, sản phẩm tắm rửa, sản phẩm nhũ tương... Do rẻ tiền và dễ kiếm, nước đóng vai trò quan trọng trong sản xuất mỹ phẩm. Tuy nhiên cần quan tâm đến chất lượng nước khi sử dụng.

12.2 THÀNH PHẦN CỦA NƯỚC

Thông thường nước ngầm hoặc nước mặt có chứa các ion vô cơ như: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- và SiO_3^{2-} ... Ngoài ra, nước có thể chứa một lượng nhỏ chất hữu cơ, đặc biệt là các acid humic và acid fulvic (các acid cao phân tử sinh ra do quá trình phân hủy thực vật), amino acid, carbohydrate và protein (từ lá hư), các alkan, alken phân tử lớn (từ sự phát triển của tảo) và một số hợp chất sulfua (từ nước thải sinh hoạt hoặc nhà máy).

Ở các vùng đô thị, nguồn nước mặt và nước ngầm bị ô nhiễm do các hoạt động công nghiệp. Trong nước ô nhiễm có thể có mặt các chất vô cơ như: amoniac, phosphat, borat, crom, kẽm, berili, cadimi, đồng, Co, Ni, Fe, Mn... Chất hữu cơ như: xăng, các hợp chất chlor hóa, chất hoạt động bề mặt alkylbenzen sulfonat natri... Bất kể nguồn nước nào đều có thể chứa vi khuẩn, virus, vi nấm...

Hầu hết nguồn nước đều không thích hợp để sử dụng cho mục đích sinh hoạt. Nước cần trải qua các giai đoạn làm sạch trước khi sử dụng. Vấn đề làm sạch nước không phải là sản xuất nước hoàn toàn tinh khiết, mà chỉ sản xuất nước đạt được tiêu chuẩn, người sử dụng hài lòng khi nhìn, ngửi, uống và không nguy hiểm cho sức khỏe con người. Nước uống cần phải loại hết các chất rắn, lơ lửng, acid humic và các vi sinh vật nhưng vẫn còn chứa đủ muối khoáng và khí hòa tan.

12.3 MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG LÊN CHẤT LƯỢNG NƯỚC TRONG SẢN XUẤT MỸ PHẨM

Nguồn nước chính là nước sinh hoạt cung cấp từ các nhà máy. Tuy nhiên, với những tiêu chuẩn cao cấp ngày nay, để đạt được những sản phẩm ổn định, nước cần phải làm sạch hơn nữa trước khi đưa vào sản xuất.

12.3.1 Ảnh hưởng của các ion vô cơ trong nước

Nước cấp từ nhà máy nước vẫn còn một lượng lớn muối Na, Ca, Mg, K, các kim loại nặng, đặc biệt là Hg, Cd, Zn, Cr, cũng như vết sắt, vết kim loại khác có thể sinh ra từ ống dẫn.

Trong sản xuất các loại sản phẩm nước như nước thơm và nước dùng sau cạo râu (chứa 15 ÷ 40% nước), khi có mặt các ion kim loại như Ca, Mg, Fe, và Al có thể sự hình thành các chất kết tủa, làm mất phẩm chất sản phẩm. Khi sản phẩm có mặt các hợp chất hữu cơ dạng phenolic (chất chống oxy hóa và chất ổn định), các ion kim loại như Fe sẽ phản ứng và tạo thành những chất gây đổi màu cảm nhẩm.

Trong sản xuất các sản phẩm dạng nhũ tương, sự có mặt của các ion vô cơ có điện tích cao như Mg và Zn có thể làm mất cân bằng tĩnh điện của các chất hoạt động bề mặt, từ đó ảnh hưởng đến độ bền nhũ. Cũng như sự hiện diện của các ion này trong pha nước cũng có thể tăng độ nhớt sản phẩm như kem, nước thơm (gội và tắm), xà phòng tắm và một số sản phẩm khác.

12.3.2 Ảnh hưởng của vi sinh vật

Hoạt động của vi sinh vật sẽ làm hỏng sản phẩm mỹ phẩm do sự phát sinh mùi hoặc màu lạ. Rất nhiều vi sinh vật như vi khuẩn, vi nấm ngoài việc làm hỏng sản phẩm còn có thể gây hại đến người tiêu dùng. Vì vậy, tất cả nguyên liệu, dụng cụ, thiết bị... có liên quan đến sản xuất cần phải được tiệt trùng hiệu quả.

Thông thường số lượng vi sinh vật trong nước cấp biến đổi thất thường, do mức độ phát triển của vi sinh vật phụ thuộc vào độ bẩn của nước. Sự nhiễm bẩn của nước phụ thuộc vào cách xếp đặt đường ống, hệ thống lưu trữ, mức độ thường xuyên sử dụng hệ thống phân phối.

12.4 XỬ LÝ, LÀM SẠCH NƯỚC CẤP

12.4.1 Loại ion vô cơ

Có thể sử dụng các phương pháp: trao đổi ion, chưng cất, thẩm thấu ngược...

1- Trao đổi ion

a- Hệ thống trao đổi ion được cấu tạo từ nhựa trao đổi ion cao phân tử. Các loại nhựa trao đổi ion có thể tham gia phản ứng trao đổi với các ion vô cơ trong nước, giải phóng ion trong nhựa. Nhựa cationic để loại cation và nhựa anionic dùng để loại anion.

b- Hoạt động của hệ thống trao đổi ion

- Nguồn nước (A) chứa nhiều loại ion vô cơ khác nhau được cho đi qua cột cationic (I). Ở đây xảy ra quá trình trao đổi, các ion

(+) được thay thế bởi H^+ và chúng được giữ lại vị trí hoạt hóa trên cột, nước ra sau cột A là nước (B). Sau đó nước (B) tiếp tục đi qua cột anionic và tại đây các ion (-) bị giữ lại và thay thế chúng là ion $OH^- \rightarrow$ nước đi ra (C) không còn chứa ion vô cơ.

- Sau một thời gian hoạt động do các vị trí hoạt hóa trên nhựa bị làm đầy bởi những ion, khả năng trao đổi ion không còn, khi đó nhựa cần được tái sinh lại để tiếp tục hoạt động.

- Để tái sinh, tiến hành rửa nhựa bằng acid và bazơ, phản ứng trao đổi xảy ra và cation được thay thế bởi H^+ , anion thay thế bởi OH^- .

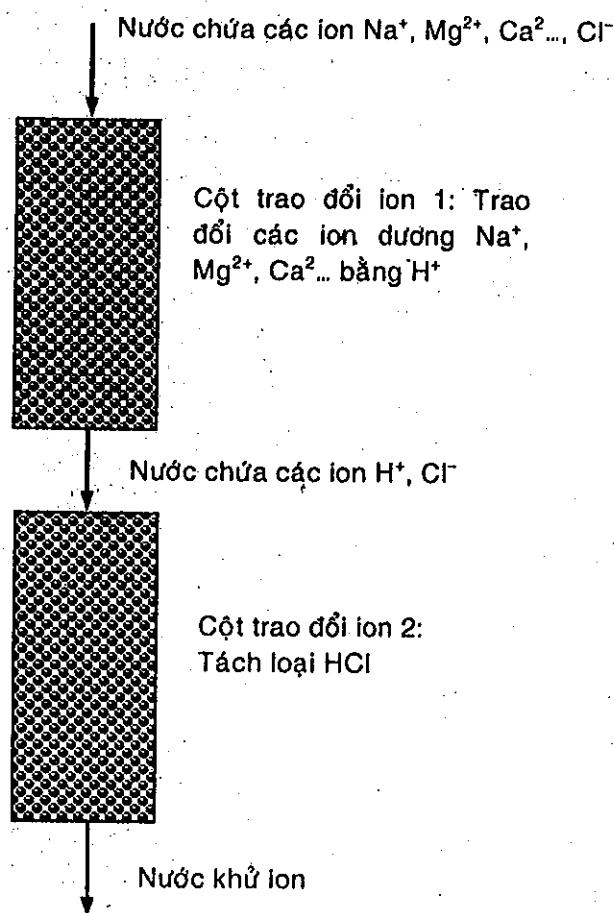
c- Các loại cột trao đổi ion

Theo cách hoạt động sẽ có ba loại, mỗi loại sẽ tạo ra nước có chất lượng khác nhau.

Loại 1: Hai loại nhựa được đặt ở hai cột khác nhau gọi là hệ tầng đôi. Đối với loại này thường có sự trao đổi không ion Na^+ từ cột cationic. Hiện tượng này phụ thuộc vào tỷ lệ giữa ion Na trên tổng cation trong nước. Sau khi qua cột anionic, natri hydroxyl hình thành làm cho nước có pH khoảng 10 (khá cao).

Loại 2: Cả hai loại nhựa được trộn lại và chứa trong một cột duy nhất gọi là hệ tầng hỗn hợp. Loại này khắc phục được nhược điểm của loại 1 là pH sẽ được giảm xuống do có phản ứng trung hòa. Hàm lượng của ion trong nước sau trao đổi có nồng độ thấp hơn 1ppm. Tuy nhiên nước sau trao đổi thường hấp thu CO_2 và hình thành acid yếu H_2CO_3 dẫn đến nước có pH acid.

Loại 3: Kết hợp một cationic mạnh vào một cationic yếu trong loại tầng đôi hoặc tầng hỗn hợp. Hệ thống này thì không thể loại được ion có tính acid yếu như CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} . Nước sau khi xử lý vẫn còn các ion đặc biệt với hàm lượng khá cao, pH của nước khoảng 4. Hệ thống này được dùng để làm sạch nước chứa nhiều vi khuẩn.

**Hình 12.1**

Theo cách tái sinh thì hệ thống trao đổi ion cũng được phân chia thành các loại: tự tái sinh, lớp phim hoặc là loại không tái sinh.

Tự tái sinh: Hệ thống trao đổi ion tự tái sinh thì sự tái sinh sẽ được thực hiện bằng một trong hai cách:

- Thủ công: sử dụng van
- Tự động: nhựa sẽ được tái sinh khi hoạt động tới thời điểm đã định sẵn khi chế tạo hoặc khi chất lượng nước ra đạt đến một giá trị định trước nào đó.

Loại tự động được ứng dụng rộng rãi, và cả hai loại tầng hỗn hợp và tầng đôi đều có thể sử dụng hệ thống này.

- Hệ thống trao đổi ion dạng lớp phim (đối với tầng hỗn hợp): Khi cần phải tái sinh lại thì lớp phim ngoài sẽ được lấy đi và được thay thế bởi nhựa sạch mới. Lớp phim sau khi không còn khả năng trao đổi được đưa trở lại phân xưởng để tái sinh.

Loại này có một số thuận lợi hơn so với hệ thống tự tái sinh: nước đi ra tinh khiết hơn, không mất thời gian ở việc tái sinh nhựa, không cần nhiều về kỹ năng sử dụng, lắp đặt nhanh và dễ. Bất tiện chính là chi phí vận hành khá cao.

Loại không tái sinh: nhựa sau khi không còn khả năng trao đổi thì sẽ không cho tái sinh để hoạt động lại. Loại này có ích ở những nơi mà sự tái sinh nhựa không thực hiện được.

Một loại kỹ thuật trao đổi ion thường được sử dụng trong công nghiệp mỹ phẩm là “trao đổi bazo” hoặc “làm mềm nước”. Trong trường hợp này thì nước cung cấp đi qua cột nhựa cationic dạng Na, do đó ion Ca, Mg trong nước cứng được thay thế bởi ion Na và nước đi qua đã được làm mềm. Hàm lượng ion dương của nước được xử lý bằng phương pháp này còn lại như cũ, chỉ có hàm lượng cation là thay đổi.

2- Phương pháp chưng cất

Phương pháp trao đổi ion có một số nhược điểm: không loại được những chất không phân ly thành ion hoặc không ion trong nước, do đó phương pháp chưng cất được sử dụng để khắc phục nhược điểm trên.

Phương pháp này chủ yếu sử dụng trong công nghiệp dược vì ngành này yêu cầu độ tinh khiết của nước cao, phải được vô trùng hoàn toàn. Công nghiệp mỹ phẩm không sử dụng phương pháp này do giá thành cao. Nếu không tái sinh nhiệt thì chưng cất một kg nước cần năng lượng tối thiểu là $0,8kW$.

3- Phương pháp siêu lọc

Phương pháp siêu lọc đơn giản và nhanh chóng để tách phân tử hòa tan bằng cách bơm nước qua máy lọc có kích thước của lỗ xốp nhỏ hơn kích thước phân tử hòa tan. Tuy nhiên, phương pháp này có năng suất (dưới $10l/ph$) quá thấp để có thể sử dụng nhiều cho sản suất.

4- Phương pháp thẩm thấu ngược

Nguyên tắc của phương pháp thẩm thấu ngược là dùng màng bán thẩm, màng lọc cho các phân tử nước đi qua và giữ lại các hạt có kích thước nhỏ hơn nước. Nước tự do hấp phụ trên bề mặt lọc, ở một áp suất lọc nhất định thì chỉ có nước lọc đi qua được, còn các ion tuy có kích thước nhỏ hơn kích thước lỗ xốp nhưng do có đam mây hydro bao bọc nên sẽ không thẩm qua lớp màng.

Phương pháp này có thể loại được 95% ion vô cơ, 100% vi khuẩn, virut và tỷ lệ khá cao các thành phần hữu cơ khác, phụ thuộc vào khối lượng phân tử của chúng.

Để lọc, người ta dùng nhiều loại màng khác nhau, nhưng phổ biến nhất là màng bằng cellulose acetat là loại màng có cấu trúc không đẳng hướng. Màng cellulose có lớp hoạt tính phía trên có bề dày $1800 \div 2500\text{\AA}$, còn ở dưới là lớp hạt thô ($100 \div 200\mu\text{m}$) đảm bảo độ bền cơ màng lọc, làm việc ổn định ở $1 \div 8\text{ MPa}$ và pH $3 \div 8$.

Màng được tạo thành với cấu trúc thích hợp để làm việc ở áp suất khoảng $400 \div 600\text{ psi}$ ($2,7 \div 4,1\text{ N/mm}^2$). Quá trình này làm việc trong chu trình liên tục. Nước cung cấp đi qua lớp màng (lớp hoạt tính) và sẽ thu được nước tinh khiết ở bên kia lớp màng. Có khoảng 75% nước đi qua, còn lại 25% nước vẫn còn chứa chất ô nhiễm.

Nhược điểm của phương pháp này là màng dễ bị hư dưới sự tấn công của vi khuẩn, nhiệt độ cao và giá trị pH thay đổi trong khoảng hẹp, sau thời gian sử dụng khoảng $5 \div 10$ năm cần thay đổi lớp màng. Lớp màng không đẳng hướng có giá thành cao.

Đây là một phương pháp khá lý tưởng để cung cấp nước sạch cho ngành mỹ phẩm.

12.4.2 Loại vi sinh vật

Nguồn nước cấp chứa khá nhiều vi sinh vật, số lượng vi sinh vật khoảng $10^2 \div 10^3/\text{ml}$. Trong thùng chứa thì số lượng vi khuẩn có thể đạt 10^5 hoặc 10^6 trong 1ml nước. Trong điều kiện trữ nước do dinh dưỡng hạn chế nên chủ yếu chứa các loại vi khuẩn gram (-) mà điển hình là pseudomonas, achromobacter và alcaligenes.

Những loại này phát triển khá nhanh trong các sản phẩm có nền là nước.

Có một vài loại vi sinh vật không bị ảnh hưởng bởi quá trình diệt khuẩn bằng clo hóa, hoặc tồn tại ở dạng bào tử, khi gặp điều kiện thuận lợi chúng sẽ phát triển trở lại.

Quá trình trao đổi ion có thể làm cho mức độ ô nhiễm vi sinh vật cao hơn, lớp phim nước mỏng trên bề mặt cột là nơi lý tưởng cho vi sinh vật phát triển. Ngoài ra, trong các thiết bị sản như bơm, thiết bị đo lường, khớp nối, đường ống, van dụng cụ đều có những vùng động nước tạo điều kiện cho vi sinh vật phát triển. Như vậy trước khi đem tinh chế để loại ion cần phải loại vi khuẩn trong nước.

Một số phương pháp được sử dụng để loại trừ vi sinh vật như: phương pháp xử lý hóa học, xử lý nhiệt, lọc, xử lý bằng tia UV, thẩm thấu ngược. Chúng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau.

1- Phương pháp hóa học

Cột nhựa và hệ thống chưng cất bị ô nhiễm được vô trùng và làm sạch bằng cách dùng dung dịch formol loãng hoặc clo (ở dạng dung dịch hypochlorit) nhưng trước đó nhựa phải được cho tiếp xúc với dung dịch muối để được rửa giải hoàn toàn, nếu không thì formol có thể chuyển thành para formaldehyd (một dạng polyme), và hypochlorit làm thoát khí clo. Phương pháp xử lý thông thường là cho tầng xúc tác tiếp xúc với dung dịch hóa chất 1% qua đêm.

Khi nước đã qua trao đổi ion, cho vào chất khử trùng với nồng độ nhỏ để loại bỏ những vi sinh vật còn sót lại và ngăn ngừa sự lây nhiễm.

Trong sản xuất mỹ phẩm, nước thường được cho thêm clo với hàm lượng $1 \div 4 ppm$ (nếu dùng $5 ppm$ thì chỉ gây mùi nặng, chưa có ảnh hưởng rõ ràng đến sản phẩm mỹ phẩm). Việc kiểm tra nồng độ của clo phải tiến hành thường xuyên và thực hiện tái định lượng khi nồng độ clo giảm xuống mức dưới $1 ppm$.

Một phương pháp ít được sử dụng hơn là xử lý nước với chất bảo quản và có gia nhiệt. Ví dụ, dùng dung dịch paraben 0,4 ÷ 0,5% và đun nóng ở 70°C thì nước hầu như được vô trùng và nước này được dùng cho việc làm sạch thiết bị sản xuất.

2- Phương pháp nhiệt

Nước được gia nhiệt đến 85 ÷ 90 °C trong khoảng 20 phút. Phương pháp này đủ để loại trừ tất cả vi khuẩn thông thường trong nước nhưng không phá hủy được dạng bào tử. Sau đó khoảng 2 giờ để bào tử chuyển thành vi khuẩn, lặp lại quá trình gia nhiệt lần thứ hai để loại hết vi sinh vật, nếu cần thiết có thể thực hiện thêm lần thứ ba.

Có thể dùng một thiết bị liên tục gọi là UHST để loại hết toàn bộ vi khuẩn trong nước: gia nhiệt nước ở trong một lớp phim đến khoảng 120°C, sau đó làm lạnh tức thời.

3- Bức xạ UV

Chiếu tia tử ngoại có bước sóng < 300nm qua nước để tiêu diệt hầu hết vi sinh vật thông thường trong nước như: virus, vi khuẩn và nấm mốc.

Do hiệu ứng quang hóa của tia tử ngoại tác động lên DNA và RNA trong lớp nuclein bảo vệ bên ngoài vi sinh vật nên chúng sẽ bị tiêu diệt khi xuất hiện trong nước. Tia sóng này không thể xâm nhập sâu vào nước, do đó nước phải cho chảy thành lớp mỏng khi tiếp xúc gần với nguồn UV, điều này gây giới hạn trong việc cung cấp. Phương pháp này không có hiệu quả hoàn toàn, một lượng nhỏ vi sinh vật có thể thoát khỏi hệ thống xử lý và sẽ tăng nhanh lên nếu điều kiện cho phép.

4- Phương pháp lọc

Cho nước đi qua thiết bị lọc có kích thước lỗ xốp < 0,2 μm thì hầu hết vi khuẩn đều bị giữ lại. Phương pháp lọc có thể dùng riêng hoặc phối hợp với thiết bị lọc khác.

Bộ lọc màng tuy loại được vi sinh vật gây ô nhiễm trong nước khá hiệu quả nhưng có một số nhược điểm sau:

- Gây cản trở dòng chảy.
 - Chi phí thiết bị và vận hành khá cao.
 - Sự tích lũy của vi sinh vật trong chất trợ lọc làm tăng trở lực và khi đạt đến một giá trị áp suất nhất định thì một vài loại vi sinh vật nào đó có thể phá vỡ màng hoặc làm cho nước ngừng chảy.
 - Một vài vi sinh vật, đặc biệt là nấm mốc có thể phát triển nhanh trong chất tạo màng và sẽ đi qua lớp màng.
 - Thiết bị sử dụng theo một chu trình kín liên tục, trên đường đi qua bơm và màng lọc, nước tuần hoàn có thể bị nóng lên và làm cho sự phát triển vi sinh vật bị giữ lại trên màng tăng lên.
- Cuối cùng cần chú ý rằng, chất sinh nhiệt sẽ bị loại khỏi nước sau quá trình chưng cất, siêu lọc và thẩm thấu ngược.

12.5 HỆ THỐNG CUNG CẤP NƯỚC

Chất lượng của nước sử dụng phụ thuộc vào chất lượng nước cấp, hệ thống, bản chất của vật liệu chế tạo, cách thiết kế và bảo dưỡng hệ thống.

12.5.1 Vật liệu

Vật liệu cũng có thể gây ô nhiễm nguồn nước. Vật liệu không đảm bảo sẽ bị ăn mòn làm nhiễm bẩn nguồn nước.

Vật liệu lý tưởng để chế tạo đường ống cung cấp nước là thép không gỉ. Nhưng do giá thành cao nên chưa được sử dụng phổ biến.

Hiện nay, nhiều hệ thống cung cấp sử dụng đường ống bằng nhựa, đặc biệt là loại ống được chế tạo từ PVC, PP và ABS... Nhược điểm của vật liệu nhựa là không chịu được tác động của nhiệt và có thể giải phóng những cấu tử trong nhựa làm ô nhiễm nước như: chất xúc tác, chất tạo màu, chất hóa dẻo, chất chống oxy hóa, chất bôi trơn, chất chống keo tụ, chất làm giảm tĩnh điện, chất làm tăng sức bền và monome, polyme phân tử nhỏ...

12.5.2 Sơ đồ bố trí của hệ thống cung cấp

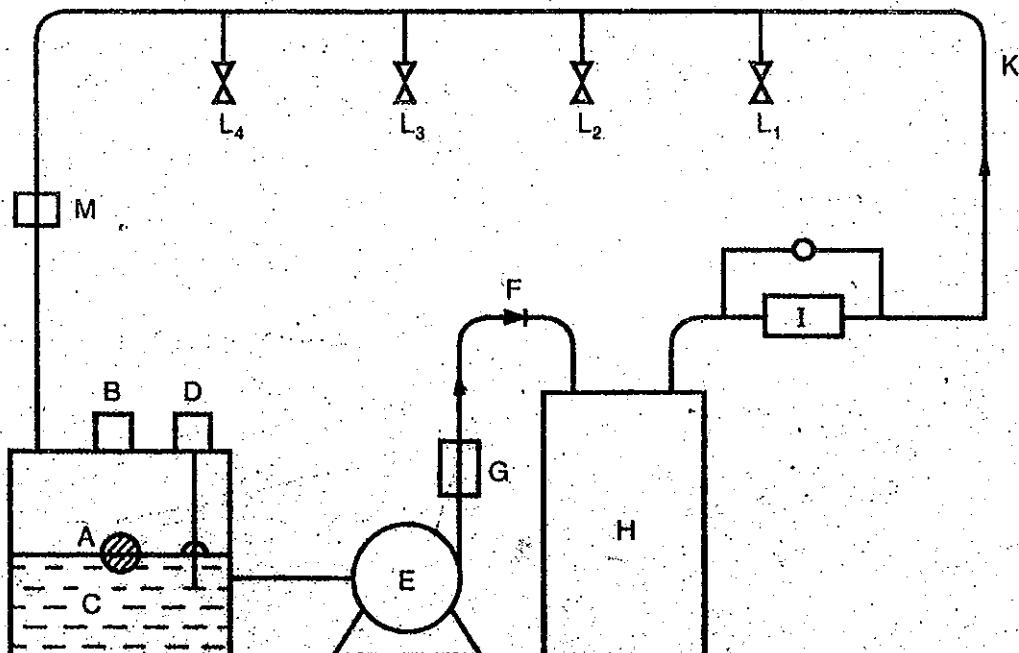
Sự lựa chọn vật liệu chế tạo ống và thiết bị là bước đầu tiên trong quá trình thiết kế hệ thống cung cấp, tiếp theo cần phải thiết kế hệ thống, lựa chọn và bố trí thiết bị, bởi vì một thiết bị dù tốt nhất cũng gây ra hàng loạt vấn đề khi sử dụng nếu không thích hợp với mục đích sử dụng và không liên kết với thiết bị khác trong hệ thống.

Sau đó, người kỹ sư thiết kế cần quyết định các bộ phận cơ bản của sơ đồ, lựa chọn thiết bị lọc chính và phụ, có thể lựa chọn hệ thống phân phối kín hoặc hệ thống có bình trung gian (H.12.2).

1. Sơ đồ hệ thống phân phối kín

Hệ thống phân phối tuần hoàn kín và liên tục, nước được tuần hoàn liên tục trong đường ống, từ bồn chứa đầu qua các thiết bị lọc, đến các điểm sử dụng, sau đó quay trở lại điểm khởi đầu. Nước chuyển động liên tục trong hệ thống nên không có các vùng tĩnh.

Do nước tuần hoàn liên tục, nên nhược điểm chính của hệ thống là có sự trộn lẫn của nước trước khi lọc và nước đã qua xử lý làm hao tổn công xử lý.

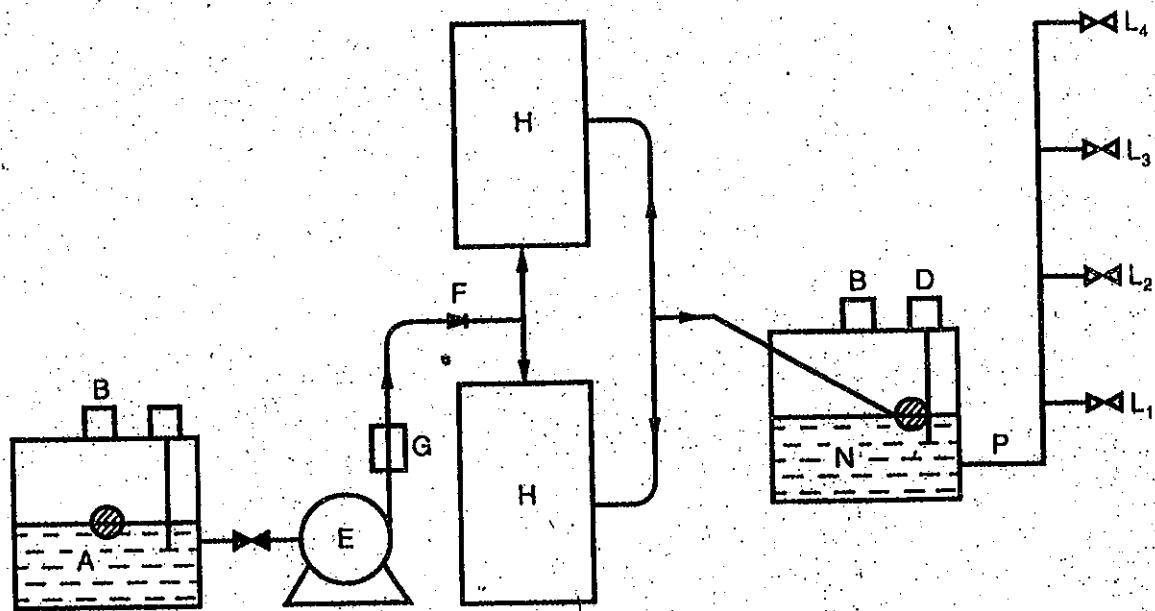


Hình 12.2 Sơ đồ nguyên lý hoạt động của sơ đồ hệ thống phân phối khí

Nước cung cấp A được đưa vào bồn chứa kín (C) có lắp van cầu, có gắn ống thông khí B và van xả D. Bơm E đẩy nước dọc theo van một chiều F qua thiết bị lọc thô trước khi vào thiết bị trao đổi ion (H), sau đó đi vào vào thiết bị khử trùng (I). Nước được bơm đến các điểm sử dụng L₁, L₂, L₃, L₄, sau đó tuần hoàn trở lại đi qua bồn chứa ban đầu.

2. Sơ đồ hệ thống phân phối có bồn trung gian

Hệ thống này ít được sử dụng hơn so với hệ thống phân phối kín. Hệ thống phân phối có bồn trung gian sử dụng một bồn chứa trung gian để chứa nước đã qua xử lý. Hệ thống này tránh được sự trộn lẫn nước ban đầu với nước đã xử lý, giảm hao phí năng lượng. Tuy nhiên do có bồn chứa trung gian, hệ thống tồn tại những khu vực tĩnh, dễ tạo điều kiện cho sự phát triển của vi sinh vật. Hệ thống có bồn chứa hoạt động hiệu quả trong những nhà máy nhỏ.



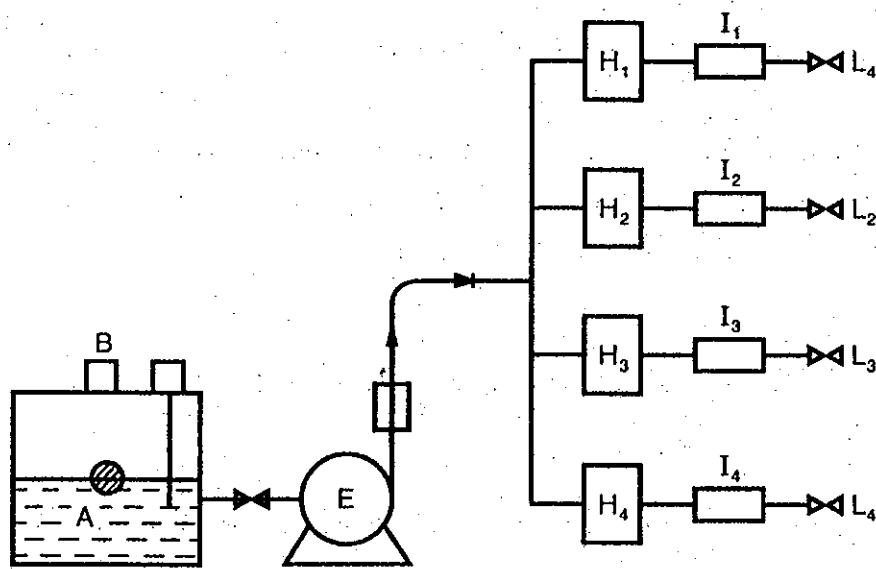
Hình 12.3 Sơ đồ nguyên lý hoạt động của sơ đồ hệ thống phân phối có bồn trung gian

Nước sau khi qua hai hệ thống trao đổi ion sẽ được đưa vào bồn chứa kín N, có bộ lọc vi sinh vật (B) và một thiết bị khử trùng bằng clo, hàm lượng clo trong nước được giữ ở 1ppm. Từ bồn chứa trung gian, nước được bơm đến các điểm sử dụng L₁...L₄.

3. Sơ đồ hệ thống phân phối với hệ thống xử lý song song

Đối với sản xuất lớn và yêu cầu độ tinh khiết cao thì thường dùng hệ thống phân phối theo hình 12.4. Trong hệ thống này, mỗi

đường dẫn nước đều được bố trí các thiết bị xử lý riêng. Giá thành của hệ thống cao nhưng đảm bảo sự an toàn và ít gặp sự cố nhất.



Hình 12.4 Sơ đồ hệ thống phân phối với hệ thống xử lý song song

Trước khi bắt đầu lắp đặt bất cứ một hệ thống cung cấp nào, điều cần thiết là nắm được yêu cầu và đặc điểm kỹ thuật của nhà máy. Khi thiết kế hệ thống, có thể sử dụng riêng hoặc có thể kết hợp các hệ thống với nhau.

12.5.3 Quản lý hệ thống cung cấp nước

Lúc lắp đặt cần giữ tất cả đường ống và những thiết bị phụ tùng ở điều kiện sạch sẽ và tất cả những nắp đậy, thiết bị lọc bụi khác phải phù hợp với cả hệ thống.

Nếu như đặt mua hệ thống thì cần phải giữ thùng chứa sạch sẽ và thay đổi bộ lọc, đèn chiếu UV với tần số thích hợp.

Khi sử dụng, cần kiểm tra độ dẫn điện của nước thường xuyên, và cột nhựa trao đổi ion phải được thay hoặc là tái sinh đúng lúc. Tương tự, cần kiểm tra mức ô nhiễm vi sinh vật ít nhất là một lần trong một tuần. Toàn bộ hệ thống cần được làm sạch bằng phương pháp hóa học khi gặp sự cố đầu tiên.

Tóm lại, nếu hệ thống tinh lọc nước được thiết kế phù hợp và được bảo quản tốt thì sẽ cung cấp đủ nước với chất lượng cao, cho sản xuất ở bất cứ lúc nào.

Chương 13

NHŨ MỸ PHẨM

13.1 ĐỊNH NGHĨA CHUNG

13.1.1 Nhũ tương mỹ phẩm

Nhũ tương: Một hệ hai pha chứa hai chất lỏng không tan lẫn vào nhau, trong đó một pha phân tán trong pha còn lại dưới dạng những hạt cầu có đường kính trong khoảng $0,2 \div 50\mu m$.

Pha là một thành phần riêng biệt, đồng nhất (theo ý nghĩa vật lý), phân biệt với các thành phần khác của hệ thống qua bề mặt phân cách xác định.

Khi nói đến nhũ tương mỹ phẩm, người ta không hạn chế ở những hệ lỏng - lỏng đơn giản mà còn là những hệ phức. Tuy nhiên, đặc trưng chung của các hệ đó là phải có một pha hao nước và một pha hao dầu. Khi pha hao nước (pha phân tán: chất nằm trong) phân tán trong pha hao dầu (pha liên tục chất nằm ngoài external), ta có hệ W/O và ngược lại, ta có hệ O/W. Ngoài ra, hai pha chính trong nhũ cũng có thể ở trạng thái lỏng, rắn hoặc là hệ phân tán rắn. Ví dụ, kem có màu dạng nhũ O/W, trong đó pha nước liên tục chứa những phân tử mang màu phân tán và pha dầu phân tán ở trạng thái bán rắn bao gồm những phân tử sáp tan trong dầu lỏng.

13.1.2 Nhũ phức

Dầu có thể phân tán trong pha nước của nhũ W/O để tạo ra hệ phức O/W/O. Nhà sản xuất không chủ ý tạo ra loại nhũ này, nhưng sự hình thành nhũ phức xảy ra một cách tự nhiên trong một vài sản phẩm mỹ phẩm. Tương tự, ta cũng có hệ phức W/O/W.

13.1.3 Nhũ trong

Phần lớn các loại nhũ được đề cập ở trên đều đục, do ánh sáng bị tán xạ khi gấp các hạt nhũ phân tán. Khi đường kính của những giọt cầu xuống khoảng $0,05\mu m$, tác dụng tán xạ giảm, lúc này mắt không thấy được các hạt phân tán và khi đó nhũ sẽ trong suốt. Nhũ trong còn được gọi là vi nhũ (micro emulsion).

Có hai loại nhũ trong: O/W và W/O. Hệ nhũ trong O/W được ứng dụng trong những sản phẩm vệ sinh cũng như sản phẩm mỹ phẩm cao cấp. Ví dụ, dầu tắm, nước hoa.

13.1.4 Trạng thái keo

Khi hòa tan đường vào nước, các phân tử đường phân tán trong nước ở những dạng phân tử riêng rẽ, trạng thái này gọi là trạng thái hòa tan hoàn toàn. Trong khi đối với các nhũ đục, đường kính hạt phân tán lớn hơn $0,2\mu m$. Trạng thái keo là trạng thái trung gian giữa hai trạng thái: tan hoàn toàn và nhũ đục. Kích thước các hạt keo nằm trong khoảng: $5 \div 0,2\mu m$.

Nhũ trong chính là ví dụ điển hình của trạng thái keo, ngoài ra còn có nhiều hệ keo khác dùng trong mỹ phẩm. Ví dụ:

- Những chất gôm (nhựa, cao su) như carboxy methyl cellulose, natri carraghentate,... được dùng làm chất làm sệt pha hão nước của nhũ tương mỹ phẩm.

- Những chất màu cũng được sử dụng trong sản xuất kem, chúng phân tán tốt tạo ra những hệ keo.

Đối với nhũ có pha liên tục ở trạng thái lỏng, phân thành hai loại: loại ưa dung môi (ưa lỏng) và một loại kỵ lỏng. Ví dụ:

- Những chất gôm khi phân tán trong nước tạo ra hệ keo lỏng gọi là keo ưa nước.

- Những chất màu phân tán trong nước tạo ra hệ keo kỵ lỏng hay còn gọi là keo kỵ nước.

Những dịch phân tán keo gọi là chất keo (*sol*), và khi tạo hệ phân tán rắn trong chất keo ưa nước thì hệ nhũ được gọi là gel. Sự khác biệt giữa keo kỵ lỏng và keo ưa lỏng cũng có liên quan đến quá trình sản xuất mỹ phẩm. Keo kỵ lỏng có độ nhớt và sức căng bề mặt gần với hệ nhũ phân tán trung bình, còn keo ưa lỏng có sức căng bề mặt thấp hơn và độ nhớt thì cao hơn rất nhiều so với hệ phân tán trung bình.

Ngoài ra, khi bổ sung chất điện ly, keo ưa nước cũng có những tính chất rất khác biệt so với keo kỵ nước. Với những lượng nhỏ, chất điện ly có thể làm keo kỵ nước bị lắng tủa nhưng lại không ảnh hưởng đối với những keo ưa nước. Tuy nhiên, với lượng lớn chất điện ly có thể gây ra sự muối tích những keo ưa nước.

13.2 LÝ THUYẾT VỀ NHŨ

Từ những thuyết nghiên cứu về nhũ, người ta có thể triển khai ra nhiều phương pháp sản xuất nhũ mỹ phẩm khác nhau. Do vậy, một lý thuyết nghiên cứu nhũ đầy đủ phải giải thích được sự tạo thành nhũ, sự ổn định và điều kiện để xác định loại nhũ.

13.2.1 Sức căng bề mặt và thuyết hấp phụ

Xét trường hợp phân tán 1ml dầu vào nước, nếu giọt dầu phân tán có đường kính $5\mu m$ thì bề mặt chung giữa dầu và nước sẽ được gia tăng khoảng $12000cm^2$, đồng thời kéo theo sự gia tăng tương đương của năng lượng tự do bề mặt của hệ. Tuy nhiên, do giới hạn của sức căng bề mặt giữa hai pha nên để giảm thiểu năng lượng tự do bề mặt của hệ khoảng $15.000.000.000$ giọt cầu có đường kính $5\mu m$ có khuynh hướng kết hợp lại tạo ra những hạt đơn sau khi những rung động cơ học ngừng. Và bắt cứ sự giảm sức căng bề mặt nào cũng sẽ làm cho sự phân tán dầu trong nước trở nên dễ dàng hơn và cũng làm tăng tính ổn định mặt nhiệt động lực học.

Cuối thế kỷ XIX, sự liên hệ giữa việc hình thành nhũ và sự giảm sức căng bề mặt đã được Quincke nêu rõ trong một nghiên cứu về nhũ O/W với chất ổn định là xà phòng và nhựa gôm. Sau đó, Donnan đã nhận ra sự giảm sức căng bề mặt giữa dầu khoáng và nước xảy ra khi có sự hình thành muối natri của acid béo. Người ta nhận thấy muối natri của những acid béo có 8 C trở lên (natri caprylate trở lên) sẽ làm giảm nhanh sức căng bề mặt, tạo nhũ cũng như ổn định nhũ rất tốt.

Có thể giải thích hiện tượng trên như sau: sự giảm thấp sức căng bề mặt xảy ra khi có sự hấp phụ những xà phòng của acid béo có mạch carbon dài lên bề mặt phân chia pha của dầu và nước, và quá trình hấp phụ này dẫn đến hiện tượng gia tăng sự ổn định của hệ nhũ.

Những yếu tố để xác định loại nhũ được giải thích bởi Brancroft và Tucker: lớp phim được hấp phụ ở bề mặt phân chia pha có thể được xem như một pha riêng biệt, trong đó hiện diện hai bề mặt: một của pha dầu và một của pha nước. Lớp phim phân cách này cũng chịu hai áp lực bề mặt và sẽ có khuynh hướng lõm về phía có sức căng bề mặt cao hơn, điều này giải thích cho hình dáng của các hạt pha phân tán. Ví dụ, nếu sức căng bề mặt của lớp phim phân cách của pha nước cao hơn của lớp phim phân cách của pha dầu thì một hệ nhũ O/W được hình thành.

Ngoài ra có thể giải thích: nếu chất nhũ hóa có ái lực với nước sẽ tạo ra nhũ O/W và ngược lại.

Những thuyết khác cũng được đưa ra để giải thích cho việc xác định loại nhũ. Năm 1917, Harkins đã đưa ra thuyết “định hướng” để giải thích hiện tượng những xà phòng đơn chức tạo ra nhũ O/W và xà phòng đa chức lại tạo ra nhũ W/O. Thuyết mới nhất cho rằng dạng cong của lớp đơn xà phòng bao quanh pha phân tán sẽ được xác định bởi những diện tích tạo bởi đuôi ky nước và háo nước. Nếu đuôi háo nước có vùng diện tích trải rộng hơn đuôi ky nước thì lớp đơn sẽ cong để bao quanh một giọt dầu tạo nhũ O/W và ngược lại. Tuy nhiên, cũng có nhiều ngoại lệ đối với thuyết này.

13.2.2 Thuyết thể tích pha

Thuyết này giải thích cho việc xác định loại nhũ giống như thuyết “định hướng”, cũng dựa vào những nhận định lập thể. Oswal cho rằng, nếu một pha chiếm 25,98% thể tích sẽ thể hiện là pha phân tán; nếu khoảng $25,98 \div 75,02\%$, nó sẽ thể hiện cả hai pha phân tán và liên tục; nếu khoảng trên 75,02%, nó sẽ thể hiện là pha liên tục. Tuy nhiên, hệ nhũ sẽ không lý tưởng nếu những hạt cầu phân tán không bền và không có kích cỡ đồng nhất. Ngoài ra, hệ nhũ còn phụ thuộc vào thể tích pha, loại chất tạo nhũ và phương pháp điều chế. Ví dụ, Salisbury et al đã nghiên cứu hệ sáp - borax dùng trong kem lạnh. Với những điều kiện trong phòng thí nghiệm, họ đã tạo ra hệ O/W với khoảng 45% thể tích là nước và hệ W/O với hàm lượng nước ít hơn 45%. Tuy nhiên, thực tế hệ nhũ W/O dùng trong kem lạnh chứa ít nước hơn, khoảng 20% thể tích.

Vì vậy, dù cho những dữ liệu của Salisbury không được ứng dụng thích hợp cho kem lạnh nhưng nguyên tắc thể tích pha giới hạn vẫn có giá trị đối với việc tạo ra sự đảo nhũ.

13.2.3 Sự hình thành phức phân tử

Những nghiên cứu về sự hình thành phức phân tử bổ sung cho những nghiên cứu trước về sự tác động phân tử qua lại xảy ra trong lớp đơn ở bề mặt phân cách nước và không khí. Việc hình thành những phức phân tử là một yếu tố quan trọng trong việc xác định sự ổn định hệ nhũ O/W nào đó. Sự ổn định của nhũ cũng có liên quan đến loại phân tử ở hai pha.

Những điều kiện cần thiết để tạo ra những nhũ O/W loại này:

- Phức phân tử ổn định tạo ra phải gồm ít nhất hai thành phần, một thành phần tan tốt trong nước và một thành phần tan tốt trong dầu.
- Sức căng bề mặt phải nhỏ, không đáng kể.
- Để đáp ứng hai điều kiện đầu thì phải có một lượng thừa cấu tử tan trong nước dưới lớp phim ở bề mặt phân cách.

- Lớp phim bề mặt phải nằm ở trạng thái lỏng sệt.
- Những giọt dầu phải tích điện.

Những điều kiện này được sử dụng nhiều đối với nhũ tương mỹ phẩm O/W. Riêng đối với nhũ W/O, họ cho rằng:

- Lớp phim bề mặt phải có độ bền đáng kể.
- Lớp phim bề mặt không tích điện.

Để đảo nhũ đối với nhũ O/W ổn định anion: thêm vào những cation đa hóa trị nhằm đáp ứng được những điều kiện trên.

Những điều kiện cần thiết để tạo ra được nhũ O/W lý tưởng như trên có thể áp dụng cho mọi trường hợp, nhưng đối với hệ W/O thì có những trường hợp ngoại lệ. Ví dụ, việc sử dụng những chất nhũ hóa không ion có thể tạo ra những nhũ W/O ổn định hoặc không ổn định với hàm lượng pha phân tán cao, khoảng 80%. Nếu như lớp phim bề mặt của tất cả các hệ W/O đều có độ cứng cao rõ rệt, như điều kiện (1) thì không thể điều chế được một nhũ tương như vậy. Ngoài ra, nếu thêm vào nhũ tương W/O ổn định bằng xà phòng canxi, một chất nhũ hóa hỗ trợ không ion thích hợp như sorbitan sesquioleat thì một sản phẩm mềm hơn được tạo ra có tính bền cơ học cao hơn những hệ nhũ và xà phòng canxi trước đó. Sự gia tăng độ bền này có liên quan đến sự làm mềm lớp phim và xà phòng canxi bởi sự thấm và kết hợp của chất tạo nhũ không ion.

Becher cũng cho rằng, những hạt cầu trong hệ W/O có thể tích điện. Schulman đã đưa ra những điều kiện cần thiết cho việc sản xuất những hệ nhũ cực mịn bền. Từ những nghiên cứu về electron trong phạm vi nhỏ đối với những hệ O/W ổn định bằng xà phòng, Schulman nhận thấy có hai loại đều trong suốt, một loại lỏng, đẳng hướng quang học, gồm những hạt cầu phân tán; loại thứ hai gồm những mixen hình trụ, loại này gồm những chất nhựa rắn có tính nhớt, không đẳng hướng quang học hoặc gồm những chất bán rắn. Họ cho rằng những nhũ cực mịn sẽ dễ dàng được tạo ra khi có mặt một lớp phim không chặt, rối loạn; ngược lại những lớp phim bền sẽ dẫn đến sự hình thành những hệ nhũ bình thường.

Những lớp phim không bền sẽ được tạo ra khi đáp ứng những điều kiện sau:

- Dùng những xà phòng gồm những cation lớn để kết hợp với những dãy acid béo phân nhánh.
- Có sự thấm của một loại chất (thuộc pha dầu) có hình dạng phân tử không đối xứng vào lớp xà phòng.
- Sự thấm của một hydrocarbon không phân cực thuộc pha dầu làm cho sự kết hợp phân tử xảy ra.

Ví dụ, muối xà phòng 2-amino-2-metyl propanol-1-oleat đã bổ sung những điều kiện cho sự bất đối xứng (đáp ứng điều kiện (2)).

Bảng 13.1 tổng kết một vài dữ kiện cơ sở cho nhận định trên:

Bảng 13.1 Thành phần chất tạo nhũ và loại nhũ

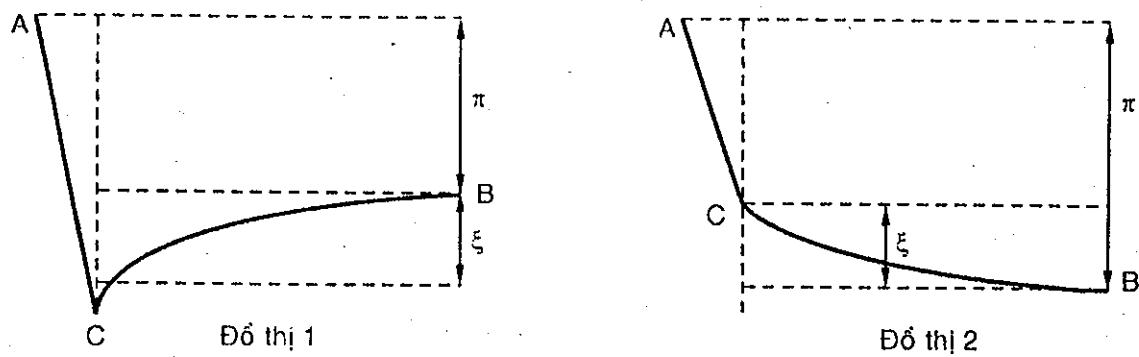
Pha dầu	Rượu	Xà phòng	Xà phòng acid	pH	Nhũ trong
n-C ₇ -C ₁₈ hydrocarbon	Cetyl, stearate hoặc cholesterol	AMP oleate		>10,5	Tốt
n-C ₁₀ -C ₁₂ Kerosene	Oleyl	AMP oleate		>10,5	Không
n-C ₁₈ -C ₃₀ , sáp paraffin	C ₃₂ (myricyl)	AMP oleate		>10,5	Không
Sáp paraffin tinh thể mjn C ₁₈ -C ₃₀ -C ₈₀	Sáp	AMP oleate		>10,5	Tốt
n-C ₁₀ -C ₁₂ Kerosene			AMP oleate	8,8	Tốt
Benzen			AMP oleate	8,8	Không
Kerosene		AMP oleate		>10,5	Không
Benzen		AMP oleate		>10,5	Tốt
Benzen				>10,5	Không
Benzen	p-metyl-cyclohexanol			>10,5	Tốt
Benzen	Cetyl hoặc cholesterol	AMP oleate		>10,5	Không

Trong khi hydrocarbon mạch thẳng C₇-C₁₈ có thể thấm vào cetyl alcol-AMP oleat thì benzen lại không thể do tính không gian của nó. Tuy nhiên, khả năng thấm ướt và kết hợp của benzen với p-metyl-cyclohexanol với natri oleat lại có thể tiến hành được. Tương tự như vậy, dễ hiểu rằng việc kết hợp giữa hydrocarbon C₁₈-C₃₀ với một dãy alcol béo rất dài (như myricyl) lại rất dễ thực hiện.

Nghiên cứu này có giá trị thực tiễn để điều chế những nhu tương mỹ phẩm cực mịn như nước hoa...

13.2.4 Sự tích điện ở bề mặt

Những điện tích ở bề mặt biên giới dầu - nước được xem là một yếu tố quan trọng trong việc ổn định nhu O/W, tương tự như những hệ phân tán khác. Vào năm 1897, Helmholtz cho rằng: tồn tại một lớp điện tích kép trên bề mặt của một loại keo ưa dung môi. Ông cho rằng, nếu các ion mang cùng một loại điện tích tiếp giáp với bề mặt của hạt keo, thì những ion mang điện tích trái dấu sẽ sắp xếp thành một lớp song song với lớp điện tích kia và tạo ra một lớp điện tích kép. Quan điểm này được Gouy và Steru bổ sung: lớp điện tích gồm hai phần, một phần cố định so với bề mặt, một phần xác định bề dày, độ đậm đặc của lớp. Trong lớp điện tích kép, có một sự thay đổi đột ngột về điện thế (theo Helmholtz), và phần thứ hai di động (theo Gouy) - khuếch tán. Có hai khả năng xảy ra:

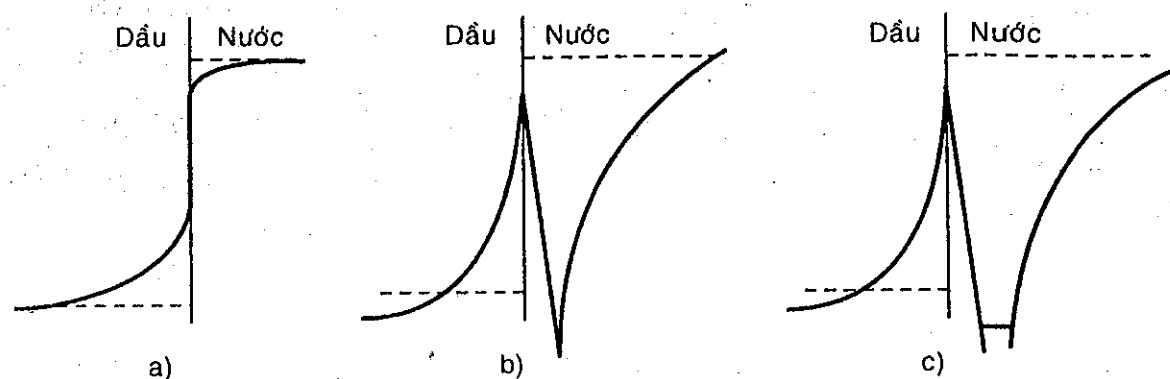


π - điện thế nerst; ξ - điện thế zeta.

π - nhiệt động hoặc điện thế nerst hiện diện giữa bề mặt và chất lỏng. Điện thế điện động ξ , hay còn gọi là điện thế zeta là điện thế tồn tại giữa phần cố định (AC) và phần thay đổi (BC) của lớp điện tích kép.

Những khái niệm này áp dụng cho bề mặt phân cách lỏng - rắn, được bổ sung cho những giọt nhu. Verney cho rằng, những khác biệt quan trọng giữa bề mặt phân lỏng - rắn và bề mặt phân cách lỏng - lỏng chỉ có thể là lớp điện tích kép trên cả hai phía của bề mặt phân cách nhu.

Sự phân tán điện tích trên cả hai phía của bề mặt phân cách được miêu tả bởi Tempel:



- a) Khi không có chất hoạt động bề mặt
- b) Khi có chất hoạt động bề mặt
- c) Khi có chất hoạt động bề mặt và chất điện ly với nồng độ cao

Khi không có mặt những chất hoạt động bề mặt (a), điện thế zeta nhỏ và hệ có khuynh hướng kết bông. Khi hiện diện những chất hoạt động bề mặt (b), điện thế zeta tăng rõ rệt, tạo thuận lợi cho việc hình thành một hệ bền, không bị kết bông. Việc thêm vào những chất điện ly với sự hiện diện của các chất hoạt động bề mặt lại làm giảm điện thế zeta và cũng làm giảm bề dày của lớp điện tích kép và do đó hệ có khuynh hướng chuyển sang trạng thái không ổn định.

Nói tóm lại, sự tích điện của những thành phần không phân tán gia tăng là do ba phương pháp cơ học khác nhau, đó là sự ion hóa, sự hấp phụ và sự tương tác ma sát. Xét trường hợp nhũ O/W được ổn định bằng những tác nhân nhũ ion, sự tích điện sẽ xảy ra dễ dàng bởi vì sự ion hóa của những chất tạo nhũ ở bề mặt phân chia pha. Vì vậy, những giọt dầu phân tán trong một hệ nhũ ổn định anion sẽ có bề mặt tích điện âm, và đối với hệ nhũ ổn định cation sẽ cho những giọt dầu phân tán tích điện dương. Với những hệ O/W ổn định không ion, sự tích điện xảy ra là do sự hấp phụ cho những giọt dầu phân tán tích điện âm. Nếu những giọt nước phân tán trong hệ W/O tích điện thì có thể những điện tích đó là do một vài sự ma sát do cơ học gây ra. Những giọt nước sẽ tích điện âm nếu hằng số điện môi của dầu thấp hơn nhiều so với nước.

13.3 TÍNH CHẤT CỦA NHŨ

Tính chất của nhũ được quyết định bởi thành phần và cách điều chế. Những nhân tố quan trọng nhất quyết định tính chất vật lý của nhũ, là mối quan hệ về lượng giữa pha phân tán và pha liên tục hay tỷ lệ thể tích pha, bản chất của cả hai pha và bản chất của chất tạo nhũ.

13.3.1 Tỷ lệ thể tích pha

Mỗi quan hệ về lượng giữa hai pha có thể biểu thị qua nhiều hình thái. Thực tế, nhũ tương được hiểu là một hệ có pha liên tục chiếm phần trăm thể tích cao. Việc biểu thị giới hạn phần trăm thể tích như vậy cho một khái niệm chưa đúng đắn về nhũ tương. Ngoài ra, pha phân tán cũng có thể được biểu thị như một phần của nhũ. Ví dụ, một hệ chứa 54% thể tích pha phân tán sẽ có tỷ lệ thể tích pha $\Phi = 0,54$.

Riêng đối với nhũ mỹ phẩm, hàm lượng pha phân tán có thể trong khoảng 5 - 60% trọng lượng. Mặc dù vậy, vẫn có thể đạt đến 80% trọng lượng pha phân tán, đặc biệt với hệ nhũ có pha liên tục là dầu.

13.3.2 Bản chất vật lý của các pha

Điều này rất quan trọng. Pha dầu có thể ở trạng thái lỏng - rắn có điểm nóng chảy từ 60°C trở lên. Tương tự, pha háo nước có thể là nước - keo rắn, thêm vào đó một trong hai pha hoặc cả hai pha có thể chứa những hạt rắn phân tán.

Về bản chất, sự chất chứa và phân tán những hạt rắn có thể bổ sung một số tính chất một cách rõ rệt cho bất kỳ một hệ nhũ cơ bản nào được nói ở trên.

13.3.3 Bản chất của chất tạo nhũ

Nếu nói đến một hệ nhũ chứa ba pha chính (liên tục, phân tán và pha phân cách) thì chất tạo nhũ hay bất cứ một hợp chất hoạt động bề mặt mạnh nào cũng có một vai trò rất quan trọng. Ví

dụ, trong hệ nhũ W/O chứa 40% trọng lượng dầu và 1% chất nhũ hóa, tính chất chảy của nhũ phụ thuộc vào độ nhớt của pha liên tục "O", sự phân bố những giọt nhỏ và bản chất của lớp film phân cách. Khi đưa hương vào nhũ, việc thêm vào 0,5% hương sẽ không làm thay đổi đáng kể độ nhớt của hệ, nhưng khi dùng hương với hàm lượng cao (trên 1,25%) thì phải lưu ý đến khả năng biến đổi độ nhớt của hệ.

Tuy nhiên nếu hương chứa những thành phần hoạt động bề mặt, nó sẽ tác động lớn đến kích cỡ các thành phần và bản chất của lớp film phân cách. Tương tự, tính bền và tính chất, công dụng có thể bị tác động bởi những câu từ trong hệ.

1- Dạng nhũ là một tính chất quan trọng của nhũ tương. Loại nhũ được xác định thông qua chất tạo nhũ, ngoài ra tỷ lệ pha và phương pháp điều chế cũng là những nhân tố quan trọng tiếp theo.

Có vài cách xác định loại nhũ:

- Cho một phần nhỏ nhũ vào trong dầu và nước, nếu nhũ hòa tan hoàn toàn vào môi trường nào thì pha liên tục là thành phần đó.

- Rắc bột thuốc nhuộm tan được trong dầu và thuốc nhuộm tan được trong nước lên bề mặt nhũ. Nếu loại thuốc nhuộm nào tan thì pha liên tục của nhũ có tính chất của thuốc nhuộm đó.

- Đo độ dẫn điện bằng một máy kiểm tra nhũ. Nếu neon không sáng thì đó là nhũ W/O. Nếu neon sáng rõ, ổn định đó là nhũ O/W; nếu neon chớp tắt liên hồi, đó là nhũ W/O không ổn định hay nhũ phức.

2- Sự phân bố kích thước tiểu phân: Trong nhũ bình thường, kích thước hạt phân tán không đồng nhất, có thể biến đổi trên một dãy rộng. Quá trình đồng nhất làm giảm sự phân bố những kích cỡ thành phần và tạo ra một sản phẩm ổn định hơn, đặc hơn và đục hơn. Sự phân bố kích thước thành phần phụ thuộc vào điều kiện sản xuất, mặc dù vậy, yếu tố chính vẫn là loại chất tạo nhũ. Hiện nay để đo kích thước pha phân tán, người ta dùng kính hiển

vi, ngoài ra còn dùng phương pháp đo tỷ lệ đóng cặn và sự phân tán ánh sáng.

3- Sự ổn định nhũ: Trong mỹ phẩm, khái niệm ổn định được hiểu là sự ổn định trong suốt quá trình lưu trữ và sự ổn định khi sử dụng. Ví dụ, dầu gội dầu phải đảm bảo sự ổn định và hoạt tính trong chai trong suốt thời gian lưu trữ (có thể kéo dài vài năm) và sử dụng.

Đảm bảo được điều kiện ổn định như ví dụ trên có lẽ không dễ dàng. Tính chất này có liên quan nhiều đến quá trình hình thành kem mỹ phẩm. Có bốn hiện tượng xảy ra đối với hệ không bền: sự nổi kem, kết bông, dính lại và sự đảo pha.

a- Hiện tượng nổi kem thường xảy ra đối với nhũ đục, nhũ không đồng nhất, chúng dễ dàng phân tách thành một lớp nhiều dầu ở trên và để lại một lớp ít dầu ở phía dưới. Những giọt dầu có tỷ trọng thấp nhất nằm lơ lửng trong pha liên tục. Trong nhũ W/O, nếu pha phân tán có khuynh hướng lắng xuống thùng chứa, ta sẽ gặp hiện tượng nổi kem ngược.

Sự thay đổi này có tính thuận nghịch, và nhũ cũ có thể tái tạo bằng cách lắc. Nếu sau khi lắc nhũ cũ không được tái tạo, nghĩa là lúc đó đã xảy ra hiện tượng kết bông hoặc kết dính.

Những yếu tố tác động lên tỷ lệ nổi kem được trình bày trong thuyết Stoke, có liên quan đến tỷ lệ lắng của các hạt cầu đơn trong một chất lỏng. Mặc dù thuyết này được áp dụng đối với hệ lý tưởng nhưng trong trường hợp nhũ tương, cũng có thể áp dụng được.

Thuyết Stoke cho rằng:

$$v = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\eta}$$

trong đó: v - tỷ lệ đóng cặn; r - bán kính hạt cầu.

g - gia tốc trọng lượng; d_1 - tỷ trọng của hạt cầu

d_2 - tỷ trọng của lỏng; η - độ nhớt của dung dịch.

Đối với nhũ mỹ phẩm, việc thay đổi tỷ trọng của hai pha trong một giới hạn nào đó để làm giảm ($d_1 - d_2$) là rất hạn chế. Do đó để ngăn ngừa hiện tượng nổi kem, người ta làm tăng độ nhớt của pha liên tục và làm giảm kích cỡ thành phần của pha phân tán. Đây là phương pháp được áp dụng thường xuyên để làm giảm sự nổi kem của nhũ đục.

b- Hiện tượng kết bông là hiện tượng dẫn đến sự phá vỡ không thuận nghịch nhũ tương. Trong một hệ kem bình thường, những giọt phân tán sẽ tập trung lại nhưng không liên kết với nhau. Còn trong một hệ nhũ bị kết bông, một số hạt phân tán sẽ tập hợp lại với nhau nhưng vẫn giữ được hình dạng riêng của chúng như những thành phần riêng biệt. Việc tạo ra những tập hợp như vậy sẽ tự động thúc đẩy nhanh hơn tỷ lệ nổi kem và làm tăng kích thước thành phần.

Trong nhũ O/W, sự kết bông là biểu hiện của hiện tượng tích điện không đối xứng trên bề mặt. Sự tương tác mạnh giữa những hạt cầu không đủ lớn để ngăn chặn sự tiến lại gần nhau cũng như sự kết hợp của chúng. Ngoài ra, sự tích điện bề mặt có thể đủ lớn nhưng lại không ổn định. Ví dụ, hệ O/W ổn định bằng Na lauryl sulfat sẽ có khuynh hướng kết bông và bị phá vỡ hoàn toàn. Tuy nhiên, điều này không phải do sự tích điện không cân xứng trên bề mặt. Khi hai hạt phân tán của cùng một hệ tiến lại gần nhau, những điện tích âm sẽ đẩy chúng ra, cùng lúc đó chúng có khuynh hướng dịch chuyển trên quỹ đạo tròn và tiến ra xa khỏi điểm tiếp xúc, do đó chúng để lại điểm đã bị trung hòa điện. Nếu những phân tử Na lauryl sulfat trong lớp đơn đặt ở những vị trí thích hợp dưới tác dụng của cetyl, alcol, cholesterol... thì sự dịch chuyển của điện tích bề mặt sẽ không xảy ra và hạn chế sự lên bông.

c- Sự kết dính xảy ra sau sự lên bông, khi mà mỗi tập hợp kết hợp lại thành một hạt đơn lớn. Sau quá trình kết bông, tiếp theo hiện tượng kết dính xảy ra và có thể lặp đi lặp lại nhiều lần

cho đến khi sự phân tách pha xảy ra hoàn chỉnh trong một vài trường hợp, nó có thể dừng lại khi kích thước thành phần đạt một giá trị ổn định, khi đó ta gọi là hiện tượng kết dính giới hạn. Điều này có thể xảy ra khi thiếu chất tạo nhũ và trở nên đối xứng khi diện tích bề mặt bị giảm trong suốt quá trình kết dính.

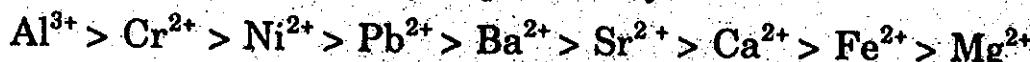
Khi hai hiện tượng kết bông và kết dính xảy ra liên tiếp nhau thì tỷ lệ toàn bộ nhũ bị phá sẽ phụ thuộc vào những tác nhân tác kích lên giai đoạn chậm nhất. Với những nhũ loãng, tác nhân ảnh hưởng lên sự lén bông là "tỷ lệ xác định". Vì vậy độ nhớt pha liên tục pha phân tán trở nên quan trọng khi chúng ảnh hưởng lên thành phần hạt phân tán tiến lại gần nhau. Khi chúng tiến lại đủ gần, sự tích điện bề mặt của chúng sẽ trở thành "tỷ lệ điều khiển". Trong nhũ đặc, những yếu tố ảnh hưởng lên sự lén bông không quan trọng bằng những yếu tố ảnh hưởng lên sự kết dính như là sự cố kết của lớp film bề mặt.

d- Sự đảo pha xảy ra do nhũ không bền và dẫn đến kết quả thay đổi loại nhũ. Ví dụ, nhũ O/W chuyển thành nhũ W/O.

Thường trong quá trình lưu trữ không xảy ra hiện tượng đảo pha, nhưng có vài loại nhũ có sự đảo pha khi thoa lên da.

Sự đảo nhũ thường xảy ra trong khi sản xuất, khi thêm pha liên tục vào pha phân tán. Vấn đề cơ học liên quan đến sự đảo pha cũng rất được quan tâm.

Thuyết của Schulman và Cockbain giải thích sự đảo pha của một vài loại nhũ O/W được ổn định bởi chất HDBM anion như sau: sự đảo pha xảy ra là do sự thêm vào những chất điện ly hai hóa trị. Batnagar lại cho rằng: nhũ O/W ổn định bằng xà phòng ít bị đảo pha hơn khi thêm vào chất điện ly hóa trị III. Khả năng hoạt động của các cation được sắp xếp theo dãy sau:



Parsons và Wilson đã nghiên cứu sự đảo pha của nhũ O/W được ổn định bởi natri oleate sẽ xảy ra khi thêm vào những chất điện ly. Họ quan sát ảnh hưởng của muối natri khi thêm vào sản

phẩm dầu gội nam trong quá trình sản xuất và nhận định rằng, sự đảo pha xảy ra khi nồng độ khối lượng phân tử của muối Na tăng.

Ngoài ra, những thay đổi về thể tích pha có thể dẫn đến sự đảo pha. Ví dụ, hệ ong sáp - borax rất dễ bị thay đổi thể tích pha. Nhiệt độ cũng có thể tác động lên thể tích pha tới hạn mà ở đó sự đảo pha bắt đầu xảy ra. Hệ O/W bền ở nhiệt độ cao, sự đảo pha xảy ra ở nhiệt độ thấp. Nói chung, ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự đảo pha có thể liên quan đến độ tan tương đương của chất tạo nhũ vào hai pha chính.

13.4 TÍNH CHẤT BIẾN DẠNG VÀ CHẢY CỦA NHŨ

Hệ số độ nhớt η của một chất lỏng được định nghĩa là yếu tố tạo ra sự khác biệt về vận tốc giữa hai lớp chất khác biệt nhau. Nếu cường độ lực S gây ra vận tốc tương đối giữa hai lớp chất cách nhau dx có giá trị là $du \text{ cm/s}$ thì gradient vận tốc tỷ lệ với lực s :

$$S = \eta_0 \frac{du}{dx}$$

Chất lỏng thỏa điều kiện trên được gọi là chất lỏng Newton hay chất lỏng lý tưởng. Tuy nhiên, hầu hết các nhũ không phải là một chất lỏng đơn giản.

13.4.1 Những yếu tố ảnh hưởng đến tính chảy của nhũ

Các yếu tố quan trọng tác động đến tính chảy của nhũ:

- Độ nhớt của pha liên tục
- Độ nhớt của pha phân tán
- Nồng độ thể tích của pha phân tán
- Sự phân bố kích cỡ thành phần phân tán
- Bản chất của chất tạo nhũ
- Tác động độ nhớt điện.

Sự tác động của các yếu tố này khá quan trọng. Trong một vài sản phẩm, yếu tố độ nhớt của pha liên tục cũng có thể ảnh hưởng độc lập đến độ nhớt của sản phẩm, còn hầu hết các sản

phẩm khác, độ nhớt của nó tác động đồng thời bởi nhiều yếu tố khác liên quan đến thành phần và cách điều chế.

1- Độ nhớt của pha liên tục là yếu tố quan trọng nhất vì độ nhớt của nhũ η tỷ lệ thuận với độ nhớt η_0 của pha liên tục, còn các yếu tố khác như sự phân tán kích thước thành phần và tỷ lệ thể tích pha có ảnh hưởng lớn đến η khi η_0 thấp nhưng ít ảnh hưởng khi η_0 cao.

2- Độ nhớt của pha phân tán: Theo lý thuyết, yếu tố này không quan trọng nếu những hạt phân tán là những hạt cầu cứng. Tuy nhiên, nếu những hạt phân tán là những hạt lỏng có thể thay đổi hình dạng thì độ nhớt pha phân tán η có thể ảnh hưởng đến độ nhớt của nhũ tương. Riêng đối với nhũ tương mỹ phẩm, điều này không ảnh hưởng lớn.

3- Nồng độ của pha phân tán: Nhiều công thức đã được đưa ra để xác định nồng độ pha phân tán, hầu hết đi từ công thức Einstein, thể hiện mối quan hệ giữa độ nhớt của nhũ η với độ nhớt của pha liên tục η_0 , và tỷ lệ thể tích pha Φ của nhũ:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\Phi)$$

Công thức này chỉ được áp dụng đối với những nhũ loãng, mà Φ không thể vượt quá 0,02.

Hatschek đề nghị công thức sau cho những nhũ có $\Phi > 0,5$

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1}{1 - \Phi^{1/3}} \right)$$

Sau này được bổ sung thêm h

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{1}{1 - h\Phi^{1/3}} \right)$$

h gọi là thông số thể tích, bằng khoảng 1,3 cho hệ o/w.

Theo những công thức này, độ nhớt tăng theo sự tăng nồng độ của pha phân tán, ban đầu tăng chậm, sau đó tăng nhanh đến một giá trị cực đại sau khi sự đảo pha xảy ra. Sự phân bố kích thước thành phần và bản chất của lớp film phân cách là những vấn đề đang được nghiên cứu.

4- Sự phân tán kích thước thành phần phân tán

Sự đồng nhũ cấu tạo ra một sự thay đổi về phân bố kích cỡ hạt phân tán. Khi đường kính trung bình giảm, diện tích bề mặt tăng; và phản ứng bề mặt chung của các hạt cầu làm gia tăng một số thông số, nhưng làm giảm bớt áp lực.

Khi các hạt cầu đồng nhất về đường kính, mối liên quan giữa độ nhớt của nhũ và nồng độ thể tích trở nên rõ ràng hơn, nhưng hiện tượng này lại cần trở quá trình đồng nhất kích cỡ các hạt cầu. Vì vậy về thực nghiệm, quá trình làm đồng nhất kích thước thành phần là một phương pháp có giá trị để sản xuất ra những mẻ nhũ có độ nhớt tiêu chuẩn.

Roscoe đưa ra hai công thức biểu diễn mối quan hệ giữa độ nhớt và thể tích pha, sự phân phối kích thước thành phần như sau:

- Đối với sự phân bố kích thước rộng

$$\eta = \eta_0 (1 - \Phi)^{-2,5}$$

- Đối với sự phân bố hẹp

$$\eta = \eta_0 (1 - 1,35\Phi)^{-2,5}$$

Độ nhớt của hệ phân tán hẹp cao hơn độ nhớt của hệ phân tán rộng, sự sai khác về độ nhớt giữa hai hệ gia tăng theo sự gia tăng giá trị Φ .

Sự phân phối kích thước thành phần của những cầu tử rắn, kể cả những cầu tử rắn trong nhũ mỹ phẩm cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến độ nhớt. Ví dụ, sự đồng nhất kem o/w mang màu vừa phân phối lại kích thước thành phần của pha phân tán, vừa bổ sung những phân tử phân tán mang màu, cả hai yếu tố này đều ảnh hưởng đến độ nhớt.

Tương tự như vậy, đối với một kem W/O chứa sáp, quá trình đồng nhất hóa cũng làm giảm sự tập hợp của những tinh thể và do đó tăng độ nhớt của pha liên tục.

Tóm lại, trong thực nghiệm, ảnh hưởng thực của quá trình làm đồng nhất hóa kích cỡ pha phân tán lên nhũ tương mỹ phẩm có thể là tổng hợp của những tác động thành phần, đó có thể là sự tổng hợp những tác động bổ sung cũng như đối kháng.

5- Bản chất của chất tạo nhũ

Bản chất và hàm lượng của chất tạo nhũ đều có ảnh hưởng đến tính chảy của hệ nhũ những ảnh hưởng lên tính bền của nhũ. Ví dụ, nhũ nước trong dầu khoáng chứa 60% trọng lượng là nước, được ổn định bằng xà phòng canxi, thường là kem đặc. Nếu nhũ nước/dầu khoáng trên được ổn định bằng sorbitan sesquioleate thì nhũ sẽ mềm hơn.

Sự khác biệt này không chỉ do những khác nhau về sự phân tán kích thước thành phần mà còn do bản chất của lớp film phân cách. Xà phòng canxi tạo một lớp film cứng, trong khi lớp film do sorbitan sesquioleate tạo ra khi được cho vào nhũ đã được ổn định bằng xà phòng canxi sẽ tạo ra một nhũ mềm hơn và bền hơn hệ nhũ ổn định bằng xà phòng đơn giản. Tác động này có thể được giải thích dựa trên những khác biệt về bản chất của lớp film, lớp film xà phòng sorbitan sesquioleate Ca dễ bị phá vỡ hơn lớp film xà phòng canxi cứng.

Tương tự, độ nhớt của nhũ o/w ổn định bằng xà phòng được gia tăng khi thêm vào đó những chất tạo nhũ như: cetyl alcol, glyceryl monostearat...

Như những trường hợp trên, những thay đổi về bản chất của lớp film phân cách là do những ảnh hưởng lên độ nhớt cũng như tính bền.

6- Ảnh hưởng của diện tích lên độ nhớt

Sự hiện diện lớp điện tích kép trên bề mặt của hạt phân tán gây ra một sự gia tăng thể tích rõ rệt của các hạt. Vander Walls cho rằng bất kể kích thước hạt phân tán là bao nhiêu, bán kính hiệu dụng của hạt cầu tăng khoảng $0,003 \div 0,0035 \mu\text{m}$. Vì vậy người ta đoán rằng, những tác động electroviscous sẽ lớn hơn đối với những huyền phù mịn.

13.4.2 Tính chiết quang

Hiện tượng đục ở một số nhũ có liên quan đến chỉ số khúc xạ hai pha. Nếu hai pha có chỉ số khúc xạ như nhau nhưng năng lượng phân tán quang học khác nhau thì nhũ trong suốt được hình thành. Tuy nhiên, điều này không xảy ra trong nhũ mỹ phẩm, hệ trong suốt được tạo ra bất chấp điều kiện về chỉ số khúc xạ, mà nó chỉ phụ thuộc vào kích thước hạt phân tán (giảm xuống khoảng $0,05\mu m$).

Đối với nhũ thường, biểu hiện bên ngoài (màu sắc, trong hay đục) và những thay đổi về kích cỡ hạt có liên quan.

Bảng 13.2 Kích cỡ hạt phân tán và màu nhũ

D (μm)	Màu
> 0,05	Trong
0,05 ÷ 0,1	Xám, trong mờ
0,1 ÷ 1	Trắng xanh
1 ÷ 50	Trắng sữa, đục gia tăng theo sự tăng của d

Độ đục của nhũ phụ thuộc vào pha phân tán. Nói chung, hai pha bất kỳ nào, độ đục của nhũ tăng đến một giá trị cực đại giới hạn (phụ thuộc vào sự phân phối kích cỡ thành phần), sau đó nó lại độc lập với pha phân tán (sau C_{max}). Nồng độ tới hạn đó tăng theo sự tăng kích cỡ hạt. Đối với nhũ tốt, có kích thước phân tán khoảng $1\mu m$, độ đục độc lập với nồng độ pha phân tán khi nồng độ pha phân tán > 5%.

13.4.3 Tính chất điện

Nhũ tốt là nhũ ít dẫn điện, vì vậy phương pháp đo độ dẫn điện là một phương pháp đơn giản để xác định loại nhũ. Trong nhũ mỹ phẩm, độ dẫn điện không phải là một tính chất quan trọng, ngoại trừ những sản phẩm được đựng trong thùng kim loại.

Sự ăn mòn điện hóa sẽ xảy ra trong những hộp mỹ phẩm như ống nhôm, thùng chứa trang thiết bị. Ví dụ trong ống nhôm, kim loại ở phần đuôi gấp nếp hoặc ở miệng sẽ là anod của ống kem.

Kem W/O ổn định được đóng gói trong một ống như vậy mà không xảy ra sự ăn mòn điện hóa. Tuy nhiên, vì tính chất dẫn điện của nó, kem O/W có thể gia tăng sự ăn mòn ở những vị trí anod và gia tăng sự tạo ra H_2 ở những vị trí catod. Với những nhũ ổn định không ion, tính dẫn điện có thể là một yếu tố quan trọng trong sự ăn mòn này. Ví dụ, việc thêm vào khoảng 30ppm lauryl sulfat vào kem gói trong ống trong thùng nhôm, tạo ra sự ăn mòn dữ dội sau vài tuần ở nhiệt độ phòng, sự thay đổi màu cũng như sự ăn mòn đuôi tube kem đã chứng tỏ rằng thuốc nhuộm tham gia một phần vào sự ăn mòn. Với một sản phẩm tương tự, chứa tỷ lệ sáp cao để tạo ra kem cứng, sự ăn mòn xảy ra có kèm theo bởi những hiện tượng khô kem ở vùng ăn mòn và sự tách nước ở vùng catod.

13.5 TÁC NHÂN TẠO NHŨ

13.5.1 Các loại chất nhũ hóa

Nhóm chất tạo nhũ quan trọng nhất là những tác nhân aliphatic, chúng được chia làm bốn loại, phụ thuộc vào bản chất ion của những phần háo nước của những phân tử hoạt động bề mặt. Nhũ mỹ phẩm chủ yếu sử dụng chất tạo nhũ anion và không ion.

1- Chất nhũ hóa anion

Xà phòng là chất nhũ hóa đầu tiên được dùng trong mỹ phẩm. Mặc dù hiện nay có hàng trăm chất nhũ hóa khác có giá trị, nhưng xà phòng vẫn còn được sử dụng rộng rãi. Những xà phòng đơn chức tan trong nước dùng làm chất tạo nhũ O/W như xà phòng Na^+ , K^+ , NH_4^+ và amoium của những acid béo: oleate, stearate và cao hơn như sáp ong... Thường những chất phân cực có thể hòa tan dầu như rượu béo (ví dụ như cetyl alcol), ester của acid béo có mạch carbon cao như glyceryl monostearate được dùng làm chất ổn định. Những xà phòng đa chức của Ca, Mg, và Al tạo ra nhũ W/O. Những chất phân cực béo của cholesterol được dùng để tăng sự ổn định của những hệ nhũ W/O.

Ngoài xà phòng, những alkyl sulfat như natri cetyl sulfat là những chất nhũ hóa O/W hữu hiệu khi dùng kết hợp với những tác nhân ổn định cetyl alcol, ngoài ra còn có những chất anion khác được dùng để nhũ hóa nhũ tương O/W, ví dụ như ester tổng hợp từ acid phosphoric.

2- Chất nhũ hóa cation

Có những hạn chế khi sử dụng các hợp chất amin hóa trị 4 làm chất nhũ hóa. Hợp chất amoni hóa trị 4 có thể tan trong nước như stearate dimetyl benzalkonium, cetyl trimethyl ammonium cloride cho ra nhũ O/W. Để tạo ra hệ ổn định, người ta thêm vào những chất béo phân cực như cetyl alcol, cholesterol như những trường hợp xà phòng tan được trong nước. Những hợp chất ammonium tan được trong dầu như distearyl dimetyl quaternary ammonium cloride được dùng để tạo ra nhũ W/O, nhưng ít hơn so với những chất nhũ hóa không ion.

3- Những chất nhũ hóa lưỡng tính

Những chất nhũ hóa lưỡng tính chưa được sử dụng trong nhũ mỹ phẩm. Sự phân cực của những hợp chất này phụ thuộc vào pH. Tại pH đẳng điện, sự hòa tan và những tính chất nhũ hóa thấp nhất.

4- Những chất nhũ hóa không ion

Người ta thường sử dụng những chất nhũ hóa thuộc nhóm này trong mỹ phẩm. Chúng có thể tạo ra nhũ W/O hay O/W và tương hợp với những tác nhân thuộc ba nhóm kia.

Hiện nay người ta đã tổng hợp được nhiều chất nhũ hóa không ion, phần lớn trong đó đều có giá trị thương mại. Đặc biệt là những este của acid béo và polyalcol từ propylen glycol đến sorbitol, những dẫn xuất của polyoxyetylen. Những thành phần béo của những hợp chất này thường có nguồn gốc từ sáp hoặc chất béo thiên nhiên.

13.5.2 Cân bằng ưa và kỵ nước - giá trị HLB

1- Thuyết cân bằng ưa nước và kỵ nước

Thuyết Griffin có thể được sử dụng để giải thích về cân bằng ưa nước - kỵ nước. Mỗi loại nhũ tương ứng một số HLB, biểu thị mối quan hệ với nước và với dầu, cũng như khuynh hướng nhũ hóa. Nói chung những chất nhũ hóa có giá trị HLB từ 3 đến 6 sẽ cho nhũ W/O, trong khi những chất nhũ có giá trị HLB khoảng 7÷17 sẽ tạo nhũ O/W.

Giá trị HLB có thể tính được thông qua một số công thức:

$$S = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$$

với: γ_A , γ_B - sức căng bề mặt của lỏng A, B; S - hệ số trải

γ_{AB} - sức căng bề mặt của lớp phim phân cách.

Xem xét giọt nhũ ở bề mặt của một chất nhũ, nếu như $S > 0$ thì hình dạng cầu bị biến mất và nó nổi lên trên bề mặt. Nếu $S < 0$ thì tồn tại hạt cầu và là điều kiện cần thiết để đảm bảo sự ổn định của nhũ.

Một số nhận định cho rằng giá trị HLB của một tác nhân gây ra nhũ biểu thị loại nhũ, không liên quan đến những khía cạnh khác như sự tương thích với các thành phần khác và nồng độ của chất tạo nhũ. Giá trị HLB có thể thay đổi khi pha thêm một số chất khác.

Giá trị HLB rất có ích trong việc nhận định tác động của chất tạo nhũ khác nhau lên tính chất của nhũ: tính bền, tính chảy, từ đó có sự chọn lựa những hỗn hợp chất tạo nhũ thích hợp.

2- Xác định HLB cho các chất hoạt động bề mặt thường dùng

Giá trị HLB có thể xác định bằng tính toán hoặc bằng thực nghiệm, hoặc cả hai.

Hầu hết các este của các acid béo của các alcol polyhydric có giá trị HLB được tính theo công thức sau:

$$HLB = 20(1 - \frac{S}{A})$$

với: S - chỉ số xà phòng hóa của ester; A - chỉ số acid.

Ví dụ: - Arlacel161, glycerylmonostearate

$$S: 161; A: 198 \Rightarrow HLB = 20(1 - \frac{161}{198}) = 3,8$$

- Tween 20, polyoxyethylen sorbitol monolaurate

$$S: 45,5; A: 276 \Rightarrow HLB = 20(1 - \frac{45,5}{276}) = 16,7$$

Nhiều ester của acid béo không thể xác định S đúng được, ví dụ như dầu thông và ester của dầu nhựa thông, ester sáp ong, ester lanolin. Trong những trường hợp này, phép tính có thể dựa vào công thức:

$$HLB = \frac{E + P}{5}$$

với: E - phần trăm khối lượng oxyethylen chứa trong hợp chất

P - phần trăm khối lượng alcol polyhydric chứa trong hợp chất.

Ví dụ: Atalas G 1441, dẫn xuất polyethylen sorbitol Lanolin

$$E = 61,5; P = 6,7 \Rightarrow HLB = \frac{65,1 + 6,7}{5} = 14$$

Trong sản xuất, đôi khi chỉ số oxid ethylen được dùng như chất ưa nước và cho sản phẩm ngưng tụ oxid ethylen alcol béo, lúc đó HLB của hợp chất tính theo công thức:

$$HLB = \frac{E}{5}$$

với E là phần trăm khối lượng oxyethylen trong hợp chất.

Ví dụ: Myrj 49, polyoxyethylen stearate

$$E = 76 \Rightarrow HLB = \frac{76}{5} = 15$$

Các công thức trên chỉ áp dụng tốt cho chất hoạt động bề mặt không ion.

Về mặt thực nghiệm, để xác HLB của một hợp chất, căn bản dựa phương pháp thể tích, đối chiếu với cấu trúc hợp chất và hiệu chỉnh lại dựa trên sức căng bề mặt, sức căng bề mặt phân pha, hệ số phân pha, độ tan phẩm màu, hằng số điện môi.

Giá trị HLB của một số hợp chất thông dụng nằm trong phần phụ lục.

Trong trường hợp hệ chất nhũ hóa phức hợp, có nghĩa là gồm nhiều chất nhũ hóa thì chúng sẽ đi từng cặp: một ưa nước, một ưa dầu.

Ví dụ hệ nhũ phức:

Sorbitan monostearate HLB = 4,7

Polyoxyethylen sorbitan HLB = 14,9

HLB của hệ được tính theo công thức gần đúng:

$$HLB = x.A + (1 - x).B$$

với A,B là HLB của chất A và chất B.

Nếu x là tỷ lệ của hợp chất có hoạt tính A thì $(1 - x)$ là tỷ lệ của hợp chất có hoạt tính B.

3- Một số hướng dẫn chung để chọn chất nhũ hóa

a- Lựa chọn theo tính năng

Glyceryl stearate và laureth -2,3 (2÷5%) + PEG-20 stearate (2÷5%)

- Kem (nhũ O/W) mềm và mịn hơn
- Ổn định trong công thức chứa AHAs
- Tạo sự kết hợp tốt cho các nhũ có pH trong khoảng 4 ÷ 9
- Diethylaminoethylstearat + acid (để trung hòa)
- Rất hiệu quả trong nhũ O/W
- Điều chế nhũ có tính acid không cần thêm chất nhũ hóa khác.

Glyceryl stearate (4%) + GMS (6 ÷ 7%)

- Tạo nhũ O/W ổn định trong môi trường pH thấp đến pH cao
- Glyceryl stearate, stearylalcol, Na laurylsulfate (khoảng 3%)
- Chất nhũ hóa anionic
- Dùng cho các loại kem, lotion và thuốc mỡ dầu trong nước
- Đặc biệt tốt cho các công thức có chất chống rã mồ hôi, chất điện phân
- pH > 5,5.

Glyceryl stearate (4 ÷ 6%) +PEG-20 stearate (2 ÷ 4%)

- Làm cho kem cứng hơn, đặc hơn, sáng và đục hơn
- Tốt cho kem có nhiều thành phần phức tạp.

Glyceryl stearate SE (2 ÷ 5%)

- Chất nhũ hóa anionic tốt cho chế phẩm loại O/W
- Chỉ tốt cho các hệ có pH cao
- Dùng riêng lẻ hay kết hợp với các chất nhũ hóa O/W.

b- Lựa chọn theo dạng sản phẩm

Dạng sữa/lotion có độ nhớt < 10000cps

- Glycerylstearate và laureth-2,3 (3 ÷ 4%) + PEG-20 stearate (2,5 ÷ 3%).

- Glycerylstearate (5 ÷ 6%) + PEG-20 stearate (2,5 ÷ 3%).

Dạng lotion đặc/kem mềm có độ nhớt từ 10000 đến 35000cps

- Glyceryl stearat và laureth-2,3 (5 ÷ 6%) + PEG-20 stearat (3 ÷ 4%)
- Glyceryl stearate SE (5 ÷ 6%) + PEG-20 stearat (3 ÷ 4%)
- Glyceryl stearate, steary alcol, Nalauryl sulfate (5 ÷ 6%) + PEG-20 stearate (2 ÷ 3%).

- Propylenglycol stearate (3 ÷ 4%) + PEG-20 stearate (2 ÷ 3%).

Dạng kem cứng và đặc có độ nhớt > 50000cps

- Glyceryl stearate và laureth-2,3 (7,5 ÷ 8%) + PEG-20 stearate (3,5 ÷ 4,5%).

- Glyceryl stearate và laureth-2,3 (5 ÷ 6%) + cerasynt M (2,5 ÷ 3,5%).

13.6 PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NHŨ

13.6.1 Các giai đoạn sản xuất nhũ

Có ba giai đoạn chính:

- Trộn lẫn các pha
- Làm lạnh nhũ
- Đồng nhất nhũ.

1- Hòa trộn các pha: Các yếu tố ảnh hưởng quan trọng bao gồm: nhiệt độ pha, thứ tự đưa pha vào, chất tạo nhũ, phản ứng tạo nhũ kết hợp cách pha trộn, từ đó ta có nhiều phương pháp sản xuất khác nhau.

Cả hai pha được gia nhiệt đến 70°C trước khi trộn do phải đảm bảo hai pha đều ở trạng thái lỏng để sự tạo nhũ có hiệu quả khi sử dụng những thiết bị khuấy trộn đơn giản. Ngoài ra, một số nhũ chỉ có thể được tạo thành ở nhiệt độ cao, nên phải có thiết bị gia nhiệt. Ví dụ, hòa trộn xà phòng trietanol amin oleat vào pha dầu để chế tạo kem cạo râu. Nếu dầu được trộn vào xà phòng ở nhiệt độ 75°C và được thêm vào pha nước sẽ tạo thành một sản phẩm bền; dưới 70°C, lớp nhũ sẽ tạo thành tức thời và không bền ở nhiệt độ thấp.

Nếu cùng một sản phẩm đó được tạo ra bằng cách cho acid béo vào pha dầu và trietanolamin trong pha nước sẽ tạo ra lớp huyền phù mỏng ở nhiệt độ thấp hơn. Phương pháp này đảm bảo lớp đơn tạo thành không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ trộn như những hệ xà phòng khác. Ví dụ, hệ sáp ong-borax có ba cách khác nhau để trộn pha với nhau:

- Cho pha phân tán vào pha liên tục
- Cho pha liên tục vào pha phân tán
- Cho hai pha pha đồng thời.

Chỉ có hai cách đầu là có thể tiến hành trong những thiết bị trộn đơn giản. Cách cuối thuận lợi hơn nhiều nhưng chỉ đạt được hiệu quả cao khi dùng thiết bị khuấy liên tục.

Đối với các phương pháp trên, chất tạo nhũ có thể hòa trộn trong pha này hoặc pha khác hoặc chia ra trong hai pha. Trong trường hợp dùng chất tạo nhũ là xà phòng được tạo ra ngay trong quá trình trộn thì thuận lợi hơn. Sử dụng cách thứ hai, nhũ bị đảo pha ở một số giai đoạn trong quá trình đưa chất pha liên tục vào để đạt được nhũ bền. Phương pháp này là phương pháp cổ điển để tạo ra nhũ mỹ phẩm hoặc nhũ thực phẩm. Phương pháp này khó thực hiện đối với hệ có hàm lượng pha phân tán thấp nhưng nhìn chung được dùng nhiều hơn khi không có những thiết bị khuấy hiện đại. Một số công thức như kem sáp ong-borax được tạo ra tốt nhất bằng phương pháp này.

2- Giai đoạn làm lạnh nhũ: Tốc độ làm lạnh và cách trộn trong suốt quá trình làm lạnh là những thông số quan trọng, đặc biệt đối với nhũ có chứa hàm lượng sáp cao. Trong suốt quá trình làm lạnh, cũng có khuynh hướng thô hóa nhũ tương, cho đến khi sản phẩm đạt được nhiệt độ bền nhiệt động. Tuy nhiên, không thể tiếp tục làm lạnh đến nhiệt độ phòng trong lúc khuấy vì sẽ gây ra hiện tượng sục khí, trong trường hợp này cần làm lạnh sản phẩm trong thùng chứa và tốc độ làm lạnh được thay đổi thích hợp từ tâm thùng ra ngoài. Điều này tạo ra những khác biệt về tính chất vật lý trong thùng chứa vì những thay đổi về kích thước cũng như mức độ kết hợp của những tinh thể và những khác biệt trong phân bố kích thước hạt.

3- Giai đoạn đồng nhất nhũ: Để điều chỉnh những thay đổi đặc tính vật lý xảy ra trong quá trình làm lạnh, nhiều sản phẩm đòi hỏi phải khuấy trộn thêm ở giai đoạn đồng nhất nhũ. Những thay đổi này phụ thuộc vào nhiệt độ và tốc độ chuyển đổi.

13.6.2 Ví dụ hướng dẫn phối chế nhũ tương dầu trong nước

(một trong những dạng sản phẩm kem, lotion được ưa chuộng ở những vùng nhiệt đới)

1- Cách 1

Tương nước

- Chất làm đặc: stobilezer QM/06
- Nước
- Chất trung hòa: TEA/NaOH

Trộn nóng

- Phải bảo đảm chất làm đặc được phân tán đều trong nước ở nhiệt độ phòng.
- Đun nóng lên $75 \div 80^{\circ}\text{C}$, đồng thời khuấy đều cho đến khi tạo được dạng keo trong mờ.
- Làm nguội xuống 60°C rồi cho chất trung hòa vào. Khuấy đều và một dạng keo trong được tạo thành.

Quy trình xử lý nóng thích hợp cho nhiều loại chất ổn định QM và các loại base hữu cơ / vô cơ.

Trộn nguội

- Phân tán chất làm đặc trong nước ở nhiệt độ phòng
- Trong khi trộn cho base vào và tiếp tục khuấy
- Một dạng keo đặc sẽ được tạo thành trong 1 - 2 phút và sau 8 giờ sẽ tạo thành dạng keo trong.

Quy trình xử lý nguội thích hợp cho stab. QM với chất trung hòa base vô cơ NaOH, KOH, NH₄OH. Tra bảng tỷ lệ chất ổn định nền (w/w) để phối chế nếu cần.

Tường dầu

- Chất nhũ hóa
- Chất làm mềm.

Chú ý:

- *Chất nhũ hóa dầu trong nước*
- Tùy vào loại hệ nhũ hóa lựa chọn sẽ làm tăng độ sệt chung và vẻ ngoài của nhũ tương.

- Xem phần hướng dẫn để chọn đúng hệ nhũ hóa.

- *Chất làm mềm* được khuyến cáo sử dụng dựa vào yêu cầu của khách hàng (cảm giác khô, bình thường, mịn).

Các nguyên liệu khác

- Chất bảo quản: germall plus, germaben II-E
- Hương liệu
- Chất màu
- Chất chiết xuất thực vật.

Quy trình sản xuất

- Trộn tất cả các thành phần trong tường dầu và đun nóng lên khoảng 75 - 80°C
- Khuấy cho đến đồng nhất
- Cho tường dầu vào tường nước, đồng thời khuấy đều
- Đồng nhất hóa để đảm bảo sự nhũ hóa hoàn toàn (trong khi làm nguội)
- Cho chất bảo quản vào ở 35 - 40°C, theo sau là những nguyên liệu khác và khuấy đều.

2- Cách 2

Tường nước

- Nước đã được khử ion
- Chất làm ẩm: propylene glycol, sorbitol
- Muối: NaCl, MgSO₄
- Chất bảo quản: germall plus

Tường dầu

- Chất nhũ hóa nước trong dầu: emulsynt 1055, arlaceal P135, hydrogenated lanolin, silicone surfactants.

- Chất làm mềm.

Quy trình sản xuất

- Trộn các nguyên liệu trong tường nước ở nhiệt độ phòng.
- Trộn các nguyên liệu trong tường dầu và đun nóng ở nhiệt độ 75 ± 80°C cho đến khi đồng nhất.
- Ở nhiệt độ 75 ± 80°C vừa khuấy vừa cho từ từ tường nước vào tường dầu.
- Làm nguội và chuyển qua giai đoạn trộn nhanh trong khoảng từ 10 ± 15 phút.
- Để nguội xuống bằng nhiệt độ phòng.

13.6.3 Một số vấn đề cần quan tâm trong sản xuất nhũ mỹ phẩm

1- Định hướng nhũ

Trong trường hợp đơn giản, không dùng chất nhũ hóa khi trộn pha nước vào pha dầu và ngược lại. Định hướng của nhũ tùy thuộc vào máy khuấy, vận tốc khuấy cũng như vị trí đặt cánh khuấy:

- Nếu cánh khuấy đặt trong pha W thì nhũ O/W hình thành và ngược lại, bởi vì pha phân tán giống như pha kéo theo những pha khác.
- Tương tự, nếu ban đầu bình chứa pha nào đó thì pha này rất dễ là pha liên tục trước khi thêm pha thứ hai vào.
- Ngoài ra với vận tốc khuấy cao, pha nặng có khuynh hướng là pha liên tục và ngược lại.

Khi sử dụng chất nhũ hóa thì loại nhũ sẽ tùy thuộc vào chất nhũ hóa này. Thông thường, người ta cho chất nhũ hóa vào pha liên tục và pha liên tục cũng được cho vào trước còn pha phân tán sẽ cho từ từ vào sau, như thế cân bằng nhũ dễ đạt ổn định trong một thời gian ngắn. Tuy nhiên trong một số trường hợp, không thực hiện được như vậy. Ví dụ trong nhũ O/W, tướng phân tán là dầu đặc hoặc sáp dầu, người ta bắt buộc phải làm ngược lại và chấp nhận có sự đảo pha trong nhũ, và thời gian tiến tới cân bằng nhũ dài hơn.

Việc lựa chọn chất nhũ hóa hoặc hệ chất nhũ hóa ảnh hưởng rất lớn trên tính chất cũng như cảm quan của nhũ, đây là một trong những vấn đề mà nhà sản xuất phải đặc biệt quan tâm để thu hút người tiêu dùng.

2- Kiểm tra loại nhũ tương

Để kiểm tra loại nhũ tương O/W hay W/O, có thể căn cứ vào:

Phẩm màu

- Nếu nhũ nhuộm methyl violet (phẩm tan trong nước) thì nhũ thuộc loại O/W.
- Nếu nhũ nhuộm xudan III (phẩm tan trong dầu) thì nhũ thuộc loại W/O.

Đo độ dẫn điện

- Nếu nhũ dẫn điện, nhũ thuộc loại O/W
- Nếu nhũ không dẫn điện, nhũ thuộc loại W/O.

3- Kiểm tra nhanh tính ổn định của sản phẩm

Tất cả các sản phẩm loại nhũ như kem, lotion rất dễ bị phá nhũ trong thời gian lưu trữ, bày bán và ngay ở nhà người tiêu dùng, do đó các yếu tố ảnh hưởng làm sản phẩm rất đa dạng như nhiệt độ, ánh sáng, sự chuyển động cơ học, môi trường (pH, độ ẩm, nhiễm vi khuẩn).

Vì vậy, ngoài việc kiểm tra bắt buộc theo quy chiếu, trong sản xuất và trong nghiên cứu lập công thức để có kết quả nhanh, người ta phải thực hiện các phép thử nhanh bằng cách căn cứ vào

các yếu tố tác động mạnh lên sản phẩm, như đối với các sản phẩm dạng nhũ như kem, lotion, hai thông số được chọn thử là nhiệt độ và tác động cơ học (ly tâm hoặc lắc).

Trước tiên thử mẫu trong cùng điều kiện bao bì, sau đó thực hiện phép thử nhanh.

- Thủ nhiệt độ (do nhiệt độ cao phá vỡ nhũ rất nhanh chóng): Giữ mẫu ở điều kiện -5°C và $+40^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ trong tủ có thể điều chỉnh hai cực nhiệt độ trên.

- Thủ ly tâm hoặc lắc (do sự ly tâm đẩy mạnh tỷ lệ đóng cặn và kết dính hạt): nhũ tốt có thể chịu được tốc độ ly tâm 5000 đến 10000 vòng/phút. Quan sát cấu trúc nhũ qua kính hiển vi, sự phân phôi và hình dạng hạt phân tán. Thông thường sự phân bố không đồng đều về kích thước và độ tụ tập hạt là dấu hiệu nhũ bị phá vỡ, còn trong cùng điều kiện, kích thước và độ tụ tập hạt đều và trong một số trường hợp nhỏ hơn báo hiệu hệ nhũ ổn định.

4- Sự ổn định của nhũ

Cũng như hệ keo và hệ dị thể, nhũ không bền vững do có năng lượng tự do thừa trên bề mặt phân cách, do đó nó có khuynh hướng làm giảm năng lượng thừa này bằng cách kết dính các giọt cùng loại với nhau và cuối cùng là hệ nhũ bị phá vỡ hoàn toàn và tách ra làm hai lớp: một tương ứng với tương phân tán, một tương ứng với tương liên tục, và tính bền vững này sẽ được đặc trưng bằng:

- Hoặc bằng tốc độ phân lớp của nhũ
- Hoặc bằng thời gian tồn tại của nhũ.

Tính bền vững của tập hợp nhũ phụ thuộc rất nhiều vào bản chất và lượng chất nhũ hóa: về mặt nhiệt động học, chất nhũ hóa bị hấp phụ trên bề mặt phân cách tương làm sức căng bề mặt phân cách tương giảm do nó ngăn cản sự kết dính các hạt khi nó có mặt xung quanh giọt. Như vậy với bản chất của chất nhũ hóa, không chỉ xác định được độ bền vững tập hợp nhũ mà còn xác định được loại nhũ tương.

Chất nhũ hóa có bản chất khác nhau, có thể ở dạng:

- Dạng ion hoặc không ion như chất nhũ hóa dạng xà phòng hoặc chất giống xà phòng.

- Dạng cao phân tử.

- Dạng bột rắn.

Trường hợp 1 sử dụng chất nhũ hóa dạng xà phòng hoặc các chất nhũ hóa dạng xà phòng: diện tích xuất hiện trên bề mặt giọt được làm bền bằng xà phòng do sự hấp phụ các ion hữu cơ của xà phòng và tạo nên lớp điện tích tương tự như sự tạo thành lớp điện kép trên bề mặt các hạt của sol ky nước điển hình, chính lớp điện kép này quyết định tính bền của nhũ.

Trường hợp 2: sự bền vững nhũ tương đậm đặc loại O/W là sự tạo thành trên bề mặt các giọt nhũ tương các lớp nhũ hóa có dạng gel cấu thể, có độ nhớt cấu thể, có độ bền vững cao và có mức độ sovat hóa cao của mặt ngoài của lớp vỏ do bởi môi trường phân tán. Hiện tượng này rất có ý nghĩa khi muốn làm tăng nồng độ của tướng phân tán vượt qua giới hạn của nhũ tương đậm đặc.

Trường hợp 3: sự bền vững của các nhũ W/O bởi các xà phòng có cation hóa trị cao phức tạp hơn. Tính bền vững của các nhũ tương này là do sự có mặt của hàng rào cấu thể cơ học trên bề mặt các giọt nhũ tương. Gần đây, người ta đã tìm thấy rằng vẫn có lớp điện tích kép, dù độ dày rất mỏng vào cỡ mấy micro và chính lớp điện kép này cũng góp phần vào độ bền của nhũ.

Trường hợp 4 sử dụng chất nhũ hóa rắn: các chất nhũ hóa rắn có thể là bột phân tán cao, có khả năng thẩm ướt chọn lọc hoặc chất lỏng phân cực. Ví dụ đất sét, thạch cao, oxit sắt, mồ hóng. Khi khuấy, các chất nhũ hóa rắn sẽ nằm trong chất lỏng nào mà nó thẩm ướt tốt, tạo thành lớp “giáp” ngăn cản các hạt kết dính lại với nhau. Ví dụ:

- Với chất nhũ hóa rắn cao lạnh, lớp giáp cao lạnh xuất hiện phía trong nước và ta có nhũ O/W vì cao lạnh thẩm ướt nước tốt.

- Với chất nhũ hóa rắn mồ hóng thì lớp giáp mồ hóng xuất hiện phía trong tướng hydrocacbon và to có nhũ W/O vì mồ hóng thẩm ướt tốt hydrocacbon.

- Các chất nhũ hóa rắn một mình không đủ khả năng tạo sự bền vững cho hệ nhũ, và sự xuất hiện các lớp điện tích kép hoặc lớp sovat hóa khá dày trên các hạt của chất nhũ hóa rắn. Thực ra sự bền vững này là do tác động đồng thời của các chất tạo nhũ hiện diện và điều kiện kích thước hạt rắn phải bé hơn kích thước giọt và kết dính tốt vào bề mặt hạt.

Dộ ổn định nhũ cần quan tâm đến nồng độ tương phân tán:

- Nếu nhũ chứa khoảng 0,1% tương phân tán, ta có tương nhũ tương đương (hệ phân tán cao). Ví dụ, nhũ dầu trong nước.

- Trong trường hợp hạt nhũ khoảng 10^{-5} (bằng kích thước hạt keo) không cần thêm các chất nhũ hóa đặc biệt vẫn có thể nhũ hóa, hạt nhũ có linh động điện di do mang điện tích trên các hạt của tương phân tán do có sự hấp phụ các ion của chất điện ly vô cơ có mặt trong môi trường đôi khi với lượng cực kỳ nhỏ. Khi không có chất điện ly lạ thì bề mặt hấp phụ các ion OH^- hoặc H^+ do sự ion hóa của nước, như vậy tính bền vững của nhũ lỏng tùy thuộc vào lớp điện tích trên hạt và nồng độ hạt, ở đây nồng độ hạt vô cùng loãng nên sự va chạm của các hạt rất ít xảy ra.

- Nếu hệ phân tán lỏng - lỏng chứa một lượng tương đối lớn tương phân tán, ví dụ đến 74% thể tích, ta có nhũ tương đậm đặc.

- Nếu hệ nhũ đơn phân tán: các giọt lớn hình cầu không bị biến dạng.

- Nếu hệ nhũ đa phân tán, các giọt có nhiều loại hình cầu có kích thước khác nhau, giọt nhỏ di chuyển giữa các giọt lớn.

- Nhũ tương đậm đặc thường được chế tạo bằng phương pháp phân tán, thể tích giọt lớn $0,1 \div 1\mu$ hoặc lớn hơn, có thể dùng kính hiển vi thường nhận dạng giọt. Các giọt trong nhũ đậm đặc có chuyển động Brown, giọt càng nhỏ chuyển động càng mạnh và rất dễ sa lăng, sự sa lăng càng dễ xảy ra khi khối lượng riêng của hai tương càng khác biệt nhiều. Nếu tương phân tán có khối lượng riêng bé hơn sẽ xảy ra hiện tượng sa lăng ngược, các giọt sẽ nổi lên trên bề mặt.

Dộ bền vững của nhũ tương đậm đặc tùy thuộc nhiều vào bản chất của chất nhũ hóa, các chất điện ly vô cơ không làm bền hóa

nhũ tương đặc hữu hiệu vì các ion không được hấp phụ đầy đủ lên bề mặt phân cách dầu và nước.

- Nếu hệ phân tán lỏng - lỏng chứa tướng phân tán lớn hơn > 74% thể tích, ta có nhũ tương rất đậm đặc và nhũ tương gelatin hóa. Đặc biệt trong trường hợp này, có sự biến dạng hỗ tương giữa các giọt, làm các giọt có dạng đa diện và được ngăn cách với nhau bởi các màng mỏng của môi trường liên tục, qua kính hiển vi ta thấy hệ nhũ giống như tổ ong, làm cho cấu trúc hệ chặt chẽ, không có khả năng sa lắng và có tính chất cơ học giống gel, nhũ tương được gelatin hóa. Ví dụ, nhũ hóa benzen trong dung dịch Na Oleate 1%, nhũ chứa 99% thể tích tướng phân tán benzen.

5- Hạn chế một số yếu tố làm phá nhũ

Nhũ tương có thể bị phồng rộp khi thêm chất điện ly hóa trị cao trong chất nhũ hóa có tác dụng ngược trên hệ. Giả sử nhũ tương đang ở dạng O/W, nhũ có thể bị phá phồng rộp khi sử dụng thêm chất điện ly chứa ion hóa trị cao, ion hóa trị cao tác dụng với nhóm ion của chất nhũ hóa tạo những hợp chất không tan trong nước, tức chuyển chất nhũ hóa về dạng không hoạt động (bị keo tụ).

Khi sử dụng thêm chất nhũ hóa có tác dụng ngược với chất nhũ hóa ban đầu. Ví dụ, hệ nhũ O/W với chất nhũ hóa Na Oleate, khi thêm vào hệ CrCl_2 hoặc Cr Oleate nhũ sẽ bị phồng rộp.

Giả sử nhũ tương đang ở dạng W/O, khi thêm vào nhũ chất điện ly ở nồng độ cao sẽ xảy ra hiện tượng muối kết (không phải hiện tượng keo tụ) làm phồng rộp nhũ.

Nhũ có thể bị phồng rộp nếu đưa vào hệ một chất hoạt động bề mặt hoặc một chất nào đó có khả năng đẩy chất nhũ hóa ra khỏi hệ. Dùng rượu amylic, nhũ O/W sẽ bị phá phồng rộp.

Nhũ tương có thể bị phồng rộp bằng cách ly tâm, lọc, điện di, đun nóng. Sự tăng nhiệt độ làm chất nhũ hóa dễ bị tách ra khỏi bề mặt giọt trong quá trình giải hấp phụ hoặc hòa tan chất nhũ hóa của tướng phân tán, do đó tất cả những yếu tố này phải rất cẩn trọng quan tâm trong quá trình tạo nhũ sản phẩm.

Bảng 13.3 HLB của một số hợp chất nhũ hóa thông dụng

Giá trị HLB $\pm 0,5$	Hợp chất	Tên thương mại
(1)	(2)	(3)
1,8	Sorbitan trioleate	Arlecel 85 Emasol 430 Emsorb 2503 Glycomul TO Hodag STO Span 85
2,1	Sorbitan tristearate	Armotan TS Drewmulse STS Emsorb 2507 Glycomul TS Hodag STS Span 65
~2,4	Stearic acid	Double pressed
2,5	Glycerol monoricinoleate	Flexricin 13 Surfactol Aldo MR Hodag GMR
2,7	Glycerol monooleate	Aldo MD Drewmulse 85 Emery 2421 Hodag GMO Sinnoester OGC
2,8	Glycerol monostearate	Aldo MS Atmul 84S Cerasynt 945 Drewmulse 900 Emerest 2400 Hodag GMS Sinnoester SGC Tegoester 503
3,1	PEG 50 monostearate	Pegosperse 50-MS Propylene glycol monostearate

(1)	(2)	(3)
3,3	Glycerol monolaurate	Aldo MC Aldo ML Drewmulse CMO 70 Hodag GML
3,7	Sorbitan sesquioleate	Arlacel 83 Glycomul SOC
~4,0	Stearyl alcohol	
4,3	Sorbitan monooleate	Arlacel 80 Armotan MO Drewmulse SMD Emasol 410 Emsorb 2500 Glycomul O Hodag SMO Span 80
4,7	Sorbitan monostearate	Arlacel 60 Armotan MS Drewsorb 60 Emasol 310 Emsorb 2505 Glycomul S Hodag SMS Span 60
4,9	Polyoxyethylene (2) stearyl ether	Brij 72
4,9	Polyoxyethylene (2) oleyl ether	Brij 92 Brij 93
4,9	Polyoxyethylene (2) monostearate	Arosurf HSF-246
5	Polyoxyethylene sorbitol beeswax derivative	G-1702
5	Polyoxyethylene sorbitol beeswax derivative	G-1726
5,3	Polyoxyethylene (2) cetyl ether	Brij 72
5,3	PEG 100 monooleate	Pegosperse 100-O
~5,5	Glycerol monostearate-dispersible	Aldo MSD Tegin

(1)	(2)	(3)
6,3	PEG 200 dilaurate	Emerest 2622 Hodag 22-L Kessco PEG 200 dilaurate Nonion 200 DL S 1106
6,5	Diethylene glycol monoaurate	Pegosperse 100 ML
6,7	Sorbitan monopalmitate	Arlacel 40 Drewmulse SMP Emsorb 2510 Glycomul P Hodag SMP Span 40
~7	Lauryl alcohol	
7,5	Glycerol monostearate distilled	Myverol
7,8	Polyoxyethylene (3.5) nonyl phenol	Emulgen 903
8,5	PEG 200 monostearate	Tegester PEG 200 MS
8,5	PEG 400 distearate	Emerest 2642 Hodag 42-S Lipal 400 DS Nonion 400 DS Pegosperse 400 DS Tegester PEG 400 DS
8,6	Sorbitan monoaurate	Arlacel 20 Armotan ML Drewmulse SML Emasol 110 Emsorb 2515 Glycomul L Hodag SML Span 20
8,8	Polyoxyethylene (5) nonyl phenol	T-Det N-4
8,8	Polyoxyethylene (5) monooleate	Ethofat 0/15
8,8	PEG 400 dioleate	Emerest 2648 Hodag 42-0 Pegosperse 400-DO Tegester PEG 400-DO

(1)	(2)	(3)
9,0	Polyoxyethylene (5) monostearate	Ethofat 60/15
9,0	Polyoxyethylene polyol fatty acid ester	Arlatone T
9,1	Polyoxyethylene (5) oleyl ether	Arosurf JL-457
9,6	Polyoxyethylene (4) sorbitan monostearate	Glycosperse S-4 Tween 61
9,6	PEG 400 dilaurate	Emerest 2652 Hodag 42-L Kessco 182D46 Pegosperse 400 DL
9,7	Polyoxyethylene (4) lauryl ether	Brij 30 Ethosperse LA-4 Glycosperse LA-4
10,0	Polyoxyethylene (5) sorbitan monooleate	Emsorb 6901 Glycosperse 0-5 Sorbinox 0-5 Tween 81
10,0	Polyoxyethylene (5) laurate	Arosurf MFL-418 Ethofat C/15
10,4	PEG 300 monooleate	Neutronyx 834
10,4	PEG 600 dioleate	Hodag 62-0
10,5	PEG 600 distearate	Hodag 62-S S 1013
10,5	Polyoxyethylene (20) sorbitan tristearate	Armotan PTS-20 Emsorb 6907 Glycosperse TS-20 Hodag PSTS-20 Sorbinox TS-20 Tween 65
10,8	Polyoxyethylene fatty glyceride	Arlatone G
11,0	Polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate	Emsorb 6903 Hodag PSTO-20 Sorbinox TO-20 Tween 85
11,0	Glycerol monostearate, self-emulsifying	Arlacel 165
11,0	Polyoxyethylene lanolin derivative	G-1790

(1)	(2)	(3)
11,1	Polyoxyethylene (8) monostearate	Aldospearse S-8 Arosurf MFS-546 Myrj 45
11,4	Polyoxyethylene (6) tridecyl ether	Ethosperse TDA-6
11,6	PEG 600 dilaurate	Kessco PEG 600 dilaurate
11,7	PEG 400 monooleate	Aldosperse 0-9 Emerest 2646 Hodag 40-O
11,9	PEG 400 monostearate	Emerest 2640 Hodag 40-S S-541 Tegester PEG 400 MS
~12	Triethanolamine oleate	
12,2	Polyoxyethylene 10 monooleate	Ethofat 0/20
12,4	Polyoxyethylene (10) stearyl ether	Brij 76
12,4	Polyoxyethylene (10) oleyl ether	Brij 96 Brij 97
12,4	Polyoxyethylene (10) monostearate	Ethofat 60/20
12,9	Polyoxyethylene (10) cetyl ether	Brij 56.
12,9	PEG 400 monolaurate	Emerest 2650 Hodag 40-L S 307
13,0	Polyoxyethylene (9.3) octyl phenol	Triton X-100
13,3	Polyoxyethylene (10) nonyl phenol	Rex 690
13,3	Polyoxyethylene (4) sorbitan monolaurate	Tween 21
13,7	PEG 600 monooleate	Emerest 2660
13,8	PEG 600 monostearate	Hodag 60-S Pegosperse 600-MS
13,9	PEG 1000 dilaurate	Kessco
14,0	Polyoxyethylene sorbitol lanolin derivative	G-1441
14,2	Polyoxyethylene (15) monostearate	Ethofat 60/25
14,4	Polyoxyethylene (12) lauryl ether	Ethosperse LA-12

(1)	(2)	(3)
14,6	PEG 1500 dioleate	Hodag 152-9 Pegosperse 1500 DO
14,7	PEG 600 monolaurate	Hodag 60-L S 1019
14,8	Polyoxyethylene (14) laurate	Arosurf HFL-714
14,9	Polyoxyethylene (20) sorbitan monostearate (polysorbate 60)	Armotan PMS 20 Drewmulse POE-SMS Emsorb 6907 Glycosperse S-20 Hodag PSMS-20 Sorbinox S-20 Tween 60
15,0	Polyoxyethylene 20 sorbitan monooleate (polysorbate 80)	Armotan PMO 20 Drewpone 80 Emsorb 6900 Glycosperse O-20 Hodag PSMO-20 Sorbinox O-20 Tween 80
15,0	Polyoxyethylene (15) monolaurate	Ethofat C/25
15,0	Polyoxyethylene (15) nonyl phenol	T-DET N-15
15,3	Polyoxyethylene (20) stearyl ether	Brij 78
15,3	Polyoxyethylene (20) oleyl ether	Brij 98 Brij 99
15,6	Polyoxyethylene (20) sorbitan monopalmitate	Drewmulse POE-SMP Emsorb 6910 Glycosperse P-20 Hodag PSM 8-20 Sorbinox P-20 Tween 40
15,7	Polyoxyethylene (20) cetyl ether	Brij 58
15,8	Polyoxyethylene (23) monostearate	Arosurf MFS-748

(1)	(2)	(3)
16,0	Polyoxyethylene (25) oxypropylene monostearate	G-2162
16,0	Polyoxyethylene sorbitol lanolin derivative	G-1471
16,7	Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate	Armotan PML Dremulse POE-SML Emsorb 6915 Glycosperse L-20 Hodag PSML-20 Sorbinox L-20 Tween 20
16,9	Polyoxyethylene (23) lauryl ether	Brij 35 Ethosperse LA-23
16,9	PEG 1500 monostearate	Pegosperse 1500MS Hodag 150-S
16,9	Polyoxyethylene (40) monostearate	Aldosperse S-40 Arosurf HSF-846 Myrij 52 Polyoxyl 40 stearate
17,0	Polyoxyethylene lanolin derivative	G-1795
17,1	Polyoxyethylene (30) nonyl phenol	T-DET-N-30
17,9	Polyoxyethylene (50) monostearate	Arosurf HSF-840 Myrij 53
~18	Sodium stearate	
~18	Sodium oleate	
18,7	PEG 4000 monostearate	Pegosperse 4000 MS
~20	Potassium stearate	
~20	Potassium oleate	
~40	Sodium lauryl sulfate	Duponol WA

Giá trị HLB, kể cả giá trị tính hay đo, có sai số là ± 1 .

A = anionic; C = cationic; N = nonionic.

VỆ SINH VÀ BẢO QUẢN TRONG MỸ PHẨM

14.1 GIỚI THIỆU VI SINH VẬT

14.1.1 Định nghĩa

Vi sinh vật là những thực thể sống có kích thước rất nhỏ, mắt thường không nhìn thấy được, chỉ có thể quan sát qua kính hiển vi.

14.1.2 Những đặc tính cơ bản của vi sinh vật

Vi sinh vật có cấu tạo đơn giản, phần lớn có cấu tạo đơn bào (ví dụ như nấm men, vi khuẩn, vi rút...). Vi sinh vật rất dễ thích nghi với điều kiện bên ngoài thông qua sự trao đổi chất, sự hô hấp và sinh tổng hợp enzym.

Vi sinh vật có khả năng sinh sản rất nhanh khi gặp điều kiện thuận lợi. Tốc độ sinh sản của chúng vượt xa so với các sinh vật khác. Đặc tính này được sử dụng trong công nghệ sản xuất sinh khối trong y học, thực phẩm và kỹ thuật di truyền để tổng hợp những chất có ích.

Vi sinh vật có khả năng sinh tổng hợp mạnh mẽ các chất có hoạt tính sinh học như vitamin, kháng sinh, enzym, acid amin, lipid, các chất kích thích tăng trưởng...

Vi sinh vật là đối tượng khoa học phong phú do có mặt khắp nơi trên trái đất, chúng tham gia hầu hết các quá trình chuyển hóa trong thiên nhiên.

Vi sinh vật vô cùng phong phú và đa dạng, chúng bao gồm các nhóm vi sinh vật chủ yếu sau:

- Vi khuẩn
- Vi nấm gồm nấm men và nấm sợi
- Một số loại tảo

- Một số nguyên sinh động vật
- Một số loại thỉ khâm
- Vi rút.

Trong sáu nhóm trên, ba nhóm đầu được quan tâm nhiều trong mỹ phẩm vì nó liên quan nhiều đến tính chất và độ ổn định sản phẩm, nhất là trong giai đoạn lưu trữ và sử dụng.

14.2 VI KHUẨN

14.2.1 Hình thái

Theo hình thái bề ngoài, vi khuẩn được chia làm 4 loại: cầu khuẩn, phẩy khuẩn, xoắn khuẩn và trực khuẩn.

1- Cầu khuẩn là loại vi khuẩn có dạng hình cầu, đôi khi có dạng như ngọn nến hay hình hạt cà phê. Kích thước vi khuẩn thường trong khoảng $0,5 \div 1\mu m$.

Đặc tính chung của cầu khuẩn

- Tế bào hình cầu có thể đứng riêng lẻ hay liên kết với nhau
- Có nhiều loại còn có thể gây bệnh cho người và gia súc
- Không có cơ quan di động
- Không tạo thành bào tử.

Phân loại

- Giống Monococcus, riêng rẽ từng tế bào một, đa số thuộc loại hoại sinh, thường sống trong đất, nước và không khí.

- Giống Diplococcus, liên kết nhau từng đôi một, có khả năng gây bệnh.

- Giống Tetracoccus, liên kết nhau thành từng nhóm bốn tế bào một, có khả năng gây bệnh cho người và động vật.

- Giống Streptococcus, liên kết với nhau thành một chuỗi dài, có một số loại có khả năng gây bệnh.

- Giống Sarcina liên kết với nhau thành khối từ $8 \div 16$ tế bào, có màu vàng.

- Giống Staphilococcus liên kết với nhau thành đám giống chùm nho, bên cạnh các loại hoại sinh còn có một số loại gây bệnh cho người và động vật.

2- Trục khuẩn là loại vi khuẩn hình que, kích thước thường từ $0,5 \div 1 \times 1 \div 4\mu\text{m}$. Thường gặp các loại như sau:

- Bacillus là trực khuẩn gram dương, sinh bào tử, thuộc loài ký khí hay hiếu khí.

- Bacterium là trực khuẩn gram âm, không sinh bào tử, thường có tiêm mao mọc xung quanh.

- Pseudomonas là trực khuẩn gram âm, không sinh bào tử, có tiêm mao, thường sinh sắc tố.

- Clotridium là trực khuẩn gram dương, sinh bào tử. Một số loại có ích như trực khuẩn cố định đạm, một số có hại như vi khuẩn uốn ván.

3- Phẩy khuẩn có hình que uốn cong dấu phẩy, điển hình là giống vibrio. Một số có khả năng phân giải cellulose, hoặc có khả năng khử sulfat.

4- Xoắn khuẩn là vi khuẩn có hai vòng xoắn trở lên, là loại gram dương, di động được nhờ nhiều tiêm mao mọc ở đỉnh. Đa số thuộc loại hoại sinh, một số rất ít có khả năng gây bệnh.

14.2.2 Cấu trúc của tế bào vi khuẩn

Tế bào vi khuẩn bao gồm: lớp vỏ nhầy, thành tế bào, màng nguyên sinh chất, trong cùng là chất nguyên sinh có chứa chất nguyên sinh và chất dự trữ.

1- Lớp vỏ nhầy: Nhiều vi khuẩn được bao bọc bởi lớp vỏ nhầy, với thành phần chủ yếu là nước (98%), thành phần còn lại là hemipolysaccharid, các hợp chất chứa nitơ, không chứa photpho và lưu huỳnh, tác dụng của lớp nhầy là bảo vệ tế bào vi khuẩn và là nguồn thức ăn dự trữ cho tế bào khi môi trường thiếu chất dinh dưỡng.

2- Thành tế bào có cấu tạo gồm các lipoprotit, lipopolisaccharid và glucopeptit. Thành tế bào có chức năng bảo vệ tế bào, duy trì hình thái tế bào và áp suất thẩm thấu của tế bào.

3- Màng nguyên sinh chất nằm phía trong thành tế bào bao bọc toàn khối nguyên sinh chất, màng nguyên sinh chất chiếm khoảng $10 \div 15\%$ trọng lượng của tế bào vi khuẩn, cấu tạo bởi lớp protein ở phía ngoài cùng và trong cùng, lớp phospholipid ở giữa.

Màng nguyên sinh chất có nhiệm vụ:

- Duy trì áp suất thẩm thấu của tế bào.
- Đảm bảo việc chủ động tích lũy chất dinh dưỡng trong tế bào và thải các sản phẩm trao đổi chất ra khỏi tế bào.
- Là nơi xảy ra quá trình tổng hợp một số thành phần của tế bào, nhất là các chất của thành tế bào và vỏ nhầy.
- Là nơi chứa một số enzym, sự có mặt của một số ribosom trong quá trình tổng hợp protein cũng được phát hiện ở màng nguyên sinh chất.

4- Nguyên sinh chất: chất nguyên sinh của tế bào vi khuẩn là hệ thống keo phức tạp chứa $80 \div 90\%$ là nước. Nước trong tế bào nguyên sinh chất của vi khuẩn ở hai trạng thái:

- Nước tự do chiếm phần lớn, có nhiệm vụ hòa tan các chất và tạo dung dịch keo với chất cao phân tử.
- Nước kết tinh chiếm tỷ lệ nhỏ, thường liên kết với cấu trúc của tế bào như lipid, protein.

5- Nhân tế bào là cơ quan lớn nhất, có thể nhìn thấy dưới kính hiển vi thường, rõ hơn nếu tế bào được nhuộm màu. Nhân là trung tâm điều phối mọi hoạt động của tế bào. Nhân tế bào chiếm khoảng 10% tế bào nhưng nó chứa hầu như toàn bộ DNA của tế bào (95%). Nhân tế bào gồm:

Màng nhân: Nhân được giới hạn bởi màng nhân do hai lớp màng xếp đồng tâm, rải rác trên nhân có các lỗ thủng xuyên qua hai lớp màng gọi là lỗ của màng nhân. Các lớp màng tạo sự thông thương giữa bên trong nhân với tế bào chất bên ngoài nhân. Màng nhân nối liền với lưới nội chất.

Nhiễm sắc thể: Bên trong nhân có hai cấu trúc quan trọng là hạch nhân và nhiễm sắc thể. Chất nhiễm sắc là các DNA của

nhiễm sắc thể ở dạng tháo xoắn, cả hạch nhân và nhiễm sắc thể nằm trong dịch đồng nhất. Nhiễm sắc thể có hình dáng và kích thước đặc trưng chỉ ở kỳ giữa của sự phân bào, lúc đó màng nhân tan. Nhiễm sắc thể gồm có DNA, các protein histon và các protein không histon của nhiễm sắc thể.

Hạch nhân, có hình bầu dục hay hình cầu, dễ nhuộm màu đậm và chỉ nhìn thấy trong các nhân của tế bào chưa phân chia. Hạch nhân là bộ máy sản xuất các ribosom, nó được tạo nên nhờ các DNA từ nhiều nhiễm sắc thể góp chung lại. Các cuộn DNA này chứa các gen mã hóa cho RNA của ribosom. Các RNA sau khi được tổng hợp lập tức gắn với các protein của ribosom tạo ra ribosom. Nhân tế bào biến đổi trong quá trình phân bào.

14.2.3 Đặc tính dinh dưỡng và sinh sản của vi khuẩn

1- Dinh dưỡng của vi khuẩn

Vi khuẩn không có diệp lục nên phần lớn là dị dưỡng, một số tự dưỡng. Vi khuẩn dị dưỡng sống nhờ chất hữu cơ có sẵn bằng hình thức ký sinh hay hoại sinh. Vi khuẩn tự dưỡng nhờ quá trình tổng hợp chất hữu cơ nhờ năng lượng của quá trình oxy hóa chất vô cơ.

Dựa vào quá trình thẩm thấu qua màng lọc của tế bào mà những chất dinh dưỡng nhất định từ ngoài sẽ ngấm vào tế bào, và những chất cặn bã được thải ra ngoài.

2- Sinh sản của vi khuẩn

Vi khuẩn sinh sản theo hình thức tự nhân đôi tế bào với tốc độ sinh sản rất nhanh. Một số loại vi khuẩn có khả năng hình thành bào tử bảo vệ khi gặp điều kiện bất lợi.

Trong hiện tượng bào tử hóa, nhân và một phần chất nguyên sinh bọc lấy nhân biến thành bào tử. Khi vi khuẩn bị dung giải thì bào tử trở co cụm lại, nếu gặp hoàn cảnh thuận lợi thì bào tử phát triển thành vi khuẩn. Bào tử là hình thái có khả năng tồn tại lâu nhất và chịu được nhiều điều kiện khắc nghiệt của môi trường, màng bọc của bào tử khó bắt màu.

14.2.4 Độc tố của vi khuẩn

Nội độc tố có thành phần hóa học là hỗn hợp glucosid-protid-lipid, chịu đựng được nhiệt độ cao (100°C trong một giờ không mất tác dụng). Khi vi khuẩn bị dung giải thì độc tố mới tiết ra.

Ngoài độc tố tiết ra ngoài, độc tính cao, dễ tan và dễ lan rộng, gây hại bằng các tác động vào hệ thống thần kinh hay vào máu.

14.2.5 Các yếu tố ảnh hưởng lên vi khuẩn

1- Yếu tố vật lý

- Vận động cơ học, độ ẩm tăng làm tăng lượng vi khuẩn.
- Mỗi loại vi khuẩn chỉ hoạt động ở một vùng pH nhất định.
- Áp suất thẩm thấu ảnh hưởng mạnh lên sự tăng trưởng của vi khuẩn.
- Ánh sáng: Tia cực tím có tác dụng diệt vi khuẩn (không sống nhờ tổng hợp diệp lục nên không sử dụng ánh sáng).
- Nhiệt độ: Vi khuẩn phát triển không giới hạn trong khoảng nhiệt độ 18÷40°C. Các bào tử chịu đựng 100°C trong 20 phút đến 2 giờ.

2- Yếu tố hóa học

Các yếu tố hóa học có ảnh hưởng đến vi khuẩn như có thể kích thích sự phát triển, ức chế hay tiêu diệt vi khuẩn. Đối với hóa chất sát khuẩn, người ta dựa vào chỉ số phenol để phân loại.

Có nhiều loại hợp chất sát khuẩn khác nhau:

- Acid, bazơ phân giải thành ion hay làm thay đổi pH môi trường, tạo ra tác dụng sát khuẩn.
- Muối kim loại nặng như Cu, Ag, Hg, Au... khi tan trong nước có tác dụng sát khuẩn do phân giải thành ion, nhưng mất tác dụng khi hòa tan vào dầu.
- Hợp chất halogen: fluor, brom, iod, clo. Có tính sát khuẩn rất cao.
- Phenol: nếu sử dụng ở nồng độ thích hợp thì có khả năng diệt cả vi khuẩn lẫn bào tử (dung dịch phenol 5% trong 24 giờ có khả năng diệt những vi khuẩn có sức đề kháng cao nhất).

- Rượu etanol sát khuẩn nhẹ.
- Các aldehyd là độc tố đối với các tế bào vi khuẩn - phenol là chất sát khuẩn mạnh nhất trong nhóm, dùng ở trạng thái hơi hay dung dịch.
- Các thuốc nhuộm có tính sát khuẩn thường được dùng để ức chế sự phát triển của tạp khuẩn trong môi trường chọn lọc.

Tuy nhiên, tác dụng sát khuẩn của các chất còn tùy thuộc vào nồng độ, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ, thành phần của môi trường, số lượng vi sinh vật và khả năng đề kháng của vi khuẩn.

Khi xét nghiệm một hợp chất diệt khuẩn trong một sản phẩm, cần sử dụng mẫu trắng làm đối chứng do nhiều công thức pha chế có một lượng nhỏ nhiều chất có tính kháng khuẩn như pH, chất tạo hương... có thể che ảnh hưởng của chất diệt khuẩn. Sự khác biệt trong độ lớn của miền có sự ức chế sẽ cho biết ảnh hưởng của chất diệt khuẩn.

14.3 VI NẤM

Vi nấm được chia làm hai loại: nấm men và nấm sợi.

14.3.1 Nấm men

Nấm men có đặc điểm chung như sau:

- Tồn tại ở trạng thái đơn bào.
- Đa số sinh sản bằng cách đâm chồi, cũng có khi phân cát tế bào.
- Nhiều loại có khả năng lên men đường.
- Thành tế bào có chứa mannan.
- Thích nghi với môi trường có hàm lượng đường cao, có tính acid cao.
- Nấm men phân bố rất rộng rãi trong tự nhiên, nhất là trong môi trường có chứa đường cao, pH thấp, chẳng hạn như trong hoa quả, rau dưa, mật mía, rỉ đường, mật ong, trong đất ruộng mía, đất vườn cây ăn quả, trong đất có nhiễm dầu mỡ...

1- Hình thái

Nấm men là nhóm vi sinh vật điển hình cho nhóm nhân thật. Tế bào nấm men lớn gấp 10 lần so với tế bào vi khuẩn. Nấm men có nhiều loại khác nhau: hình cầu, hình trứng, hình oval, hình elip, hình thoi, hình cung nhọn, hình tam giác, hình lưỡi liềm...

Có loài nấm men có khuẩn ty hay khuẩn ty giả. Khuẩn ty giả chưa thành sợi rõ rệt mà chỉ là nhiều tế bào nối với nhau thành sợi dài, có loại có thể tạo thành váng khi nuôi cấy trong môi trường dịch thể.

2- Cấu trúc của tế bào nấm men

- Thành tế bào: nấm men dày khoảng 25nm , chiếm 25% khối lượng khô của tế bào. Đa số nấm men có thành tế bào có cấu tạo bởi glucan và manan. Một số nấm men có thành tế bào cấu tạo bởi chitin và mannan. Trong tế bào nấm men còn chứa khoảng 10% protein (tính theo khối lượng khô), trong các protein này có một phần là enzym, ngoài ra trên thành tế bào còn chứa một lượng nhỏ lipit.

- Màng tế bào chất nằm dưới thành tế bào. Màng tế bào chất cấu tạo gồm ba tầng kết cấu khác nhau. Cấu tạo chủ yếu là protein (chiếm khoảng 50% khối lượng khô), phần còn lại là lipit (40%) và một ít polysaccarid. Phần steron trong màng tế bào chất khi được chiếu tia UV có thể chuyển hóa thành Vitamin D₄.

- Nhân của tế bào nấm men được bao bọc bởi một màng nhân như ở các sinh vật có nhân thực khác: màng nhân có cấu trúc hai lớp và có rất nhiều lỗ thủng.

- Ty thể của nấm men cũng giống với các nấm sợi và các sinh vật có nhân khác. Các tế bào nấm men khi già sẽ xuất hiện không bào. Trong không bào có chứa các enzym thủy phân, polyphosphat, lipit, ion kim loại, các hợp chất trao đổi trung gian. Ngoài tác dụng như một kho dự trữ, không bào còn chứa chức năng điều hòa áp suất thẩm thấu của tế bào.

Trong một số tế bào nấm men, ví dụ loài *candida albicans*, còn thấy các vi thể. Đó là các thể hình cầu hay hình trứng, đường kính $3\mu m$, chỉ phủ một lớp màng dày khoảng $7nm$. Vi thể có vai trò nhất định trong quá trình tổng hợp methanol.

3- Sinh sản của nấm men

Nấm men có nhiều hình thức sinh sản khác nhau:

Sinh sản vô tính:

- Nảy chồi ở tất cả các chi của nấm men
- Phân cắt ở chi *schizosaccharomyces*
- Bằng bào tử ở các chi *geotrichum*, *sporobolomyces*, *candida albicans*...

Sinh sản hữu tính:

Bào tử ở các chi *saccharomyces*, *zyrosaccharomyces*, nhiều chi nấm men khác thuộc bộ *Endomycetales*. Bào tử túi được sinh ra trong các túi. Hai tế bào khác giới, đứng gần nhau sẽ mọc ra hai mấu lồi, chúng tiến lại gần nhau và tiếp nối với nhau, chỗ tiếp nối sẽ tạo ra một lỗ thông và qua đó chất nguyên sinh có thể đi qua để tiến hành phối chất, nhân cũng đi qua để tiến hành phối nhân, sau đó nhân phân thành 2, thành 4 thành 8. Mỗi nhân được bao bọc bởi chất nguyên sinh rồi được tạo màng dày xung quanh và hình thành các bào tử túi.

Vào năm 1983 J. A Barnett, R.W Payne và D. Yarrow xác định được 483 loài nấm men được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất các ngành thực phẩm, dược và một số ngành khác. Tuy nhiên bên cạnh đó cũng không ít loại có hại, hoạt động của chúng làm hỏng các sản phẩm thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm.... Có khoảng $13 \div 14$ loại nấm men có hại, đáng chú ý như *candida albicans*, *cryptococcus neoformans*, *T. capitatu*... Trong kiểm tra khả năng lây nhiễm vi nấm trong sản phẩm mỹ phẩm, người ta thường chọn *candida albicans* để thử đối chiếu.

14.3.2 Nấm sợi

Nấm sợi còn gọi là nấm mốc, bao gồm tất cả các mốc mọc trên các sản phẩm thực phẩm, dược phẩm, trên chiếu, trên quần áo, giầy dép... Chúng phát triển rất nhanh trên các nguồn có chất hữu cơ, nhất là ở các khu vực có khí hậu nóng ẩm, trên nhiều vật liệu vô cơ bám bụi. Ví dụ trên thấu kính ống nhòm, máy ảnh, kính hiển vi, chúng phát triển, sinh acid và làm mờ các vật liệu này.

Rất nhiều loại nấm mốc được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, nông nghiệp, môi trường... Tuy nhiên, cũng có nhiều nấm mốc ký sinh trên người, trên động vật và thực vật, gây bệnh khá nguy hiểm, nhiều loại sinh độc tố gây ung thư và các bệnh khác.

Hình thái: Các nấm mốc đều có chiều ngang tương tự như nấm men, cấu trúc cũng tương tự như nấm men. Bên ngoài có thành tế bào, rồi đến tế bào chất, bên trong là tế bào chất với nhân phân hóa. Màng nhân có cấu tạo hai lớp và trên màng có nhiều lỗ nhỏ. Trong nhân có hạch nhân, bên trong tế bào nấm còn có không bào, ty thể, mạng lưới nội chất, bào nang, thể màng biên (nằm giữa thành tế bào và tế bào chất).

14.4 CÁC YẾU TỐ BÊN NGOÀI TÁC ĐỘNG ĐẾN SINH VẬT

14.4.1 Cơ chế vận chuyển chất dinh dưỡng vào trong tế bào vi sinh vật

Vi sinh vật hoàn toàn không có một cơ quan dinh dưỡng riêng biệt như các sinh vật khác. Chất dinh dưỡng được vận chuyển trực tiếp qua thành tế bào qua hai con đường chính:

- Đường thẩm thấu bị động: Trên thành tế bào vi sinh vật có những lỗ nhỏ có tác dụng vận chuyển chất dinh dưỡng từ bên ngoài môi trường vào bên trong nhờ áp suất thẩm thấu. Ngược lại, chất thải trong quá trình trao đổi chất cũng được thải qua những lỗ này giống như màng lọc cơ học, màng này có khả năng lọc đối với chất cần thiết nhất định cần thải.

- Đường hấp thu chủ động: Khi các thành phần dinh dưỡng không có khả năng xâm nhập vào trong tế bào thì hệ permeaza được hoạt hóa (hệ permeaza là một protid hoạt động) liên kết với chất dinh dưỡng, phức chất liên kết này sẽ đi qua thành tế bào, sau đó protid được tách ra.

14.4.2 Các yếu tố tác động đến vi sinh vật

Do sự thay đổi của môi trường sống sẽ ảnh hưởng rất lớn đến quá trình sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật. Đa số các yếu tố đó đều có đặc tính tác động chung biểu hiện ở ba điểm hoạt động: tối thiểu, tối thích, tối đa.

Tác động tối thiểu của môi trường, sinh vật bắt đầu sinh trưởng, mở đầu các quá trình trao đổi chất, có tác dụng kích thích vi sinh vật sinh trưởng.

Tác động cực đại của môi trường, biểu hiện trao đổi chất trao đổi năng lượng lớn nhất. Với tác động cực đại, các vi sinh vật ngừng sinh trưởng và chết.

Tác động tối thích của môi trường, biểu hiện trao đổi chất và trao đổi năng lượng thích hợp, ở đó vi sinh vật phát triển mạnh nhất.

Các yếu tố chủ yếu bao gồm: vật lý, hóa học...

1- Yếu tố vật lý

a- Nhiệt độ

Mỗi sinh vật chỉ có thể phát triển trong một giới hạn nhiệt độ nhất định, ngoài khoảng đó hoạt động của sinh vật bị hạn chế. Tùy theo mức độ chịu nhiệt mà ta có một số khái niệm sau:

- Nhiệt độ tối ưu, ở đó vi sinh vật phát triển thuận lợi nhất (thường ở nhiệt độ thân nhiệt của người 37°C).

- Nhiệt độ cực đại chịu đựng được, quá trình phát triển của vi sinh vật chậm và yếu. Quá nhiệt độ đó, vi sinh vật bị tiêu diệt (khoảng 40 ÷ 45°C). Ở nhiệt độ cao, thường gây chết vi sinh vật một cách nhanh chóng. Đa số vi sinh vật chết ở nhiệt độ khoảng 60 ÷ 80°C. Vì khuẩn có bào tử có thể tồn tại trong nước sôi vài giờ. Bào tử thường bị diệt bởi hơi nước nóng bão hòa ở 140°C trong 3 giờ. Hơi

nước nóng khô có khả năng sát khuẩn cao hơn hơi nước nóng ẩm do có hai tác dụng đồng thời lấy mất nước và hơi nóng. Tương tự, việc lấy mất nước và làm lạnh dần có thể phá hủy tế bào sinh vật.

Nhiệt độ cực tiểu chịu đựng được. Dưới nhiệt độ đó, vi sinh vật tự tiêu diệt (khoảng $15 \div 20^{\circ}\text{C}$). Ở nhiệt độ thấp, thường không gây chết ngay cho vi sinh vật mà nó có tác động lên khả năng chuyển hóa các hợp chất, làm ức chế hoạt động của các enzym, làm thay đổi khả năng trao đổi chất của chúng, từ đó vi sinh vật mất khả năng sinh sản và phát triển, đôi khi bị chết.

b- Độ ẩm

Độ ẩm của không khí, vật liệu hay môi trường đều ảnh hưởng đến sự phát triển và sinh sản của vi sinh vật. Đa số vi sinh vật phát triển tốt khi độ ẩm không khí lớn hơn 80% và độ ẩm môi trường lớn hơn 20%. Nếu hạ thấp độ ẩm sẽ làm rối loạn quá trình sinh lý bình thường của vi sinh vật (nguyên sinh chất thay đổi) vì độ ẩm là một trong những yếu tố làm cho vi sinh vật tiếp nhận thức ăn một cách dễ dàng và đảm bảo hoạt động của hệ enzym. Để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật, người ta thường sấy khô, phơi khô nguyên liệu, hay để vật liệu bảo quản ở nơi khô ráo cho vi sinh vật ít phá hoại.

c- Ánh sáng

Đa số vi sinh vật nhanh chóng bị tiêu diệt khi tiếp xúc với ánh sáng, trừ vi sinh vật tự dưỡng quang năng. Các vi sinh vật gây bệnh nhạy cảm ánh sáng hơn so với vi sinh vật gây thối. Tác dụng chiếu sáng phụ thuộc vào bước sóng của tia sáng, chủ yếu là các tia sáng có bước sóng λ từ $200 \div 300\text{\AA}$ và các tia α , β , γ . Bước sóng càng ngắn thì khả năng tác dụng quang hóa càng mạnh, càng làm cho vi sinh vật dễ bị tiêu diệt, do tia sáng sẽ tác động lên tế bào chất, ion hóa tế bào tạo thành ion H^+ và OH^- . Chính H^+ và OH^- này sẽ kết hợp với oxy tạo nên H_2O_2 và HO_2^- là những chất độc đối với cơ thể vi sinh vật. Lợi dụng đặc điểm này, người ta thường phơi nắng các dụng cụ cần bảo quản, một mặt làm giảm độ ẩm, một mặt tiêu diệt các vi sinh vật phát triển trên bề mặt.

2- Yếu tố hóa học

a- Nồng độ chất hòa tan

Một số vi khuẩn có thể tồn tại trong môi trường nước cất, tuy nhiên nếu không có nguồn cung cấp nitơ và năng lượng chúng không có khả năng tái sinh sản, mà biến thành bào tử. Một vài muối với hàm lượng nhỏ có thể giúp chúng kéo dài sự sống cũng như sự tồn tại của chúng.

Nồng độ các chất hòa tan, môi trường cung cấp nitơ có ảnh hưởng sâu sắc đối với vi khuẩn không bào tử và hai yếu tố quyết định đến sự phát triển của sinh vật. Các muối natri và kim loại nặng với hàm lượng nhỏ có thể kích thích sự phát triển. Tuy nhiên, với nồng độ cao sẽ gây hiện tượng khô sinh lý (mất nước từ trong ra ngoài), tế bào vi khuẩn bị co lại làm cho quá trình trao đổi chất bị đình trệ và tế bào chết.

b- pH

pH của môi trường tác động trực tiếp lên vi sinh vật. Ion hydro làm thay đổi trạng thái điện tích của thành tế bào. Tùy theo nồng độ, chúng làm tăng hay giảm khả năng thẩm thấu của tế bào đối với ion nhất định. Mặt khác, chúng cũng làm ức chế một phần enzym có mặt trên thành tế bào. Sự phát triển của vi sinh vật tùy thuộc rất nhiều vào môi trường acid hay kiềm. Vi khuẩn phát triển thuận lợi nhất trong môi trường trung tính hay kiềm yếu. Vi nấm (men, mốc) phát triển mạnh trong môi trường acid yếu. Nếu pH trong môi trường vượt quá mức độ bình thường đối với vi sinh vật nào đó thì chúng sẽ bị ức chế.

- Đối với vi khuẩn: pH tối ưu là $6,0 \div 8,0$
- Đối với nấm: pH tối ưu là $3,0 \div 6,0$.

c- Khoáng chất

Nguồn thức ăn sinh tổng hợp các thành phần của tế bào gồm 6 nguyên tố chính: C, H, O, N, S, P. Các chất dinh dưỡng vi sinh vật có thể sử dụng cần phải thẩm thấu qua được thành tế bào.

- Nguồn C chính: polysaccharit, rượu, glycerin
- Nguồn N chính: NO_3^- , NH_4^+ và đôi khi lấy N_2 ngoài không khí
- Nguồn P: muối kali như K_2HPO_4 , KH_2PO_4 .
- Nguồn S quan trọng nhất đối với tế bào là cystein, và các acid amin khác dưới dạng -SH.
- Nguồn vitamin rất quan trọng đối với quá trình sinh trưởng, kích thích tố sinh trưởng, đặc biệt là họ vitamin B.
- Nguồn oxy rất quan trọng và cần thiết đối với tất cả các sinh vật hiếu khí.

14.5 SỰ KHỬ TRÙNG VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP KHỬ TRÙNG

14.5.1 Định nghĩa

Khử trùng là quá trình tiêu diệt tế bào sinh dưỡng, bào tử... của vi nấm, vi khuẩn và các loài vi sinh vật khác nhằm tránh các tác hại của chúng lên đối tượng nghiên cứu và sản xuất.

Hiện nay, nhiều phương pháp khử trùng khác nhau đang được áp dụng, bao gồm:

- Tác dụng của nhiệt
- Phương pháp hóa học
- Ánh sáng bức xạ và tử ngoại
- Tiến hành đuổi vi sinh vật.

Việc lựa chọn phương pháp khử trùng, máy móc và dụng cụ, nguyên liệu tùy thuộc vào bản chất vật chất được khử trùng. Ví dụ đối với dụng cụ bằng nhựa, ta chỉ có thể khử trùng bằng ánh sáng và hóa chất không tác động nhựa.

14.5.2 Các phương pháp khử trùng

1- Phương pháp vật lý

a- Khử trùng bằng nhiệt

Hơi nhiệt khô: Các bộ phận nhỏ của máy móc, thiết bị có thể được đun nóng vài giây dưới ngọn đèn bunsen. Các dụng cụ, máy

móc có kích thước lớn có thể khử trùng bằng cách đun nóng hay cho dòng nhiệt khô có nhiệt độ từ $160 \div 180^{\circ}\text{C}$ đi qua ít nhất là 1 giờ, hay ở 140°C trong 3 giờ.

Hơi nhiệt ẩm: Hơi nhiệt tiêu diệt vi sinh vật bằng cách làm đông lại các protein của chúng. Hầu hết các loại tế bào sinh dưỡng của vi khuẩn và nấm đều bị tiêu diệt ở 70°C trong 30 phút, hay tất cả bị tiêu diệt ở nước sôi trong 5 phút nhưng các bào tử vẫn còn sống sót.

Quá trình khử trùng các dụng cụ, nước cất và muối hòa tan được tiến hành bằng cách hấp. Với cách này, hơi nước được cung cấp dưới tác dụng của áp suất khoảng 15 lb/inch^2 sôi ở 121°C . Dưới tác dụng của nhiệt và áp suất sẽ phá hủy cả bào tử cũng như tế bào sinh dưỡng trong khoảng thời gian là $15 \div 20$ phút. Quá trình khử trùng được hoàn toàn và đảm bảo hơn với khoảng thời gian dài hơn. Trong quá trình hấp, phải杜绝 không khí ra khỏi môi trường khử trùng.

Đối với môi trường chứa gelatin và các chất khác không thích hợp đối với quá trình hấp ở nhiệt độ cao, ta có thể tiến hành hấp hơi nóng ở nhiệt độ 100°C trong khoảng 20 phút, thực hiện liên tiếp trong ba ngày:

- Ngày thứ nhất, phá hủy cơ thể tế bào sinh dưỡng, tuy nhiên các bào tử vẫn còn sống sót.

- Ngày thứ hai, tiêu diệt hoàn toàn, các tế bào sinh dưỡng vẫn còn sống sót. Các bào tử bắt đầu nảy mầm tạo thành các tế bào sinh dưỡng.

- Ngày thứ ba, tiêu diệt hoàn toàn các tế bào - cơ thể sinh dưỡng do các bào tử tạo ra.

b- Khử trùng bằng cách lọc

Phương pháp này được sử dụng cho việc khử trùng các vật liệu không bền nhiệt, hầu hết các thiết bị lọc này đều làm việc ở áp suất chân không.

Thiết bị lọc seitz sử dụng tấm đệm lót amiăng đặt trên tấm lọc bằng thủy tinh có bề dày $1 \div 1,5\mu m$.

Thiết bị lọc candle được sử dụng cho mục đích khử trùng, do đó chính các thiết bị lọc này cũng cần phải khử trùng trước khi sử dụng.

c- *Khử trùng bằng ánh sáng*: Tia rögen, tia γ sử dụng để thanh trùng phòng vô trùng.

2- Phương pháp hóa học

Nhiều chất hóa học có tác dụng tiêu diệt vi khuẩn, khả năng tác dụng này có ý nghĩa vô cùng to lớn trong sản xuất. Cơ chế tác dụng và mức độ hiệu quả của chúng khác nhau, ít đồng nhất, phụ thuộc bản chất hóa học, điều kiện sử dụng và từng loại vi sinh vật cụ thể.

Ester, alcol, dung dịch kiềm yếu có tác dụng làm tan chất lipid có trong thành phần của tế bào. Muối kim loại nặng, kẽm, acid, formol làm đông tụ protein, làm thay đổi thành phần bào tương của vi sinh vật.

Acid nitric, clor, bột clor, permanganat kali, các chất hữu cơ oxy hóa mạnh có khả năng phá hủy hoàn toàn tế bào vi sinh vật. Các chất khác như glycerin, dung dịch đường hoặc muối nồng độ cao làm tăng áp suất thẩm thấu, gây mất nước tế bào.

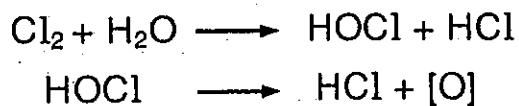
Đối với kỹ thuật diệt khuẩn ẩm, dùng hóa chất ở dạng dung dịch, huyền phù hay bột. Còn đối với chất ở dạng khí, dùng ở dạng khí hoặc hơi.

Các hóa chất thường được dùng để diệt khuẩn:

Kiềm và muối: NaOH 0,1% với pH = 10, ở nồng độ này vi sinh vật bị tiêu diệt trong khoảng từ 1 đến 2 phút ở nhiệt độ 40°C (không được dùng đối với thiết bị được làm bằng nhôm). Na_2CO_3 1% hay 0,5% thường được sử dụng ở nhiệt độ 55°C.

Halogen và các dẫn xuất của nó: Clor là chất diệt khuẩn rất mạnh, có thể sử dụng ở dạng nước hay dạng khí, tác dụng của chúng lên tế bào dinh dưỡng, bào tử không đồng đều. Nồng độ rất

nhỏ cũng đủ tiêu diệt vi sinh vật. Phản ứng của clo với nước theo cơ chế sau:



Bột clo CaOCl₂ là dạng hypoclorit được ứng dụng nhiều trong công nghiệp, thường sử dụng nồng độ 2%.

Bảng 14.1 *Khả năng diệt khuẩn của clo*

Thời gian tương tác (ph)	Lượng vi sinh vật trong 1 mg nước phụ thuộc nồng độ clo (mg/l)			
	0,5	1,0	2,0	4,0
0	1.800.000	1.800.000	1.800.000	1.800.000
1	13900	1940	350	285
2	6000	970	24	8
5	4500	640	15	5

Hợp chất kim loại nặng chủ yếu là các hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ thủy ngân, đồng, bạc, chúng có khả năng làm đông tụ protein của vi sinh vật.

Clorua thủy ngân được sử dụng dạng dung dịch. Ở nồng độ 1/1000, tiêu diệt các tế bào dinh dưỡng trong vòng 1 đến 30 phút, nồng độ 1/5000 tiêu diệt các bào tử.

Các *hợp chất bạc* có nhiều dạng khác nhau. Trong y học thường sử dụng nitrat bạc, có thể diệt được vi sinh vật ở nồng 1/10.000.000.000.

Phenol và các dẫn xuất của chúng sử dụng ở nồng độ 1/100. Ở nồng độ này, phần lớn những tế bào dinh dưỡng bị tiêu diệt sau 5 đến 10 phút.

Hexachlorophene (G11), Dichlorophene(G4): sự hiện diện của clo trong nhóm biphenol làm tăng hiệu ứng chống vi khuẩn cả gram âm lẫn gram dương. Số nhóm halogen càng nhiều, tính chống khuẩn càng cao; khi halogen ở vị trí 4 có tính chống khuẩn gam âm cao, ít độc hơn phenol. G11 thường được sử dụng để khử trùng mùi của cơ thể, tránh viêm da (xà phòng diệt khuẩn).

Hợp chất amoni bậc 4: một số chất hoạt động bề mặt cation, hợp chất amoni bậc 4 có khả năng chống lại vi khuẩn gam âm lẫn gam dương và vi nấm. Ví dụ, benzalkonium chloride (alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride), chất này được xem như thuốc sát trùng được dùng rộng rãi trong y, dược và mỹ phẩm. Tất cả các hợp chất amoni bậc 4 bị giảm hoạt tính khi có sự hiện diện của các chất hoạt động bề mặt anion. Thường chúng được sử dụng ở nồng độ 0 ÷ 2% trong các sản phẩm khử mùi cá nhân, nước thơm, dầu gội trị gàu, sản phẩm cho trẻ em, sản phẩm trị mụn trứng cá...

Các chất khí: nhiều chất khí khác nhau có khả năng tiêu diệt vi sinh vật (SO₂, formalin...).

Formalin: Formalin làm biến tính protid của vi sinh vật bằng cách tác dụng lên nhóm amin. Nồng độ formalin 5% tiêu diệt bào tử sau 30 phút, 2% sau 60 phút và 1% sau 2 giờ. Trong thực tế, thường sử dụng dung dịch 2% được pha loãng từ dung dịch formalin 40%.

14.6 VỆ SINH TRONG SẢN XUẤT MỸ PHẨM

Chất lượng sản phẩm phụ thuộc toàn bộ quá trình, bắt đầu từ lúc thu mua nguyên vật liệu cho đến lúc sản xuất, phân phối và tiêu thụ sản phẩm. Việc kiểm chất lượng sản phẩm (KCS) là một thước đo đánh giá một quy trình sản xuất. Dây chuyền không hợp vệ sinh sẽ ảnh hưởng đến chất lượng cuối cùng. Bụi, chất bẩn hay khí thải ô nhiễm thải ra trong khu vực sản xuất có thể gây hư hại cho sản phẩm, do đó cần giữ vệ sinh cho dây chuyền sản xuất, khu vực sản xuất và trang thiết bị sản xuất. Việc thiết kế, lắp đặt thiết bị phải thuận lợi cho việc vệ sinh sau này. Thông thường việc ô nhiễm thường xảy ra trong các khâu cuối cùng do thiết bị và dụng cụ không được tẩy trùng một cách triệt để. Để sản phẩm mỹ phẩm có chất lượng tốt, cần quan tâm các điểm sau đây:

- Luôn duy trì sự sạch sẽ
- Chú ý vệ sinh cá nhân
- Phát triển chương trình sạch sẽ và vô trùng

- Kiểm tra nguồn nước
- Tăng cường kiểm soát nguyên liệu thô
- Tham gia hệ thống quản lý chất lượng
- Luôn kiểm tra vi sinh vật trong từng khâu trong sản xuất mỹ phẩm.

Sự hiện diện của vi sinh vật với số lượng lớn trong quá trình phôi chế sản phẩm rất bất lợi vì như thế xác suất làm hỏng sản phẩm rất cao (thay đổi về màu, mùi, tính chất...). Ngoài ra, còn có thể có sự xuất hiện của một số vi sinh vật có hại đến sức khỏe con người, rất tiếc sự cảnh báo này vẫn chưa được chú trọng.

14.6.1 Những nguồn ô nhiễm

1- Môi trường: Việc kiểm soát môi trường sẽ làm giảm rủi ro ô nhiễm sản phẩm. Sàn và tường phải không hấp phụ và chịu được những tác nhân chống vi khuẩn. Tường được rửa định kỳ và sàn được lau mỗi tối. Nước đọng, rác bẩn và các mảnh vụn phải được quét dọn càng sớm càng tốt. Rãnh thoát nước phải được đậy kín và được lưu ý vệ sinh thường xuyên vì chúng nhanh chóng trở thành nguồn ô nhiễm. Không khí trong quy trình sản xuất phải được làm sạch, ống dẫn khí phải được vệ sinh thường xuyên và bề mặt trần cũng phải được giữ sạch. Ngoài ra, sự ô nhiễm có thể bắt nguồn từ các dụng cụ vệ sinh: xô, giẻ lau, bàn chải. Hạn chế tối đa sự di chuyển trong khu sản xuất, nhất là khu ra sản phẩm và ra bao bì.

Đó là những yếu tố cần phải được quan tâm xem xét. Mặc dù trong sản phẩm có chất bảo quản nhưng sự tồn tại nhiều vi sinh vật trong môi trường sản xuất có ảnh hưởng lâu dài đến sản phẩm, nó sẽ làm giảm hạn sử dụng và chất lượng sản phẩm, xa hơn nó sẽ gây hại cho người sử dụng.

2- Nhà xưởng: phải sạch sẽ, thông gió và đủ sáng. Các khu vực như phòng chứa vật liệu, lối băng ngang, phòng thí nghiệm... phải giữ sạch và ngăn nắp, vật liệu thừa cần được thu gom và đưa đến nơi thích hợp.

3- Sàn và tường: Sàn phải làm bằng vật liệu không thấm nước, không có vết nứt và khe hở, luôn được giữ trong tình trạng tốt do bụi cơ, chất gây ô nhiễm có thể đưa vào trong nhà xưởng qua đế giày, bánh xe đẩy.

Tường phẳng, không thấm nước, dễ lau chùi bề mặt. Các lỗ hở khi có đường ống đi qua phải làm kín.

4- Trang thiết bị: Khi thiết kế và chế tạo thiết bị, ngoài việc quan tâm năng suất sản lượng, ta còn phải quan tâm đến khả năng bị lây nhiễm, do đó thiết bị phải được thiết kế thế nào để vệ sinh thiết bị dễ dàng.

Quá trình vệ sinh không được xem nhẹ trong trong thiết kế thiết bị. Thiết bị được làm bằng vật liệu chịu được những phương pháp tẩy rửa thông thường và thường được sử dụng là thép không rỉ. Các bộ phận khác có liên quan như là tấm đệm, cầu thang, tay vịn... cũng cần được vệ sinh.

5- Quy trình sản xuất

Nguyên nhân lây nhiễm

- Tẩy rửa chưa sạch bồn chứa
- Không khí có vi khuẩn, bào tử

Đường lây nhiễm

- Truyền qua máy vô chai
- Truyền qua container
- Truyền qua các bộ phận điều khiển.

6- Nguồn lây nhiễm khác

Thông thường những nơi chúng ta ít quan tâm cũng là nơi phát sinh nguồn ô nhiễm. Nguyên nhân chủ yếu do:

- Thiếu quan tâm, liên hệ giữa người điều hành và công nhân
- Thiếu sự giám sát, đặc biệt là vào buổi sáng sớm
- Thiết bị lắp đặt ở chỗ khó vệ sinh
- Thay đổi năng suất, giảm giá thành
- Thay đổi nhanh chóng công nhân
- Nhập nguyên liệu không qua phòng thí nghiệm.

14.6.2 Tẩy rửa và tẩy uế

Tẩy rửa và tẩy uế là một phần của quy trình sản xuất, đòi hỏi không chỉ hiểu biết chi tiết về quá trình sản xuất và thiết bị mà còn đòi hỏi cả sự hiểu biết về đánh giá hiệu quả của quá trình tẩy rửa. Việc đó dẫn đến việc sử dụng nhân công, chọn thiết bị tẩy rửa, bột giặt và những tiêu chuẩn đi kèm khác. Dưới đây là một số vấn đề quan trọng cần được xem xét:

- Chất lượng sản phẩm sau khi sử dụng
- Khả năng tiệt trùng bền vững
- Khả năng bị tái nhiễm trong suốt quá trình sản xuất, vô bao bì
- Luôn tìm cách ngăn ngừa vi sinh vật có hại.

Dù luôn quan tâm đến việc tiệt trùng và vệ sinh dụng cụ, thiết bị nhưng những bất thường vẫn có thể xảy ra. Để hạn chế vấn đề này là làm một cuốn sổ nhật ký tường trình mọi việc diễn ra hằng ngày trong sản xuất. Khi đó, người điều khiển có thể nhanh chóng tìm ra vấn đề sai sót và sửa chữa nhanh chóng.

1- Việc vệ sinh của nhân viên

Do việc nhận xét sai lầm là hiệu quả việc tẩy rửa không góp phần vào lãi tổng cộng của kinh doanh, mà họ đã xem nhẹ. Đó là sai lầm lớn, sự sai sót gây ra bởi công nhân vệ sinh cũng quan trọng và có trách nhiệm ngang bằng với sự sai sót của công nhân trong những quá trình khác. Nhân viên vệ sinh cần được đào tạo vận hành máy móc, lau chùi dụng cụ, vật liệu thường sử dụng và hướng chính sách đai ngộ, huấn luyện, giải thích trách nhiệm của họ trong kinh doanh.

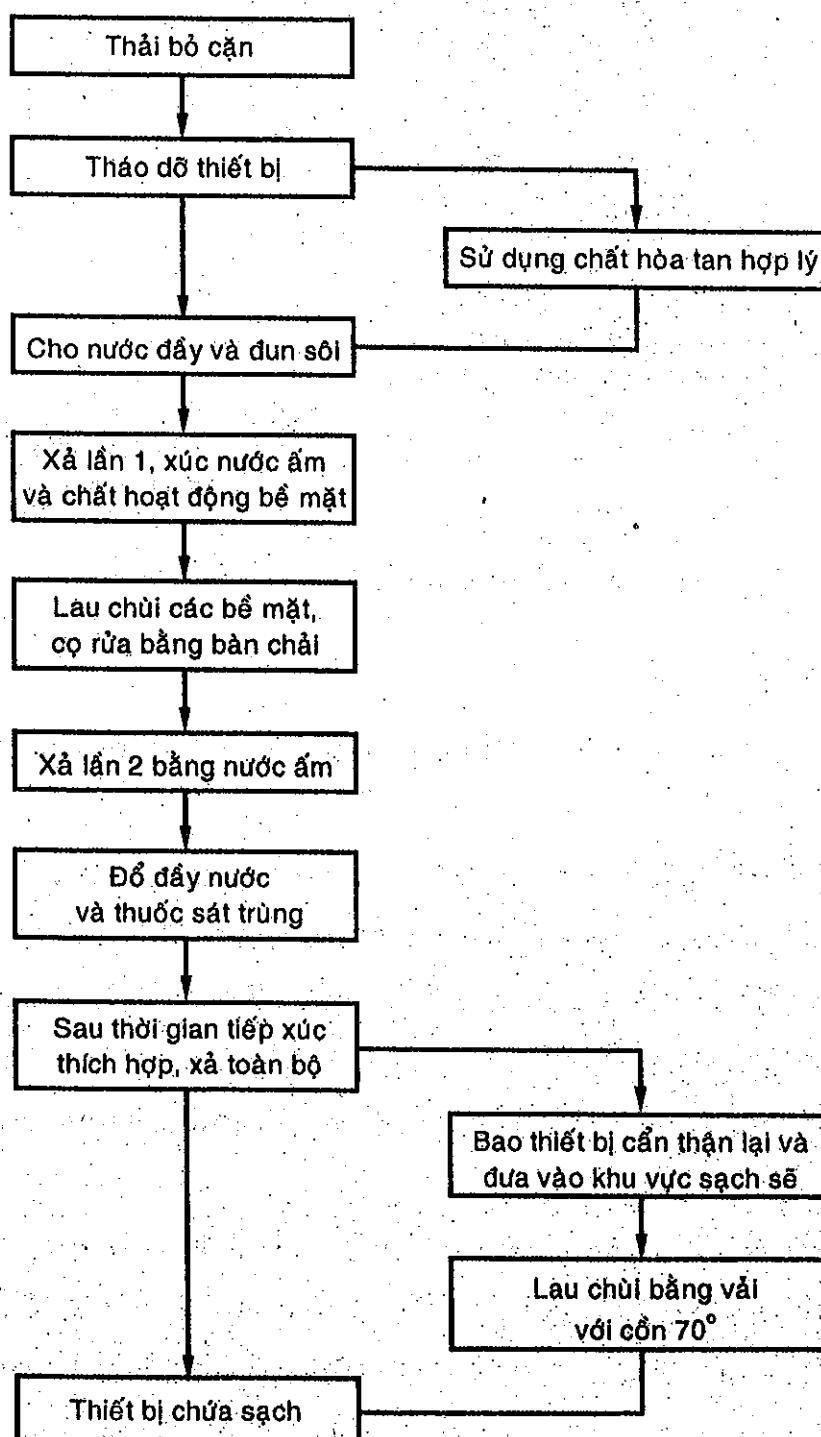
Nhân viên phải được cung cấp phương tiện bảo hộ gồm giày cao su, găng tay cao su và nón. Các dụng cụ này được để ở nơi sạch sẽ để tránh sự lây nhiễm từ quần áo bẩn. Quá trình tẩy rửa sẽ được thực hiện trong khoảng thời gian cho phép, thu gọn làm sạch và bảo quản các dụng cụ cẩn thận.

2- Tẩy rửa dụng cụ và thiết bị

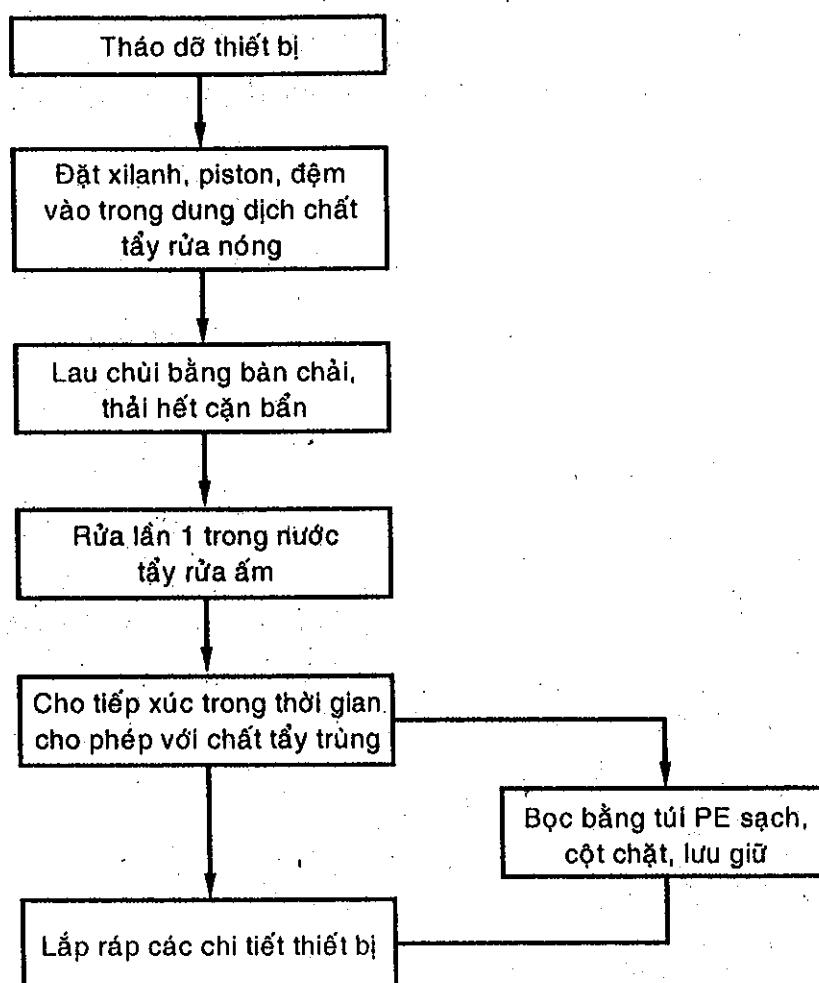
Một phương pháp tẩy rửa hiệu quả cần:

- Lựa chọn đúng loại máy móc và dụng cụ sử dụng
- Kế hoạch hợp lý
- Chọn và sử dụng dụng cụ tẩy rửa thích hợp
- Sử dụng đúng chất làm sạch và đúng nồng độ cho phép.

Sơ đồ 14.1 Quy trình vệ sinh thiết bị chứa



Sơ đồ 14.2 Quy trình vệ sinh thiết bị vô chai



Tẩy uế dụng cụ

Để tẩy uế dụng cụ thường người ta dùng hơi nước và hóa chất tẩy uế.

Tẩy uế bằng hơi: Trước khi sử dụng phương pháp này phải xem xét khả năng chịu đựng của dụng cụ, thời gian tiếp xúc, nhiệt độ thấp nhất ở cuối quá trình khoảng $72 \div 80^{\circ}\text{C}$. Thời gian tiếp xúc thường 30 phút hay nhiều hơn, dưới tác dụng áp suất $1 \div 5\text{ psi}$ trong 20 phút, hay ở áp suất cao hơn trong 5 phút. Nước sau khi sử dụng được lọc cặn để dùng lại.

Tẩy uế bằng hóa chất: Một số chất hóa học có khả năng kìm hãm và ức chế sự phát triển của vi khuẩn. Hợp chất anion tác động mãnh liệt hơn ở pH acid và cation ở pH baz. Acid mạnh và kiềm có khả năng ức chế vi khuẩn: acid lactic là một chất bảo quản tự nhiên

cho sản phẩm lên men và muối của acid propionic, hiện nay được thêm vào trong thực phẩm như bánh mì để làm chậm sự phát triển của nấm mốc. Các halogen như Cl₂ cũng được sử dụng nhưng không thông dụng vì nó ăn mòn thiết bị khi ở nồng độ cao.

- Tác nhân alkyl bằng cách pha loãng formol và etylen oxide trong CO₂, nhằm thay thế 'H' không bền của -NH₂ và -OH trong protein và acid nucleic, cả ở -COOH và -SH của protein. Do tính chất thẩm thấu nên nó có khả năng tác động mạnh.

- Phenol có khả năng biến tính protein của vi sinh vật. Tính sát trùng của nó được tăng cường bởi H⁺ hay alkyl thay thế trên mạch vòng, nhóm tăng khả năng phân cực -OH và kìm hãm phân tử ky nước, chính những lý do này làm cho phenol trở nên hoạt động tốt hơn. Xà phòng trong khoảng nồng độ thích hợp làm tăng độ hòa tan và đẩy mạnh quá trình thẩm thấu.

- Cồn (rượu): trong nhóm này etanol được dùng nhiều nhất nhưng hiện nay rượu isopropanol đang thay thế dần do khả năng ít bay hơi và hiệu quả êm dịu. Vài chất tẩy rửa hữu cơ như formaldehyd và phenol và ít hiệu quả trong cồn hơn trong nước vì chất tẩy uế lúc đó bị giảm ái lực với các vi khuẩn hơn. Rượu béo chứa 8÷10 C, ít hòa tan trong nước nên hạn chế sử dụng.

- Chất tiệt trùng hóa học khác: chất hữu cơ hòa tan khác như ete, C₆H₆, aceton, cloroform có khả năng tiêu diệt vi khuẩn nhưng không đảm bảo tẩy uế hoàn toàn. Glycerol có tác dụng diệt khuẩn tốt được dùng làm chất bảo quản cho vacxin và các hoạt chất sinh học.

Propylen glycol và dietylen glycol có tính diệt khuẩn trong không khí nhưng ít hiệu quả vì chịu ảnh hưởng của độ ẩm. Độ ẩm cao làm propylen loãng, ở độ ẩm thấp vi khuẩn không tương tác với glycol. Ngoài ra, glycol không có tác dụng tẩy uế bề mặt như sàn nhà, tường, chúng được sử dụng khi tẩy rửa các thiết bị phản ứng không có hơi nước hay không chịu hơi nước.

- Hợp chất halogen như Cl₂ và I₂:

Cl_2 dùng trong công nghệ dược phẩm và mỹ phẩm chăm sóc da. HCl hay chloramin có vùng hoạt động rộng, nhưng đắt và ăn mòn dụng cụ và thiết bị.

I_2 cũng được sử dụng như chất tẩy rửa vết bẩn và chất tiệt trùng, nhưng có vấn đề khi sử dụng đối với các loại thiết bị bằng thép.

Hợp chất anion không có mùi, ít độc, ít ăn mòn kim loại hơn, chúng có tác động êm dịu, khi được dùng ở nhiệt độ thích hợp thì rất tốt.

3- Chọn chất tẩy rửa

Để hiệu quả tẩy rửa tốt, cần phải tăng hoặc hạ thấp nhiệt độ hoặc tăng giảm chất tẩy rửa hoặc tăng thời gian phản ứng lâu hơn. Ngoài ra còn phụ thuộc bề mặt của thiết bị, loại bề mặt khác nhau thì cần hợp chất tẩy rửa khác nhau và thời gian khác nhau.

Chọn chất sát trùng thích hợp cho dụng cụ tẩy rửa là vấn đề tương đối khó khăn, cần phải biết tính chất lý, hóa học, ưu nhược điểm của chất tẩy rửa. Sau đó chất sát trùng cần được kiểm tại phòng thí nghiệm vi sinh để xác định tính chất, hiệu quả và cách thực hiện chất sát trùng để tẩy uế. Các chất tẩy uế mới cần phải được kiểm tra về tính khả thi và khả năng tẩy rửa trên toàn bề mặt thiết bị và chỉ sử dụng khi đáp ứng được nhu cầu.

4- Thông số về tẩy rửa, tẩy uế và nước thải

Tẩy rửa: Trong quá trình sản xuất thì bụi và sản phẩm thừa bị tách ra khỏi bề mặt thiết bị. Qua nghiên cứu, người ta thấy việc di chuyển sản phẩm là phản ứng hóa học. Nếu m_a là khối lượng trong mỗi đơn vị bề mặt, t là thời gian di chuyển, ta có:

$$\frac{dm_a}{dt} = -k_r \cdot m_a \quad (14.1)$$

trong đó: k_r - tỷ lệ mô tả không thay đổi vận tốc của việc tẩy rửa

k_r - tùy thuộc vào các giá trị: loại và lượng chất tẩy rửa; vật liệu và tính chất bề mặt; loại và tính chất dư thừa còn lại; nhiệt độ hòa tan; máy cung cấp năng lượng.

Sehlussles nhận ra rằng, mỗi chất có tác dụng tẩy rửa tốt nhất trong một khoảng nồng độ xác định, do đó cần phải dùng đúng và đủ. Ngoài ra cần xem xét đến cả bề mặt, cấu trúc bề mặt cần tẩy rửa, bề mặt trơn, láng thì dễ chùi rửa và ngược lại với bề mặt gồ ghề, nhám thì khó chùi rửa.

Phương pháp chùi rửa, có hai phương pháp chùi rửa: hở và kín. Trước tiên cần phải lấy hết sản phẩm dư khỏi thiết bị, sau đó tiến hành chùi rửa. Nếu ít chất bẩn, lượng vi khuẩn ít thì ta chỉ cần làm một bước.

Chùi rửa hở sử dụng khi cần tẩy rửa một bề mặt lớn như khu sản xuất, bề ngoài của ống, dụng cụ sản xuất như xẻng, cánh khuấy. Thường sử dụng chất tẩy rửa nhiều bọt vì nó dễ lôi kéo chất bẩn.

Chùi rửa kín dùng cho máy móc, các ống nối, bồn chứa. Chất tẩy rửa và tẩy uế sẽ hòa tan trong bồn chứa được cung cấp đến máy móc và chùi rửa ở điều kiện áp suất cao, phương pháp này ít gây sai sót khi vận hành.

Sự tẩy uế: tẩy uế cho bề mặt rắn có thể sử dụng phương pháp nhiệt và hóa chất.

14.6.3 Những quy định đảm bảo vệ sinh

1- Nhân viên: Ăn, uống, hút thuốc hoàn toàn bị cấm đối với nhân viên trong khi làm việc. Tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa nguyên liệu và tay trần, mọi hoạt động đều phải có trang bị bảo hộ. Trang phục cung cấp cho công nhân phải thích hợp vì quần áo bẩn cũng là nguồn ô nhiễm lớn. Áo quần chỉnh tề, ngăn nắp và thường xuyên được giặt ủi. Người không phận sự thì miễn vào khu sản xuất vì có thể là nguồn lây nhiễm. Các vi khuẩn sống trên da người có thể là nguồn ô nhiễm lớn, do đó đòi hỏi người công nhân phải chùi rửa chân tay, tắm rửa sạch sẽ và phải mặc đồ bảo hộ.

Vi khuẩn còn có thể xuất phát từ việc hắt hơi, sổ mũi... nên cần phải trang bị khẩu trang cho công nhân.

2- Phòng giặt và toilet: Kiểm tra thường xuyên bồn rửa chén, buồng tắm và vòi sen, bồn xả cầu, khóa và sàn nhà. Việc sử dụng xà bông cục và khăn lau cho việc rửa tay nên thay thế bằng dung dịch xà bông khử trùng hay giấy sử dụng một lần rồi bỏ. Nhiều nơi dễ thâm nhập vi khuẩn như bàn ngồi toilet, chậu rửa và khóa, ngay cả khóa cửa cũng được xem xét thường xuyên. Nguồn nước sử dụng phải đảm bảo vệ sinh.

3- Nguyên vật liệu phải được kiểm tra trước khi nhập vào nhà máy, được kiểm lại sau khi vào nhà máy và phải được bảo vệ và kiểm tra tránh nhiễm bẩn trong suốt quá trình lưu trữ. Nguồn nguyên liệu cần quan tâm nhiều nhất là nước. Sau khi kiểm tra hoàn tất tất cả các cuộc kiểm tra vi khuẩn, nguyên vật liệu có thể được chuyển đến nơi chứa và giữ trong vùng cách ly. Điều kiện bảo quản phải chống được các va chạm cơ học, tác nhân hóa học và vi khuẩn xung quanh. Nguyên vật liệu nên được kiểm tra định kỳ 6 tháng một lần. Trong quá trình hoạt động, khi kiểm tra thấy việc vi khuẩn xuất hiện và tăng dần số lượng thì phải tìm biện pháp giải quyết nhanh chóng.

4- Nơi lưu trữ bao gồm nơi chứa nguyên liệu khô, đóng gói vật liệu, sản phẩm trung gian hay sản phẩm hoàn chỉnh. Nơi lưu trữ cần phải được giữ sạch sẽ, khô ráo. Vật liệu, sản phẩm nên để cao hơn sàn nhà để đảm bảo khô và sạch sẽ.

5- Bao bì sản phẩm: Sản phẩm được chứa trong bao bì, đóng kín và xếp vào container, cần phải được niêm phong chắc chắn và kín để đảm bảo vận chuyển và chuyên chở. Quy trình đóng gói phải theo tuân theo quy định nghiêm ngặt. Các loại bao bì đóng gói như lọ, chai, thùng phải được đóng kín, sát trùng và trong thùng phải lót để chống va đập. Chai lọ có thể được khử trùng bằng nguồn không khí nóng, sạch trước khi sử dụng.

Vệ sinh công nghiệp đóng một vai trò rất quan trọng trong quy trình sản xuất. Sự coi thường vệ sinh trong sản xuất dẫn đến

kết quả rất tai hại, làm thất thoát hư hao nguyên liệu trong sản xuất, làm giảm chất lượng sản phẩm. Vì vậy, vấn đề vệ sinh trong tất cả các khâu trong sản xuất cần phải được quan tâm chặt chẽ và nghiêm túc.

14.7 BẢO QUẢN MỸ PHẨM

14.7.1 Chất bảo quản

Chất bảo quản là những chất ngăn ngừa sự phân hủy do tác động lý hóa hoặc do vi sinh vật có trong sản phẩm.

14.7.2 Một số chất bảo quản sử dụng thông dụng trong mỹ phẩm

1- Triclosan

Tên khoa học: 2,4,4-tricloro-2-hydroxydiphenyleter

Tên thông dụng: Triclosan

Trọng lượng phân tử: 289,5g/mol

Lý tính: triclosan là bột, dạng tinh thể trắng hay trắng ngà, có mùi nhẹ của hợp chất vòng thơm. Nhiệt độ nóng chảy $54 \div 57^{\circ}\text{C}$, $pK_a = 7,9$. Triclosan không tan trong nước, tan trong các dung dịch kiềm.

Hoạt tính: khoảng hoạt tính rộng, tiêu diệt được vi khuẩn gram- và gram+, đặc biệt là các vi khuẩn gây mùi hôi cho cơ thể, giữ được tác dụng trong nhiều giờ ngay cả khi ở nồng độ thấp. Tương hợp với nhiều hợp chất nên rất dễ phối vào nhiều loại sản phẩm.

An toàn: tăng cường tác dụng diệt khuẩn khi thêm sodium cumen sulphonat, acid citric monohydrat, monoethanolamin.

Đặc tính sử dụng

- Ở nồng độ $< 1\%$ không gây dị ứng da
- Ở nồng độ $> 1\%$ dễ gây dị ứng da
- Trong kem đánh răng, không vượt quá 0,3%
- Trong nước súc miệng, không vượt quá 0,1%
- Trong sản phẩm khử mùi: 0,15 \div 0,3%
- Trong nước rửa tay tiệt trùng: 2,0 \div 4,0%
- Trong các sản phẩm rượu dùng cho phẫu thuật: 0,2 \div 0,5%.

Ứng dụng: làm chất bảo quản trong các sản phẩm mỹ phẩm và tẩy rửa, sản phẩm tiệt trùng và khử mùi hôi. Một trong những hãng sản xuất triclosan là jrgasan DP300.

2- *Dẫn xuất của hydantoin*

Tên khoa học: monometylol dimethylhydantoin

Tên thông dụng: MDMH

Lý hóa tính: MDMH là tinh thể rắn màu trắng, nóng chảy ở 100°C, tan hoàn toàn trong nước và rượu. Dung dịch MDMH trong môi trường acid giải phóng HCHO, phản ứng nhanh hơn khi đun nóng. Khi gia nhiệt ở trạng thái khô, nó chuyển thành nhựa dimethylhydantoin formaldehyd tan trong nước.

Hoạt tính và độc tính: có tác dụng bảo quản các sản phẩm mỹ phẩm. Tác dụng bảo quản theo cơ chế giải phóng chậm HCHO. Lượng HCHO trong chất rắn chiếm 19%, nên chỉ với một lượng nhỏ MDMH, cũng đảm bảo được hiệu quả bảo quản. Tuy nhiên, dễ gây dị ứng và ảnh hưởng đến mùi sản phẩm.

Ứng dụng: thường được dùng làm chất bảo quản trong dầu gội với nồng độ 0,1 ÷ 1%.

3- Các este của acid p-hydroxybenzoic có độc tính thấp, được sử dụng rộng rãi để ngăn chặn sự phá hủy của vi khuẩn và vi nấm. Sự khác nhau giữa hoạt tính của các este thể hiện trong bảng 14.2. Qua nghiên cứu, sử dụng hỗn hợp este có hiệu quả tốt hơn một este.

4- Hợp chất cloramin T: Cloramin T là muối Na p-toluen sulfocloamid có mùi nhẹ, rất ổn định ở nồng độ 2% và không gây dị ứng, thỉnh thoảng được dùng làm chất bảo quản trong mỹ phẩm.

5- Tinh dầu: Một số tinh dầu sau có tính sát khuẩn: tinh dầu bạch đàn, tinh dầu hoa hồng, cam, sả, nguyệt quế, hoắc hương, lài, hồi, chanh. Cơ chế tác dụng của chúng rất phức tạp. Thông thường tinh dầu được sử dụng đồng thời làm hương liệu và chất bảo quản.

6- *Glycerin hay glycerol C₃H₈O₃*

14.7.3 Một số chất vừa có tính bảo quản sản phẩm vừa có tính năng riêng

1- Chất khử mùi cá nhân

Mùi cơ thể có ở tất cả mọi người, chủ yếu do da không thường xuyên được làm sạch các chất thải, chất nhờn và vi khuẩn. Mùi trên da khó được làm sạch hoàn toàn bởi việc tắm bằng xà phòng và nước, dù có giảm bớt, nhưng vẫn còn rất nhiều vi sinh vật tồn tại giữa các lớp da và trong các tuyến mồ hôi, tuyến dầu và thêm vào đó sự tăng trưởng quá nhanh của vi khuẩn.

Vi sinh vật cô lập được trên da chia làm hai loại: thường trú và tạm thời. Loại vi sinh vật thường trú thường sống trên hoặc ở các tuyến; loại tạm thời được lưu lại trên da từ không khí và quần áo, cả hai loại đều góp phần tạo thành mùi tạm thời cho cơ thể.

Hai loại tuyến mồ hôi được tìm thấy chủ yếu ở vùng dưới cánh tay hoặc những tuyến nhỏ ở khắp cơ thể có liên hệ với nang tóc và các tuyến mỡ dưới da.

Tuyến ecrime là tuyến bài tiết mồ hôi sạch, góp phần vào việc điều hòa thân nhiệt bằng cách bay hơi (có liên quan đến kích thích nhiệt và phản xạ của hệ thần kinh trung ương).

Tuyến apocrine là tuyến bài tiết mồ hôi sệt hơn, dù lượng nhỏ, nhưng có mùi đặc trưng (sinh mồ hôi ngay khi có kích thích trên não).

Mồ hôi từ hai tuyến trên cùng với mỡ, chất nhờn trên da tạo thành môi trường lý tưởng để vi sinh vật phát triển. Để ngăn chặn và loại bỏ mùi trên da, cần phải thực hiện những biện pháp sau:

- Không chế việc đổ mồ hôi bằng cách dùng chất chống đổ mồ hôi như nhôm clorhydrat, được dùng ở hàm lượng 10÷20%. Với hàm lượng này cũng làm giảm hoạt động của vi khuẩn trên da.
- Dùng chất diệt khuẩn để ngăn chặn việc hình thành mùi.

Việc lựa chọn chất diệt khuẩn phụ thuộc vào:

- Dạng sản phẩm (lỏng, gel, kem, xà phòng, thanh, bột): chất diệt khuẩn phải tương hợp tốt với các thành phần trong sản phẩm nền.

- Tính đa năng, có nghĩa là khả năng ức chế vi khuẩn gram- và gram+ như nhau, có hiệu quả trên loại vi khuẩn thường trú và tạm thời.

Một vài chất diệt khuẩn được sử dụng như:

- Hexachlorophene: khử mùi hôi, ức chế chủ yếu vi khuẩn gram+ và staphylococcus, được dùng trong các sản phẩm kem, nước thơm. Hexachlorophene bị giảm hoạt tính theo thời gian vì khả năng ức chế vi khuẩn gram+ thấp.

- Hợp chất cation ammonium bậc 4 có tác dụng khử mùi hôi hiệu quả nhưng việc sử dụng bị hạn chế, chỉ sử dụng trong sản phẩm kem.

2- Thuốc sát trùng và trị gàu

Khác với bệnh vảy nến, hiện tượng da đầu bị đóng vảy gọi là gàu. Có hai dạng gàu:

- Dạng 1 nhận biết nhờ sự xuất hiện chất nhờn thừa
- Dạng 2 nhận biết nhờ những vảy khô.

Nếu vảy khô không màu, được gọi là gàu thường hay gàu sinh lý, nếu vảy khô có màu xám gọi là gàu thực sự.

Vi khuẩn *pytirosporum ovale* được xem là nguyên nhân chính gây gàu vì nó được tìm thấy trong vảy gàu. Do đó trong chữa trị, người ta thường phối hợp việc cung cấp lớp sừng cho da đầu, làm giảm và làm sạch dầu và chất bẩn trên da đầu đồng thời dùng thuốc sát trùng vi nấm *P. Ovale*. Để cung cấp lớp sừng thường dùng muối selendisulfur, để diệt vi nấm *P. Ovale*, hiện nay dùng ZnPTO, các chất này được dùng cho dầu gội.

14.7.4 Kiểm tra chất sát khuẩn trong sản phẩm

1. Ý nghĩa

Dùng phương pháp hòa tan để kiểm tra công hiệu của dung dịch thuốc diệt khuẩn. Điều này có ý nghĩa quan trọng nhằm ước lượng được hiệu lực của chất diệt khuẩn có mặt trong thành phần sản phẩm, đồng thời đánh giá được mức độ tương hợp giữa chất diệt khuẩn với các thành phần khác trong sản phẩm, tính bền và ổn định của sản phẩm.

2. Kiểm nghiệm sự ức chế

Để thực hiện, người ta thường sử dụng môi trường agar dinh dưỡng cho vi khuẩn và agar sabouroud cho vi nấm. Kiểm nghiệm được tiến hành trong dĩa petri. Sản phẩm thử nghiệm chứa chất sát trùng có thể tiếp xúc với hệ vi sinh vật bằng nhiều cách:

- Dùng giấy lọc vô trùng thấm ướt sản phẩm, rồi đặt trên môi trường agar.
- Dùng thiết bị khoan lỗ vô trùng và đục lỗ môi trường agar, rồi đặt sản phẩm vào lỗ môi trường ấy.

Mỗi lần thực hiện, dĩa được làm sạch ở $4 \div 6^{\circ}\text{C}$ trong 24 giờ nhằm phân tán tốt chất diệt khuẩn trên agar trước khi hệ sinh vật bắt đầu phát triển. Sau đó, ủ chúng ở nhiệt độ thuận lợi nhất cho sự phát triển, thường là $30 \div 37^{\circ}\text{C}$ đối với vi khuẩn và 25°C đối với vi nấm.

Khoảng cách từ vị trí tiếp xúc ban đầu của sản phẩm đến điểm có sự phát triển bình thường của vi sinh vật cho ta biết đặc tính ức chế của chất diệt khuẩn (tính bằng đơn vị mm).

14.7.5 Bảo quản sản phẩm

1. Bảo quản thu động

Một số sản phẩm tự nó có khả năng diệt khuẩn do một trong những thành phần chính của sản phẩm có tính sát khuẩn. Ví dụ

như nước hoa, thuốc nhuộm tóc, những sản phẩm có pH cao ($\text{pH} > 10$) hoặc thấp quá ($\text{pH} < 2,5$); nồng độ tinh dầu thô sử dụng cao, nồng độ glycerin sorbitol, propylen glycol $> 50\%$ hàm lượng nước của sản phẩm. Thông thường sản phẩm tự bảo quản ít.

2- Bảo quản chủ động

Thông thường từ khâu chuẩn bị nguyên liệu, khâu phối chế, vô bao bì... tới khi đến tay người tiêu dùng, sản phẩm đều có thể bị nhiễm. Đặc biệt ở khâu người tiêu dùng sử dụng do thiếu kiến thức về bảo quản, dễ làm lây nhiễm vi sinh vật vào sản phẩm. Nấm aspergillus rất dễ xuất hiện tạo khói bụi đen hoặc nâu xung quanh cạnh hũ kem hoặc trên miếng mút dưới nắp đậy. Penicillium chrysogenum và nhiều loại khác của chủng alternaria cũng gây nhiễm cho sản phẩm mỹ phẩm rất phổ biến.

Khi sản phẩm có dấu hiệu bị vữa (sản phẩm dạng nhũ), bị nâu hay đen, nhạt màu, mất mùi, đôi khi tạo khí khó chịu, làm lỏng... báo hiệu sản phẩm đã thường dùng hoặc thiếu chất bảo quản.

3- Chọn lựa chất bảo quản

Khi hình thành một sản phẩm mới cần lựa chọn chất bảo quản thích hợp. Sự lựa chọn chất bảo quản phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Độ pH của sản phẩm phải được cân nhắc, vì nhiều chất bảo quản chỉ có tác dụng thực sự trong một khoảng pH nhất định. Ví dụ: acid benzoic, acid sorbic, acid dehydroacetic chỉ thể hiện hoạt tính hoàn toàn của chúng khi chúng ở dạng không phân ly.

- Ảnh hưởng của các phần tử trong công thức trên chất bảo quản phải được cân nhắc và nên kiểm nghiệm sự tương tác giữa chất bảo quản với chúng.

- Nếu sản phẩm ở dạng nhũ tương, nên chọn chất bảo quản có tính tan trong pha chiếm ưu thế hơn. Có nghĩa nếu loại kem có chứa 60% chất béo trôi lên nên chọn chất bảo quản tan trong dầu,

ngược lại kem có chứa 60% nước trở lên nên chọn chất bảo quản tan trong nước, nhưng trong thực tế thì cách chọn lựa này đôi khi cũng không phù hợp vì trong công thức còn nhiều hợp chất khác chi phối.

- Nếu sản phẩm ở dạng đóng hộp hoặc dạng thỏi thì chỉ cần một lượng nhỏ chất diệt khuẩn đã ngăn cản được sự phát triển của vi sinh vật. Trong khi dạng hũ hoặc chai lại cần chất bảo quản nhiều hơn để kiềm chế sự nhiễm của vi sinh vật khác khi sản phẩm được sử dụng.

- Tính độc hại và giá thành của chất bảo quản cũng phải được cân nhắc.

4-Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt lên chất bảo quản

Trong những năm gần đây, chất hoạt động bề mặt không ion được sử dụng rộng rãi như chất nhũ hóa, như tween 60, tween 80, span 20, arlace 83.

Kết quả nghiên cứu của Wedderburn cho thấy tác dụng của chất hoạt động bề mặt không ion và chất bảo quản không phải là phản ứng hóa học đơn giản và trực tiếp mà tùy thuộc vào tính chất của các chất bảo quản. Kết quả được trình bày trong bảng 14.3.

Với chất bảo quản khác nhau, ở nồng độ khác nhau, có sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt không ion có nồng độ 2% trên một số vi sinh vật thường gặp trong mỹ phẩm.

Kết quả bảng 14.4, 14.5, 14.6, 14.7 cho biết ảnh hưởng của formol, acid benzoic, phenyl mercury nitrat, vừa có vừa không có sự hiện diện của chất hoạt động bề mặt không ion.

Bảng 14.2 Bảng tra hệ số phenol

Hợp chất	Nhiệt độ kiểm tra (°C)	Vi sinh vật	Điểm cuối	Hệ số
G-4	20	M.aureus	1200 ÷ 2400	20 ÷ 40
G-4	20	S.typhosa	4000 ÷ 5000	50 ÷ 75
G-4	37	M.aureus	3600 ÷ 5200	45 ÷ 62
G-4	37	S.typhosa	12000 ÷ 18000	80 ÷ 120
G-11	20	M.aureus	1500 ÷ 3000	25 ÷ 50
G-11	37	M.aureus	3600 ÷ 5200	45 ÷ 62
G-11	37	S.typhosa	2500 ÷ 4500	16 ÷ 30

G-4: dichlorophene; G-11: hexachlorophene

Bảng 14.3 Úc chế vi khuẩn và vi nấm bởi ester của acid benzoic

Vi sinh vật	% chất bảo quản			
	Methyl	Ethyl	Propyl	Butyl
Salmonella typhosa	0,2	0,1	0,1	0,1
Escherichia coli	0,4	0,1	0,1	0,4
Micrococcus pyogenes Var.aureus	0,4	0,1	0,05	0,0125
Proteus vulgaris	0,2	0,1	0,05	0,05
Pseudomonas acruginosa	0,4	0,4	0,8	0,8
Aspergillus niger	0,1	0,04	0,02	0,02
Rhyzopus nigricans	0,05	0,025	0,0125	0,00625
Chaetomium globosum	0,05	0,025	0,00625	<0,003125
Trichophyton interdigitale	<0,008	0,008	0,004	0,002
Candida Albicans	0,1	0,1	0,0125	0,0125
Saccharomyces cereviseae	0,1	0,05	0,0125	0,00625

Bảng 14.4 Tương tác giữa chất bảo quản và chất không điện ly

Chất bảo quản (%)	Chất không điện ly 2%										
	Carbowax 1500	Tallow	Tween 80	Nonex 99	Arlacel 83	Sucrose mono-palmitate	Tubrol W	Texotor DL	Lauric Isopropanolamide		
Nipa 82121	0,15	-	-	-	++	++	++	++	++	++	++
Nipagin M	0,1	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Parachlorphenixetol	0,15	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++
P.C.M.C	0,1	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++
Hibitane	0,01	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzalkonium chloride	0,1	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
Octaphen	0,1	-	-	+	+	+	+	+	++	++	+
Cetavlon	0,1	-	-	+	+	+	+	+	++	++	+
Cinnamic aldehyde	0,01	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Formaldehyde	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sorbic acid	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzoic acid	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sod.benzoate	0,5	-	-	++	++	++	++	++	++	++	-
E.D.T.A	1,0	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Pot. Hydroxy-quinolin sulph	0,1	-	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Phenyl mercury nitrat	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenyl mercury acetat	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Armeen Z	0,5	-	-	++	++	++	++	++	++	++	-

(-) : không làm mất hoạt tính

(+) : mất hoạt tính một vài phần

(++) : hoàn toàn mất hoạt tính

Bảng 14.5 Formaldehyde (ở pH 7)

		Formaldehyd				Formaldehyd + 6% chất hoạt động bề mặt không ion			
		0,05 %	0,01 %	0,005 %	0,001 %	0,05 %	0,01 %	0,005 %	0,001 %
Staphylococcus	a	-	-	+++	+++	-	++	+++	+++
	b	-	-	++	+++	-	+	+++	+++
Streptococcus	a	-	-	++	+++	-	+	+++	+++
	b	-	-	-	+++	-	-	++	+++
Pseudomonas	a	-	-	+++	+++	-	+	+++	+++
	b	-	-	+++	+++	-	-	+++	+++
Proteus	a	-	-	+	+++	-	-	+	+++
	b	-	-	-	+++	-	-	-	+++
Vulgaris	a	-	-	+	+++	-	-	+	+++
	b	-	-	-	+++	-	-	-	+++

Bảng 14.6 Benzoic acid

		Benzoic acid				Benzoic acid + 6% chất không ion			
		0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %	0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %
Staphylococcus	a	-	+	++	+++	-	+++	+++	+++
	b	-	-	++	+++	-	++	+++	+++
Streptococcus	a	+	++	++	+++	++	++	+++	+++
	b	-	+	++	+++	+	++	+++	+++
Pseudomonas	a	-	-	+++	+++	-	+++	+++	+++
	b	-	-	+++	+++	-	++	+++	+++
Proteus	a	-	-	-	++	-	+	+	++
	b	-	-	-	++	-	-	+	++
Vulgaris	a	-	-	-	++	-	-	-	++
	b	-	-	-	++	-	-	-	++

Bảng 14.7 Phenyl mercury nitrate ($HgNO_3C_6H_5$)

Khi độ pH có dấu hiệu có ảnh hưởng lên độ hoạt động của chất bảo quản này, độ pH được điều chỉnh tới 7.

		P.M.N						
		0,01 %	0,0075 %	0,005 %	0,0025 %	0,001 %	0,0005 %	0,0001 %
Staphylococcus Albus	a	-	+	-	-	-		++
	b	-	-	-	-	-		
Streptococcus Bovis	a	-	-	-	-	-	+	++
	b	-	-	-	-	-	+	++
Pseudomonas Fluorescens	a	-	-	-	-	+++	+++	+++
	b	-	-	-	-	++	+++	+++
Proteus Vulgaris	a	-	-	-	-	+++	+++	+++
	b	-	-	-	-	+++	+++	+++

Chú thích bảng 14.4, 14.5, 14.6, 14.7:

(+++): phát triển sau 24 giờ cấy

(++) : phát triển sau 48 giờ cấy

(+) : phát triển sau 72 giờ cấy

(-) : không phát triển sau 7 ngày

Dịch cấy a: 0,1ml của nước cấy 24 giờ

Dịch cấy b: 1/30 dịch cấy pha loãng từ a.

Sự thật là chất bảo quản này chỉ có tác dụng hoàn toàn tại pH = 5,5 hoặc nhỏ hơn, do đó pH được điều chỉnh tới pH = 5,5. Cả bốn kiểm nghiệm đều cho thấy khả năng vi sinh vật phát triển trong 24 giờ trong nước cấy (đã được điều chỉnh tới pH 5,5) nếu không có chất bảo quản.

Bảng 14.8 P.M.N + 6% chất không điện ly

		P.M.N + 6% chất không điện ly						
		0,01 %	0,0075 %	0,005 %	0,0025 %	0,001 %	0,0005 %	0,0001 %
Staphylococcus Albus	a	-	-	-	-	+++	+++	+++
	b	-	-	-	-	++	+++	+++
Streptococcus Bovis	a	-	-	-	-	++	+++	+++
	b	-	-	-	-	++	+++	+++
Pseudomonas Fluorescens	a	-	-	-	+++	+++	+++	+++
	b	-	-	-	++	++	+++	+++
Proteus Vulgaris	a	-	-	-	++	+++	+++	+++
	b	-	-	-	+	+++	+++	+++

Lưu ý: Các thử nghiệm phân chia phenyl mercury acetate và phenyl mercury borate cho thấy hoạt động của chúng hầu hết đúng như trên.

Bảng 14.9 Acid sorbic

		Sorbic acid				Sorbic acid + 6% chất không ion			
		0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %	0,2 %	0,15 %	0,1 %	0,05 %
Staphylococcus Albus	a	-	-	+++	+++	-	+	+++	+++
	b	-	-	+++	+++	-	-	+++	+++
Streptococcus Bovis	a	-	-	++	+++	-	++	++	+++
	b	-	-	+	+++	-	++	++	+++
Pseudomonas Flourescens	a	-	-	+++	+++	-	++	++	+++
	b	-	-	+++	+++	-	+	++	+++
Proteus Vulgaris	a	-	-	-	++	-	-	+	++
	b	-	-	-	++	-	-	+	++

Chương 15

CÁC SẢN PHẨM ĐẶC TRƯNG

15.1 MỸ PHẨM CHĂM SÓC DA

15.1.1 Một số dạng sản phẩm chăm sóc da mặt dạng phấn

a- Phấn mặt

a- Mục đích và yêu cầu

Mục đích tạo một lớp mỏng mịn màng trên da, có tác dụng hút ẩm và nhờn, mượt mà không gây cảm giác khó chịu cho người sử dụng.

Yêu cầu của sản phẩm

- Đạt độ phủ nhất định và tính lan rộng tốt
- Có độ bám dính, hút ẩm và nhờn tốt
- Tạo nét tươi trẻ
- Không tạo cảm giác khó chịu
- Màu và hương phải phù hợp
- Không gây dị ứng, không độc
- Đạt quy định chung theo quy định sản phẩm.

b- Nguyên liệu

Nguyên liệu làm tăng độ phủ trên da: TiO₂, ZnO, Kaolin, MgO.

- TiO₂: chất tạo độ phủ trên da rất tốt.

Hạn chế: dễ gây mờ đục cho sản phẩm; không có tính chống nắng; không có tính sát khuẩn.

- ZnO: chất tạo độ phủ tốt, không bằng TiO₂, nhưng có mọi tính chất TiO₂ không có. Để tạo phối hợp tốt, người ta thường dùng hỗn hợp TiO₂ + ZnO.

- Kaolin và MgO: làm tăng độ phủ nhưng ở mức độ thấp. Để tạo phối hợp tốt, người ta thường dùng hỗn hợp TiO₂ + ZnO.

Nguyên liệu hút ẩm và nhờn, loại trừ tính bóng nhờn hoặc loang phấn: kaolin, tinh bột xử lý, CaCO_3 , MgCO_3 , cellulose vi tinh thể, các loại chất dẻo...

- Kaolin là những silicat dễ ngâm nước, sẵn có trong thiên nhiên, có khả năng điều chỉnh được độ trương nước của phấn, được sử dụng làm tăng độ phủ và có tính hút ẩm tốt.

Hạn chế: thiếu tính lan rộng; có khuynh hướng làm sần sùi da, do vậy phải dùng với hàm lượng nhỏ hơn 30%.

- Tinh bột xử lý (tinh bột mỹ phẩm) được sử dụng nhiều do có tính hút ẩm tốt, cường độ phủ tốt, dễ tạo một lớp mỏng mịn màng trên da ($\Phi_{\text{hạt}} = 3 \div 8 \mu\text{m}$).

Hạn chế: dễ đóng cục khi tiếp xúc với không khí; dễ dàng tạo paste nhầy khi gấp ẩm, do đó dễ làm bít lỗ chân lông; dễ tạo môi trường cho vi sinh vật phát triển (có thể hạn chế bằng cách thay thế bằng một phần bột talc).

- CaCO_3 hút ẩm rất tốt, chống nhờn, không gây cảm giác sần sùi.

Hạn chế: làm da có cảm giác bị khô khi dùng.

- MgCO_3 hút ẩm rất tốt, cao gấp ba lần CaCO_3 , giúp phấn không bị đóng cục và có tác dụng tăng hương, thường chiếm khoảng 5% trong phấn.

- Cellulose vi tinh thể hút ẩm rất cao, được lấy từ phần chính giữa của cùi bắp. Phấn sử dụng nguyên liệu có chất lượng rất tốt.

- Các loại polyme sử dụng những loại polyme mạch thẳng như polyethylenterephthalate và isophthalate hoặc copolymer của chúng để tạo những hạt hút ẩm có kích thước từ $1 \div 10 \mu\text{m}$.

Nguyên liệu làm phấn có khả năng lan rộng và có tính bám dính tốt

- M-stearat (M = Mg, Zn) giúp phấn dễ dàng kéo một lớp mỏng, đều trên da.

- Talc là một chất tự nhiên có công thức $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Một số yêu cầu của bột talc sử dụng trong mỹ phẩm:

- + Phải thật trắng và sáng
- + Không được lẫn tạp chất có hại như: asbestos (thạch miên) gây ung thư phổi; bào tử vi sinh vật gây bệnh.

+ Kích thước hạt lọt qua rây Mesh 200.

Hiện nay 70% các loại phấn cao cấp sử dụng talc trong công thức.

Nguyên liệu làm tăng tính bám dính của phấn

- Mg stearat, Zn stearate được sử dụng với hàm lượng ~3 ÷ 10%.

Ngoài khả năng làm tăng độ bám dính còn làm cho sản phẩm mềm, xốp và có tính chống nước, thường phải dùng thêm chất nền trợ dính: cetyl alcol hoặc stearyl alcol và glycerylmonostearate với một lượng bé 0,5 ÷ 1,5% làm nền và khoảng 2% vaselin, dầu khoáng làm chất trợ dính thêm vào.

- Bột keo oxit silic: neosyl và aerosil làm chất trợ dính cho Mg stearate, chiếm 10% trong phấn mặt, 20% trong phấn em bé và phấn talcum.

Nguyên liệu tạo nét tươi trẻ làm cho da mặt người sử dụng tươi tắn, chủ yếu sử dụng tinh bột gạo xử lý.

Hương và màu có thể sử dụng màu vô cơ hoặc hữu cơ (không nên sử dụng những loại phẩm màu hoàn toàn tan trong nước hoặc trong dầu). Hương dùng trong phấn phải tạo cảm giác nhẹ nhàng, dễ chịu (mùi hoa), tạo cảm giác quyến rũ.

c- Một số công thức cơ bản

Phấn trong phù hợp với người thích trang điểm tự nhiên

Thành phần	%
Talc	80,0
ZnO	5,0
Zn stearate	5,0
Tinh bột MP	10,0
Hương, màu	qs

Phấn có độ mờ đặc cao dùng để che lấp những vết sẹo, lỗ nhỏ trên da.

Thành phần	%
Talc	30,0
ZnO	24,0
Zn ϕ stearate	6,0
Vôi MP	40,0
Hương, màu	qs

Phấn thông thường: độ đặc, độ phủ trung bình, tạo sự tươi trẻ

Thành phần	%
Talc	50,0
Tinh bột MP	15,0
Vôi MP	15,0
ZnO	15,0
Zn stearate	5,0

Phấn cao cấp lan rộng, hút ẩm, hút nhờn, độ phủ cao, bám dính tốt, tạo cảm giác da mịn.

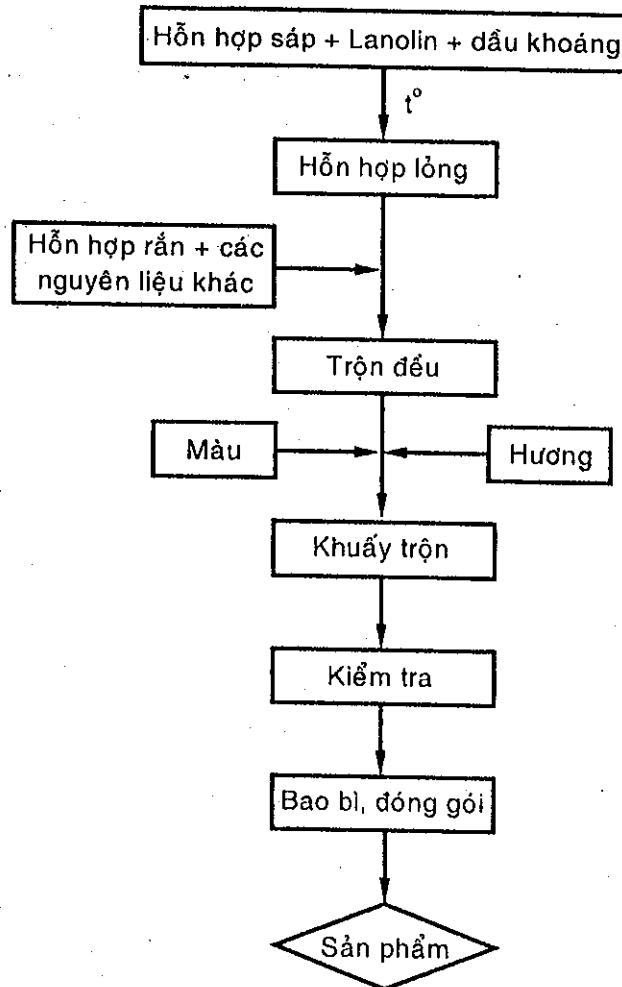
Thành phần	%
ZnO	16,0
Talc	37,0
Zn stearate	5,0
Vôi MP	18,0
Tinh bột MP	8,0
Kalin	16,0

Phấn mở dùng cho người da khô và sần.

Thành phần	Phần
Vaseline	50
Sáp ong trắng	40
Sáp dầu hỏa	40
Stearin (ester của a.stearic)	20
Glycerin monostearate	75

d- Phương pháp phối chế

- Nấu chảy những nguyên liệu mỡ với nhau thêm 500 phần nước nóng, vừa cho vừa khuấy tiếp tục đến khi nhũ hình thành.
- Thêm 1000 phần bột talc vào.
- Trộn đều, cho qua lưới lọc và phối hương vào.

e- Sơ đồ công nghệ**Sơ đồ 15.1 Công nghệ phấn****2- Phấn hồng**

a- Thành phần: Phân nền hoàn toàn giống phấn mặt nhưng có liều lượng chất bám dính cao hơn (thường chiếm từ 4 ÷ 10%).

b- Một số công thức cơ bản**Công thức nền phấn**

Nền	%
Sáp ong	12,0
Mỡ cừu	2,0
Dầu khoáng	86,0

Công thức phấn hồng (tường dầu)

Nguyên liệu	Công thức I %	Nguyên liệu	Công thức I %
Talc	48	Tinh bột MP	10
Kaolin	16	TiO ₂	4
Zn stearate	6	Màu	6
ZnO	5	Hương	
MgCO ₃	5	Nền	

Chú ý: màu thường dùng trên phần nền fe-oxyt đỏ: 11,5%; fe-oxyt đen: 0,3%

D&C red 9 Ba lake: 0,2%; mica phủ với TiO₂: 0,8%

Phấn hồng nền sáp tương tự son môi nhưng hơi khô hơn. Màu sắc đỏ, hồng, cánh sen... Dùng isopropyl myristat làm chất điều chỉnh độ nhớt.

Công thức 1

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Cadelille wax	8,6	Lanolin	2,0
Carnauba wax (sáp lá cọ)	5,4	Isopropylmyristat (làm mềm)	33,0
Bees wax	4,0	Inorganic pigment & color lake	30,0
Mineral oil	17,0		

Công thức 2

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Carnauba wax	10,0	TiO ₂	1,9
Parafin wax	2,5	Feoxyd đỏ	1,0
Ozo kerite wax	5,0	Bismuth oxychloride	7,0
Vaseline	4,0	Hương	0,1
Mineral oil	68,5		

Phấn hồng dạng kem dùng vaselin làm mềm nền. Kaolin làm tăng độ bám dính, độ phủ, tính hút ẩm. Dùng hexa decylalcol để làm tăng tính mịn màng và mềm mại.

Công thức

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
White beeswax	5,0	Vaseline	77,0
Stearic acid	7,0	Mineral oil	7,5
Cetyl alcol	3,5	Hương	qs

15.1.2 Mỹ phẩm cho mắt

Mỹ phẩm cho mắt dùng trang điểm xung quanh mắt: mí mắt, lông mi, lông mày, khoảng giữa mắt và lông mày.

Mỹ phẩm cho mí mắt gồm:

- Mỹ phẩm cho lông mi.
- Mỹ phẩm cho vùng da xung quanh mắt.
- Bút chì vẽ lông mày.

1- Mỹ phẩm cho lông mi

a- *Mục đích*: làm tăng vẻ đẹp của mắt.

b- Phân loại

Mascara nền sáp: Nguyên liệu chính gồm: parafin, carnauba wax, lanolin giống nền của phấn sáp, nhưng tính chất phủ mềm hơn, người ta còn cho thêm lượng lớn glyceryl monostearat hay triethanolamin stearat. Hai chất này còn có tính chất tăng độ bám dính sản phẩm trên lông mi. Ngoài ra để tạo màu đen, người ta dùng lampblack (bồ hóng ống khói, carbonblack). Mặc dù sản phẩm là nền sáp nhưng phân bố tốt trong nước nên rửa dễ dàng.

Công thức

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Glyceryl monostearate	60	Lanolin	8
Parafin	15	Lup black	10
Carnauba wax	7		

Mascara dạng kem có nền kem tan. Phẩm màu tan trong dầu. Phải có thêm tác chất làm ẩm để giảm sức căng bề mặt.

Công thức

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Triethanolamin stearate	45,0	Lanolin Khan	10,0
Carnauba wax	15,0	Bees wax	5,0
Glyceryl monostearate (chất trợ nhũ)	5,0	Lamp black	20,0

Chú ý: - Điều chỉnh độ nhớt bằng isopropyl myristat, isopropyl palmitat.
 - Sử dụng chất bảo quản họ benzoat.
 - Dùng chất trợ nhũ và tạo nhũ diglycolstearate, glycerylmonostearate, trietanolaminstearate.

Mascara dạng lỏng được sử dụng rộng rãi vì dễ chảy đều lên lông mi (vỏ đủng hình trụ và chuôi hình con “vít”). Nguyên tắc phối chế: phân tán tốt bột màu trong dung dịch sệt.

Công thức

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Rosin (dung dịch alcol 10%) hoặc ethylcellulose	3	Ethylalcol	84
Dầu thầu dầu	3	Lampblack	10

2- Mỹ phẩm cho vùng xung quanh mắt

a- Mục đích: Sử dụng trang điểm vùng xung quanh mắt để làm nổi bật đôi mắt nhờ màu đậm xung quanh mắt, có thể làm nổi bật bằng cách thêm một ít chất tạo óng ánh như:

- Bismuth oxychloride
- Mica được phủ với TiO_2
- Ánh vàng của bột nhũ Cu
- Ánh bạc của bột nhũ Ag.

Màu sử dụng thường là xanh lá, xanh lá, hồng, tím...

b- Viết chì kẻ mắt có ruột là hỗn hợp carbon black và phấn nền.

15.1.3 Một số sản phẩm chăm sóc da dạng kem

1- Yêu cầu chung

- Ổn định trong thời gian dài, không bị phân lớp (tất cả dạng kem đều ở dạng nhũ, thường là w/o hay o/w).
- Màng kem tạo trên da phải mỏng, đều, mềm mại, có độ mịn, độ bóng và bám tốt trên da.
- Không gây cảm giác khó chịu và có pH thích hợp với da.
- Dễ sử dụng và bảo quản.
- Không độc.
- Đạt được tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

2- Phân loại kem

a- Kem tẩy dùng vào buổi sáng hay tối để tẩy sạch da. Sản phẩm chăm sóc da dạng kem có hai dạng:

- Kem là nhũ o/w hoặc w/o với % dầu: 30 ÷ 70%
- Lotion có % dầu: 15 ÷ 30%.

Công dụng và yêu cầu

- Tẩy rửa các chất bẩn, chất nhờn, các tế bào chết, chất bẩn do trang điểm để lại ra khỏi da.
- Dễ tan ra trên da và không gây dị ứng da.
- Sau khi tẩy rửa, để lại trên da một lớp phim rất mỏng, tạo cảm giác sạch sẽ, mềm mại, thoái mái cho da.

Thành phần

Thành phần cơ bản (hệ nhũ tương): tướng dầu (O); tướng nước (W); hệ nhũ hóa.

Các thành phần khác (tan trong dầu hay tan trong nước): chất làm đặc; chất làm mềm; chất ổn định; mùi; chất bảo quản; chất chống nấm.

Tướng dầu (O): Do yêu cầu phải hóa lỏng và lan ra trên da ở nhiệt độ phòng: $t_{nc} < 35^{\circ}\text{C}$, nên người ta thường dùng:

- Dầu thực vật: dễ bị oxy hóa tạo mùi khó chịu.
- Dầu khoáng: khả năng làm tróc lớp bẩn tương đương với dầu thực vật, không bị oxy hóa tạo mùi nhưng nhược điểm là để lại lớp nhờn trên da sau khi lau, thường được sử dụng chung với vaselin.

Hệ nhũ hóa

- Sáp ong - borax: borax (trong pha w) tác dụng với các acid béo tự do trong sáp ong (trong pha O), tạo muối Na của acid béo trên bề mặt pha.

- Chất hoạt động trên bề mặt: alkyl sulfat (ví dụ: laurylsulfat); xà phòng; chất hoạt động bề mặt không ion (sorbitan fatty acid ester); glyceryl stearat; cetyl alcol, stearyl alcol.

Chất làm đặc cho tương dầu (đối với nhũ w/o).

- Parafin wax

- Sáp ong

- Bentone (ví dụ: quaternium - 18 - hectorit).

Chất làm mềm

- Lanolin (có tính mướt rất cao, làm nền tốt)

- Cetylalcol.

Các chất trong công thức có thể mang nhiều vai trò khác nhau, chúng có thể là chất làm mềm, đồng thời là chất làm đặc, chất tẩy rửa...

Một số công thức minh họa đơn giản

Công thức 1 dùng hệ nhũ hóa sáp ong - borax (w/o):

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Dầu khoáng trắng	50	Hương	t.h
Sáp ong	16	Chất bảo quản	t.h
Borax	0,8	Chất chống oxy hóa	t.h
Nước	33,2		

Ngoài hệ nhũ hóa sáp ong - borax, có thể bổ sung hay thay thế hoàn toàn bằng chất nhũ hóa không ion như trong công thức 2 hay công thức 3.

Công thức 2 (w/o)

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Sáp ong	10,0	Sorbitan sesquioleate	1,0
Dầu khoáng trắng	50,0	Nước	35,2
Lanolin	3,1	Hương, chất bảo quản	t.h
Borax	0,7		

Chất nhũ hóa không ion làm nền kem trong hơn so với công thức 1.

Công thức 3 (w/o)

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Petrolatum (vaselin)	31,0	Sorbitol dung dịch 70%	2,5
Dầu khoáng trắng (mineral oil)	20,0	Mg sulfat	0,2
Parafin sáp (parafin wax)	7,0	H ₂ O	32,3
Lanolin	3,0	Hương, chất bảo quản	t.h
Sorbitan sesquioleate	4,0		

Một số dẫn xuất sáp ong có khả năng làm chất nhũ hóa và có ưu điểm là mềm hơn sáp ong ban đầu, dễ chảy hơn và cho phép kết hợp với lượng nước lớn hơn.

Công thức 4

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Dầu khoáng trắng	50,0	Nước	35,0
P.E.G - 8 - sorbitan sáp ong	12,0	Hương, chất bảo quản	t.h
P.E.G - 20 - sorbitan sáp ong	3,0		

Do pH của da là pH acid nên các kem tẩy trang có tính acid cho phép da trở về pH bình thường nhanh hơn các kem có tính kiềm. Người ta dùng các chất nhũ hóa thích hợp cho các kem tẩy trang dạng acid như glyceryl stearat, phosphated fatty alcol... hay lemon juice.

Công thức 5

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Sorbitan sesquioleate	4,0	Lanolin	12,0
Ozokerit	8,0	Nước	30,0
Petrolatum	30,0	Lemon juice	6,0
Dầu khoáng trắng	10,0	Hương, chất bảo quản	t.h

Để có thể dễ dàng rửa sạch kem bằng nước, xà phòng được dùng như là một phần của hệ nhũ hóa.

Công thức 6

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Dầu khoáng trắng	40,0	Na cetyl sulfate	1,0
Ozokerit	3,0	Nước	54,0
Cetyl alcol	2,0	Hương, chất bảo quản	t.h

b- Kem tan và kem nền**Công dụng và yêu cầu**

- Dùng ban ngày để bảo vệ da và làm đẹp da đã được tẩy sạch.
- Làm mất lớp dầu trên da để các mỹ phẩm khác dễ dàng bám lên da.
- Lan ra nhanh trên da và hình như biến mất đi ngay sau khi bôi lên da.
- Làm mềm mại và giữ ẩm cho da.
- Có khả năng chống nắng để bảo vệ da (dùng ZnO + TiO₂ nếu sản phẩm đục, ester anthranilat của alcol mạch dài dùng trong sản phẩm trong).

Thành phần

- Kem tan ở dạng nhũ o/w - 15 - 30% O: $t_{nc}^o > 50^\circ\text{C}$
- Kem nền ở dạng nhũ o/w - 20 - 35% O: $t_{nc}^o = 40 \div 55^\circ\text{C}$
- Ngoài ra còn chứa các chất làm mềm, chất làm ẩm, chất chống nắng, hương và chất bảo quản.
- Công thức truyền thống dựa trên tướng dầu là acid stearic. Tướng dầu ($t_{nc}^o > 50^\circ\text{C}$) kết tinh ở dạng thích hợp nên khi dùng sẽ không nhìn thấy và để lại lớp film không dầu trên da. Tướng dầu sử dụng acid stearic không bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ và tạo nên màu hấp dẫn cho sản phẩm (màu óng ánh ngọc trai). Công thức sử dụng chất nhũ hóa là xà phòng và thường được thêm một lượng thích hợp kiềm để trung hòa acid béo tự do.

Công thức 7

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Stearic acid	15,0	Nước	76,3
KOH	0,7	Hương, chất bảo quản, chống oxy hóa	t.h
Glycerin	8,0		

Lượng chất làm ẩm trong kem không được quá nhiều. Nếu hàm lượng > 5% thì lớp màng không dầu trên da sẽ có cảm giác ướt.

Cetyl alcol được dùng với hàm lượng 0,5 ÷ 1% có tác dụng làm ổn định kem.

Công thức 8

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Stearic acid	15,0	KOH	0,65
Cetyl alcol (tăng độ bền của nhũ)	0,5	Nước	78,85
Glycerol	5,0	Hương, chất bảo quản	t.h

c- Kem tay và kem toàn thân

Công dụng và yêu cầu

- Tay là bộ phận ít được bảo vệ và thường xuyên tiếp xúc với môi trường nên da tay dễ mất đi độ ẩm bình thường, trở nên khô, nứt nẻ và đôi khi bị tróc. Kem tay và kem nền sẽ có tác dụng làm mềm mại và làm ẩm lớp da bị hư hại.

- Kem toàn thân được áp dụng trên cơ thể nên thường ở dạng lotion hơn là kem rắn.

- Sử dụng dễ dàng và nhanh chóng, không để lại lớp film dính.

- Không dính vào các đồ vật mà tay tiếp xúc.

- Làm mềm da và làm liền da (đối với da bị nứt) mà không ảnh hưởng đến sự bài tiết qua da.

- Không biến đổi theo nhiệt độ.

- Nên có màu và mùi nhẹ để tạo cảm giác dễ chịu khi sử dụng.

Thành phần: Thành phần kem tay giống kem tan hay kem giữ ẩm. Ngoài ra, nó còn có thêm các chất có tác dụng làm liền và làm phẳng các chỗ da bị nứt nẻ và chất sát trùng.

Tướng dầu: cetyl alcol; glyceryl stearate (nhũ hóa + giữ nước, còn hai nhóm -OH); stearic acid; lanolin (sử dụng với lượng nhỏ, có công dụng làm mềm); isopropyl myristate (tạo phong kem trong hơn).

Chất làm ẩm: glycerin; sorbitol

Glycerin nếu dùng nhiều quá sẽ gây ẩm và nhợp trên da, do đó người ta thường dùng hỗn hợp glycerol - sorbitol hơn.

Chất bảo quản: Các este của p-hydroxy benzoic acid như methylparaben hoặc propylparaben (cả hai diệt khuẩn, một diệt nấm men, một diệt nấm mốc).

Chất nhũ hóa: triethanolamin stearate; Na laurylsulfate; sorbitan oleate.

Tác nhân làm liên da: phổ biến nhất là allation (2,5-dioxo- α -imidazo lidinyl-ure), có tính chất làm tăng tế bào, làm sạch tế bào và làm mịn da. Phức yếu của allation (aluminium dihydroxy allationate). Quaternium-19 (dẫn xuất của hydroxy ethylcellulose).

Một số công thức minh họa đơn giản

Công thức 9

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Stearic acid	7,0	Sorbitol	10,0
Lanolin	0,5	Nước	v/d 100
Sorbitan oleate	0,5	Hương, chất bảo quản	Tùy ý
Polysorbat-60	0,5		

Công thức 10

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Dầu khoáng trắng	3,0	Nước	74,0
Lanolin	3,0	Sorbitol 70%	5,0
Spermaceti	3,0	Hương, chất bảo quản	t.h
Glyceryl monostearat	12,0		

d- Kem da nắng

Công dụng và yêu cầu

- Tạo một lớp nền tốt cho trang điểm, nhưng không quá nhớt giống như kem nền.
- Giống như kem tẩy trang, nó phải dễ hóa lỏng dễ lan ra trên da.
- Giống như kem tay, có tác dụng làm mềm mại da nhưng không để lại lớp film nhờn hay dính trên da.

- Giống như kem bảo vệ hay kem làm ẩm, nó phải để lại lớp màng dầu liên tục nhưng không bít kín lỗ chân lông trên da.

Thực ra, không có một sản phẩm nào cùng lúc thỏa mãn được hết các yêu cầu đã nêu trên, nhưng trong các yêu cầu đó, yếu tố có nhu cầu cao nhất có tính năng cao nhất. Kem đa năng được sử dụng nhiều, phát xuất từ các nguyên nhân sau:

- Người tiêu dùng không có tính lựa chọn cao, ít nhiều họ sẽ mua một loại kem nào có thể dùng cho nhiều mục đích.
- Do tiện dụng, đối tượng chủ yếu là khách du lịch.

Thành phần: Kem đa năng có cả hai dạng o/w và w/o, thông dụng nhất là o/w với hàm lượng tương O là $35 \div 45\%$ $t_{wc} = 35 \div 45^\circ\text{C}$, nhưng nên lưu ý giữa hai dạng o/w và w/o thì dạng w/o dễ bảo quản hơn.

Một số công thức minh họa đơn giản

Công thức 11

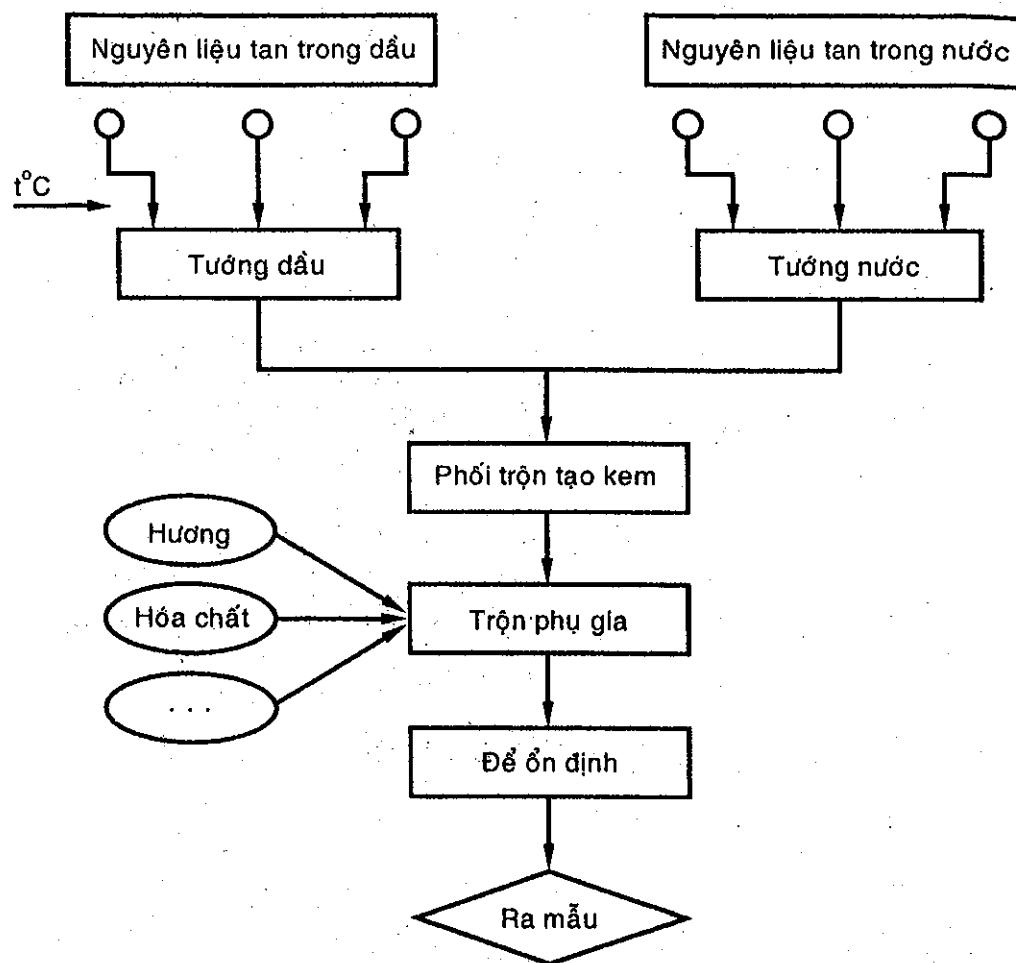
Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Stearic acid	15,0	PEG - 40 stearate	5,0
Lanolin	2,0	Sorbitol	10,0
Sáp ong	2,0	Nước, hương, chất bảo quản	v/d 100
Dầu khoáng trắng	24,0		

Công thức 12

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Trioleyl phosphate	3,0	Cetyl alcohol	2,0
Petrolatum	18,0	Stearyl octanoate	0,5
Glyceryl stearate	5,0	Sorbitol	5,0
Isopropyl palmitate	4,0	H ₂ O, hương, chất bảo quản	v/d 100

Kem tan và kem nền giữ ẩm cho da nhờ có chất giữ ẩm. Thành phần kem được bổ sung thêm chất chống nắng để sử dụng ban ngày và cetyl alcol để hạn chế khả năng bị xáo trộn nhũ do hút ẩm từ bên ngoài.

15.1.4 Quy trình phối trộn kem



15.2 MỸ PHẨM CHĂM SÓC MÔI

15.2.1 Yêu cầu của sản phẩm

Khi sử dụng: - Lớp phim của son phải bám vào môi trong vài giờ và không bị bám dễ dàng vào tách ly hoặc trên điếu thuốc lá...

- Thỏi son phải tạo được những đường nét rõ trên môi và không bị nhòe khi kẻ.

- Thỏi son phải đủ dẻo để không bị gãy khi sử dụng.
- Mùi vị phù hợp với người sử dụng.
- Không độc.
- Đạt tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

Khi tồn trữ: - Ốn định trong một thời gian dài ở nhiều điều kiện khí hậu khác nhau.

- Không bị hiện tượng tạo "hoa" trên bề mặt thỏi son.
- Không bị hiện tượng "đổ mồ hôi" trên bề mặt thỏi son.

15.2.2 Nguyên liệu

1- Nguyên liệu cho nền sản phẩm

Nền son là hỗn hợp của chất dầu, chất béo, sáp của cả động vật, thực vật, khoáng chất và tổng hợp.

Sáp ong sử dụng như sáp định dạng, dùng kết hợp với dầu thầu dầu nhưng bề mặt son ít bóng và thỏi son dễ bị gãy khi sử dụng, do đó phải bổ sung những sáp nặng khác nhằm làm tăng tính mềm dẻo và linh động cho thỏi son và giảm vết nứt.

Carnauba wax là sáp cứng có điểm nóng chảy (mp) cao, dùng với một tỷ lệ nhỏ để làm thỏi son chắc hơn và tạo một lớp màng kỵ nước, tăng độ bóng cho bề mặt thỏi son.

Ozokerit là một loại sáp dẻo, dễ uốn, được dùng như một loại sáp cơ bản trong công thức son môi do có đặc điểm vi tinh thể hấp thu dầu tốt.

Ceresin wax được dùng phối hợp với ozokerit để tạo điểm nóng chảy thấp hơn, làm cứng son mà không gây hiện tượng son quá dòn hay quá cứng.

Sáp vi tinh thể được sử dụng do có khoáng nóng chảy rộng và có tính hấp phụ (duy trì) dầu rất tốt.

Candelilla wax là một loại sáp ôn hòa hơn carnauba do có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn và ít cứng hơn, được sử dụng để làm chắc son nhưng với lượng nhiều hơn carnauba wax.

Parafin wax không được sử dụng rộng rãi trong son vì không trộn lẫn với dầu và cấu trúc thiếu chắc. Tuy nhiên, khi sử dụng với lượng nhỏ, nó sẽ góp phần làm tăng độ bóng cho bề mặt thỏi son.

Spermaceti được dùng với một lượng nhỏ giúp tăng độ bóng bề mặt thỏi son và làm mềm son ở nhiệt độ cơ thể. Khi sử dụng phải rất cẩn trọng vì nó không tương hợp với những loại este khác.

Anhydrous lanolin có tác dụng giúp môi chịu được thời tiết khắc nghiệt, giữ cho da môi mềm, không bị khô, không bị nứt nẻ và làm môi sáng lên. Ngoài ra, anhydrous lanolin và dẫn xuất của nó dùng để phân tán màu trong son. Khi dùng nhiều lanolin làm tăng tính dính của sản phẩm, gây khó chịu cho người tiêu dùng.

Những loại sáp khác: Một số loại sáp được dùng với một lượng rất nhỏ để làm son dễ sử dụng hơn như:

- Wool - wax alcohol làm son mềm và dẻo
- Cocoa butter tác dụng hạn chế gây hoa
- Hydrogenated castor oil giúp son bền, chống oxy hóa
- Acetoglyceride có tác dụng hạn chế sự thay đổi cấu trúc
- Cetylacol giúp giảm bớt tính phân lớp.

Dầu: Bên cạnh sáp, một số dầu cũng được đưa vào thành phần nền của son:

- Dầu thầu dầu là thành phần dầu chủ yếu trong son do có tính dẻo cao, ngăn cản được sự lắng của phẩm màu trong thỏi son, giúp màu lan đều trên môi và là chất trung gian tốt cho quá trình nghiên.

Hạn chế chính của dầu thầu dầu là mùi béo, tạo mùi khi lưu trữ và không làm ướt phẩm màu nhanh chóng (tính nhất cao). Trên thực tế, người ta có thể hạn chế các tính chất này bằng cách sử dụng hương che phù hợp và dùng chất chống oxy hóa.

Một số chất khác được sử dụng để cải thiện tính chất của son như:

- Isopropyl myristat có tác dụng làm son không có mùi mỡ và thẩm tốt hơn.
- Oleyl alcol giúp son ít nhơt hơn.
- Butyl stearat giúp thỏi son đàn hồi, tuy nhiên ít sử dụng do có mùi hắc.
- Isopropylpalmitat (stearat) có tác dụng làm cho son ít mùi béo hơn, tạo tính ổn định tốt cho sản phẩm.
- Dimethylsebacat: tác nhân liên kết tốt cho dầu khoáng, dầu thực vật và là dung môi tốt cho phẩm (bromo acid).
- Oleyl oleat: làm mềm, giữ ẩm tốt, hấp phụ tốt trên môi, sử dụng hạn chế do hơi béo.
- Dầu khoáng tăng độ bóng của son, hạn chế là dễ gây bẩn nếu dùng lượng lớn.
- Petroleum jelly tăng độ bóng và dễ dùng khi sử dụng.

2- Màu

a- Yêu cầu: Màu trong son giữ một vai trò quan trọng trong phối chế son. Các loại màu sử dụng cho son cần tuân thủ một số yêu cầu sau:

- Rất ít hoặc không phai màu dưới ánh nắng mặt trời
- Ổn định khi tăng nhiệt độ
- Tạo độ phủ tốt ($\Phi \leq 20\mu\text{m}$)
- Không bắt ẩm (gây xung khắc với thể béo trong son)
- Không hòa tan trong dầu để tránh sự chuyển màu từ từ cả khối son.
- Không hòa tan trong nước để tránh sự nhòe màu khó coi quanh miệng do sự chảy màu.
- Không gây bất cứ một phản ứng nào giữa các thành phần trong son.
- Lượng phẩm hỗn hợp sử dụng trong khoảng $1 \div 3\%$.

b- Nguyên liệu màu: Màu son không cố định mà thay đổi theo từng thời điểm, nhưng màu chính vẫn là màu đỏ. Gam màu sử dụng cho son bao gồm tất cả màu từ đỏ cam đến đỏ tía, một số loại có màu nâu, tím... Một vài loại son không cần màu như son mỡ và son bóng (hoặc màu rất nhạt). Màu trong son thường ở dạng hỗn hợp: pigment + thuốc nhuộm. Một số hỗn hợp màu được sử dụng trong son như: staning dyes (bromoacids) $0,5 \div 3\%$; oil soluble pigment 2% ; pigment không tan $8 \div 10\%$; TiO_2 $1 \div 4\%$.

Staning dyes được sử dụng rộng rãi là eosin và các dẫn xuất halogen fluorescein:

- Eosin (D & C red N°21) là một chất màu cam không tan, chuyển sang dạng muối cho màu đỏ chói ở $\text{pH} > 4$.
- Halogented fluorescein có nhiều màu khác nhau và thường được dùng chung với eosin. Tetracloro tetrabromo fluorescein (D & C red N°27) cho màu đỏ chói; dibromofluorescein (D & C orange N°5) cho màu đỏ cam. Hạn chế chung của bromoacid là khó phân tán trong son gây kích thích da, có thể dẫn đến dị ứng. Để sử dụng được các phẩm staning dyes trong son, cần phải loại sulfoacid ra khỏi công thức để tăng tính không tan trong nước.

Pigment

- TiO_2 thường sử dụng với hàm lượng trên 4%. TiO_2 là pigment trắng hữu hiệu để tạo lớp màng trên mô.
- Các loại màu thường được sử dụng trong son mô: D & C red N°8.7.31 & 34; D & C red N°9; D & C orange W 17; D & C red NOS 2.3 & 19; FD & C yellow NOS - 5 & 6.

3- Dung môi

Thực ra trong công thức của son không cần dung môi, nhưng nếu không dùng dung môi sẽ gây ra một số sự cố như tẩy mô, gây rát, đòn cục, không trải đều trên mô dù sử dụng kỹ thuật phoi chế hoàn hảo.

Một số yêu cầu trên dung môi sử dụng cho son

- Ít bay hơi và ổn định (bền, không chảy khi nhiệt độ tăng) trong suốt quá trình sản xuất hoặc lưu trữ.
- Phải tương hợp với tất cả các thành phần của son.
- Ít tan trong nước.
- Có tác dụng giúp cho sự chuyển dịch son lên mô dễ dàng.
- Không màu, không vị, không độc, không kích thích mô.

Một số dung môi thông dụng

- Glycol este: propyllen glycol monoeste (như laurat, myristat, monoricinoleat...) là những dung môi tốt cho son vì tác nhân liên kết ghép các hợp chất dầu và giúp chuyển son mô vào da dễ dàng. Mặt khác, nó cũng ít gây hiện tượng "chảy" hơn các glycol đơn giản.

Tetrahydrofurfural alcol và este của nó: Các alcol này có khả năng hòa tan eosin rất lớn (khoảng 28%). Các ester của acid có trọng lượng phân tử thấp cũng hòa tan eosin, nhưng dễ bốc hơi, ngược lại ester của acid có trọng lượng phân tử cao như acid stearic có khả năng hòa tan eosin thấp ($0 \div 5\%$ eosin).

Dung môi phẩm như alkylolamid, có mùi rất nhẹ, ít bay hơi, không hút ẩm, được sử dụng như một thành phần sáp cơ bản, vì có khả năng giúp trộn lẫn các thành phần khác trong son (dầu khoáng và dầu thực vật), đồng thời hòa tan được phẩm. Tuy nhiên,

do tính tan phẩm vào dung môi phụ thuộc vào chuỗi acid béo và sự hiện diện của liên kết amid nên rất cẩn thận khi dùng.

Polyethyleneglycol ether: Tùy thành phần dầu, sáp, màu trong son để sử dụng hỗn hợp dung môi với thành phần và lượng thích hợp. Lauryl alcol cũng là dung môi tốt cho eosin nhưng không mang lại hiệu quả cao (do tính dễ hút ẩm).

4- *Hương* chọn cho son phải đạt một số yêu cầu chung sau:

- Phải dấu được mùi béo của chất nền
- Hương phải bền và thích hợp với các thành phần trong son.

Hàm lượng hương sử dụng trong son khá cao: 2 ÷ 4%. Các loại hương thường dùng trong son:

- Rượu và este của hoa hồng
- Hương trái cây: chanh, cam, quýt, dâu... nhưng không thông dụng.

5- *Chất chống oxy hóa và chất bảo quản*

Trong thành phần của son phải có các chất bảo quản do:

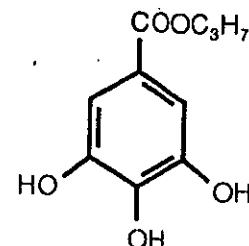
- Các loại sáp, dầu, mỡ bị oxy hóa dưới tác dụng của nhiệt độ, ánh sáng, oxy trong không khí gây hiện tượng ôi hóa, làm mất mùi hương, làm phai màu...
- Ion kim loại Cu, Fe... từ nguồn màu, nguồn nguyên liệu, thùng chứa, thiết bị sản xuất bị oxy hóa tạo màu.
- Nhiễm nấm mốc và vi khuẩn.

Để hạn chế sự oxy hóa, nhiễm nấm mốc và vi khuẩn, người ta hạn chế việc sử dụng chất béo có nhiều liên kết đôi. Tránh chứa dầu, mỡ, sáp trong thùng bằng Fe, Cu hay các kim loại khác và ở những nơi có ẩm cao.

Các chất chống oxy hóa và chất bảo quản thường sử dụng trong son môi:

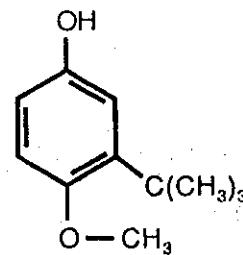
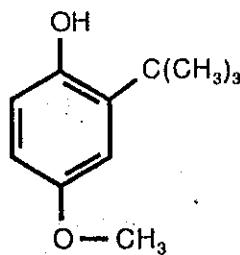
Các este của acid galic

Propyl galat là chất bột màu trắng, có điểm nóng chảy tới hạn 150°C, được sử dụng rộng rãi nhất vì có hiệu quả ngay ở nồng độ thấp (đặc biệt trong dầu thực vật) và phân hủy

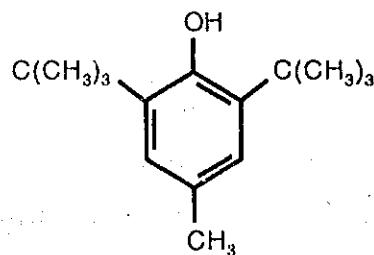


ở nhiệt độ cao. Khi gấp các chất độn kỵ nước, người ta dùng chất bảo quản octyl hoặc dodecyl galat.

Butylat hydroxyanisol (BHA) là chất rắn sáp bền màu trắng, điểm nóng chảy tới hạn 60°C , dễ hòa tan trong dầu và chất béo, hiệu quả ở nồng độ thấp và đặc biệt hữu dụng trong mỡ động vật.



Hydroxytoluen (BHT): Tinh thể trắng, điểm nóng chảy tới hạn 70°C , có mùi rất nhẹ, dễ hòa tan trong dầu và các chất béo.



15.2.3 Một số công thức minh họa đơn giản

Việc thiết lập một công thức son môi không đơn giản, rất khó có thể phát hiện ngay những thiếu sót của thỏi son do có khi nó chỉ xuất hiện sau một thời gian dài bảo quản. Khi hoàn thành sơ bộ, cần lưu ý kiểm tra các yếu tố sau:

- Khả năng tạo các giọt dầu trên bề mặt thỏi son
- Tạo bột phấn
- Gãy, vỡ
- Mất nước bóng.

Thông thường có hai loại son: son thường chủ yếu để làm đẹp và giữ ẩm cho môi; son mỡ - son bóng được dùng chủ yếu để bảo vệ môi tránh nhiệt độ và thời tiết thay đổi bất thường.

1- Son thường

Công thức 1 [có thể sử dụng silicon]: son thường loại rắn

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Castor oil	30	Carnauba wax	10
Mineral oil	15	Ceresin wax	10
Bees wax	15	Union Carbide L. 45 silicon Fluid (1000 CS)	10
Parafin	10	Hương	t.h

Công thức 2 dùng để tạo son dạng lỏng. Loại son này có đặc điểm cải tiến hơn loại rắn, vì nó cho lớp màng mỏng trên môi bền hơn, và tạo cho môi cảm giác bóng mọng hơn. Tuy nhiên, do không tiện dụng và gây khó chịu ở môi nên ít phổ biến hơn son thường dạng rắn. Thành phần chủ yếu gồm dung dịch alcol, các màu tan trong alcol, dung môi ethyl alcol, chất tạo nhớt, tạo màng ethylcellulose, polyvinyl alcol, polyvinyl acetat, chất tạo dẻo triethyl nitrat, methyl abietat, poly etylen glycol. Hương được hòa tan trước trong alcol trước khi trộn.

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Ethylcellulose	3,1	Hydrogenated methylabietat	7,5
Ethyl alcol	69,4	Rhodamin 9	t.h
Petroleum ether	20,0	Hương	t.h

2- Son mỡ - son bóng

Son mỡ giúp tạo ra một lớp mỏng, mềm dẻo, bám dính tốt để giữ ẩm cho môi, do đó son mỡ không cần màu. Son mỡ sử dụng các chất nền là dầu khoáng, sáp, có một ít chất ưa nước để làm tăng tính bám dính lên môi. Người ta cũng cho một lượng rất ít màu để trang điểm nhẹ.

Công thức 3: Son mỡ

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Parafin wax	30,0	White oil	20,0
Vaseline	35,0	Bees wax	15,0

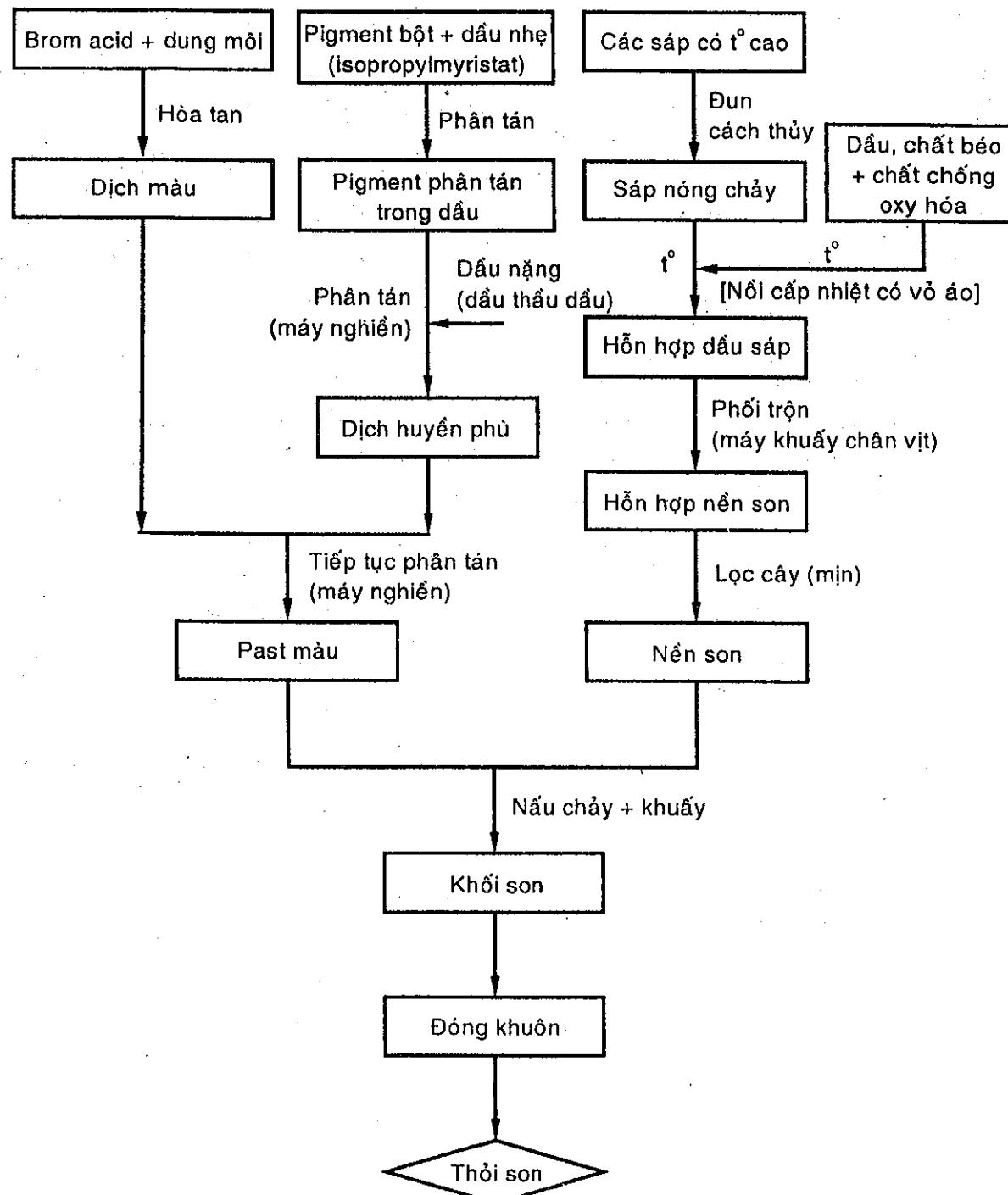
Công thức 4: Son mỡ

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Cetyl alcol	5,0	Parafin wax (52°C)	15,0
HD - Etanal	30,0	Liquid parafin	25,0
Bees wax	25,0		

Công thức 5: Son bóng lỏng

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Polybuten	30	Oleyl alcol	25,0
Lanolin oil	20	Sacharin	0,2
Mineral oil	24,8	Hương, chất chống oxy hóa	t. h

15.2.4 Quy trình chung sản xuất son môi



Bảng 15.1 Khả năng hòa tan của eosin trong các dung môi khác nhau

Dung môi	% eosin hòa tan ở 20°C	Dung môi	% eosin hòa tan ở 20°C
Polyetylen glycol 4000	12,0	Cyclohexanol	1,6
Polyetylen glycol 1500	10,0	Propylen glycol	1,6
Polyetylen glycol 400	10,0	Ethyl sebarat	1,3
Hexaetylen glycol	9,0	Etylen glycol	1,0
Phenyletylen glycol	8,0	Oleyl alcol	1,0
Diaceton alcol	6,5	Lauryl alcol	0,75
Benzylalcol	6,0	Myristyl alcol	0,57
Tetraetylen glycol	5,7	Stearyl alcol	0,5
Hydroxycitronellal	4,5	Glycol oleat acetat	0,4
Citral	4,5	Cocoa butter	0,35
Trietylen glycol	4,0	Lauric acid	0,3
Aceton	3,5 ÷ 4,0	Cetyl acetat	0,3
Diphenylceton	3,5 ÷ 4,0	Isopropyl myristat	0,2
Diethylen glycol	2,5	Etyloleat	0,2 ÷ 0,17
Terpineol	1,9	Etyl stearat	0,2 ÷ 0,17
Ethylen ricinoleat	1,9	Glycol oleat	0,1

15.3 CÁC SẢN PHẨM CHĂM SÓC MÓNG

15.3.1 Sơn móng tay

1- Yêu cầu của sản phẩm

- Làm đẹp móng hoặc bảo vệ móng (dành cho những người phải sinh hoạt trong môi trường bẩn hoặc có hóa chất dễ làm hư móng).
- Tạo một lớp màng trên móng, không tan trong nước, chịu được dung dịch rửa tay hằng ngày.
- Lớp sơn bóng, kết dính tốt, đủ cứng không quá dòn.
- Thời gian khô sau khi sơn lên móng không quá lâu (chỉ trong vài phút).
- Phải dễ dàng sử dụng và lưu trữ.
- Không độc.
- Đạt tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

2- Nguyên liệu

Sơn móng tay thường là dung dịch chứa chất tạo màng và một số chất khác làm cho lớp màng sau khi sơn lên móng đáp ứng được những yêu cầu đã nêu ở trên.

Chất tạo màng

Nitro-cellulose (dinitrocellulose): độ nhớt khoảng 500cp khi hòa tan trong dung môi butylacetat với C (%) khoảng 20%.

Màng tạo ra bởi nitro-cellulose có đặc điểm:

- Mỏng, không thấm nước, cứng và khó mài mòn
- Dòn, kém bóng và độ bám dính trung bình
- Độ nhớt cao
- Dễ cháy nổ.

Chính các tính này gây hạn chế cho màng sơn nên cần bổ sung một số chất khác đáp ứng yêu cầu.

Nhựa cải thiện độ dòn của màng, đồng thời cũng làm tăng độ bóng và độ bám dính của màng sơn lên móng. Nhựa dùng thường thuộc loại arylsulfonamid, formamid, santolid (santolit MHP cho màng sơn cứng, santolit MS 80% cho màng sơn dẻo).

Chất hóa dẻo cải thiện độ uốn của màng, giúp màng không bị bong ra, đồng thời cũng làm tăng độ bám dính của màng trên móng. Một trong những chất hóa dẻo thường dùng là dibutylphthalat (DBP)...

Dung môi dùng để hòa tan các thành phần trong hỗn hợp. Loại dung môi và nồng độ ảnh hưởng nhiều đến độ bóng, độ đục và độ khô của màng sơn sau này. Thông thường dung môi sử dụng trong sơn móng tay là hỗn hợp của các loại dung môi sau:

- Dung môi có nhiệt độ sôi thấp (< 100°C): aceton, acetaldehid.
- Dung môi có nhiệt độ sôi trung bình (100 ÷ 150°C): n-butylacetat.
- Dung môi có nhiệt độ sôi cao (> 150 °C): acetat cellulose, butylcellulose...

Tỷ lệ thành phần của dung môi được chọn thế nào để được một lớp màng mỏng, bóng, không bị đục và lớp sơn trên móng khô đạt yêu cầu.

Chất pha loãng được sử dụng để pha loãng sơn với mục đích để giảm giá thành vì dung môi thực của nitro-cellulose khá đắt. Chất pha loãng là hỗn hợp của hai nhóm dung môi sau:

- Nhóm rượu: etanol, butanol, isopropanol. Nhóm này có tỷ lệ pha loãng 9 : 1 - cho tốc độ bay hơi vừa phải. Isopropanol là chất thường được dùng nhất.

- Nhóm hydrocacbon thơm:toluen, xylen. Nhóm này có tỷ lệ pha loãng 3 : 1, cho tốc độ bay chậm, có khuynh hướng làm tăng độ nhớt một ít nên làm giảm tính chảy của sơn.

Chủ yếu người ta dùng hỗn hợp isopropanol và toluen.

Màu tạo sự phong phú, đa dạng, nhất là về mặt cảm quan. Các màu sử dụng phải nằm trong danh sách màu cho phép. Ngoài màu sắc chính, trên nền sơn người ta có thể sử dụng thêm:

- TiO_2 để tạo độ mờ và tăng phông đậm nhạt nếu cần
- Fe_3O_4 để tạo màu nâu và màu tối sẫm.
- Guanine tủa có vẩy óng ánh, để tạo màu óng ánh như kim tuyến.

Chất tạo huyền phù giữ sơn luôn luôn ở trạng thái huyền phù không bị lắng. Bentone 27, bentone 34, bentone 38 là những chất tạo huyền phù bằng hệ cân bằng thuận nghịch đẳng nhiệt sol-gel.

3- Công thức cơ bản

a- Một số lưu ý trong phối chế

Khi phối chế sản phẩm sơn móng phải lưu ý các tính chất sau:

- Tính chảy của sơn
- Tốc độ khô
- Độ tương hợp giữa các cấu tử trong quá trình làm khô
- Sắc thái
- Độ cứng
- Độ dẻo
- Độ kết dính
- Độ bền đối với nước và xà phòng.

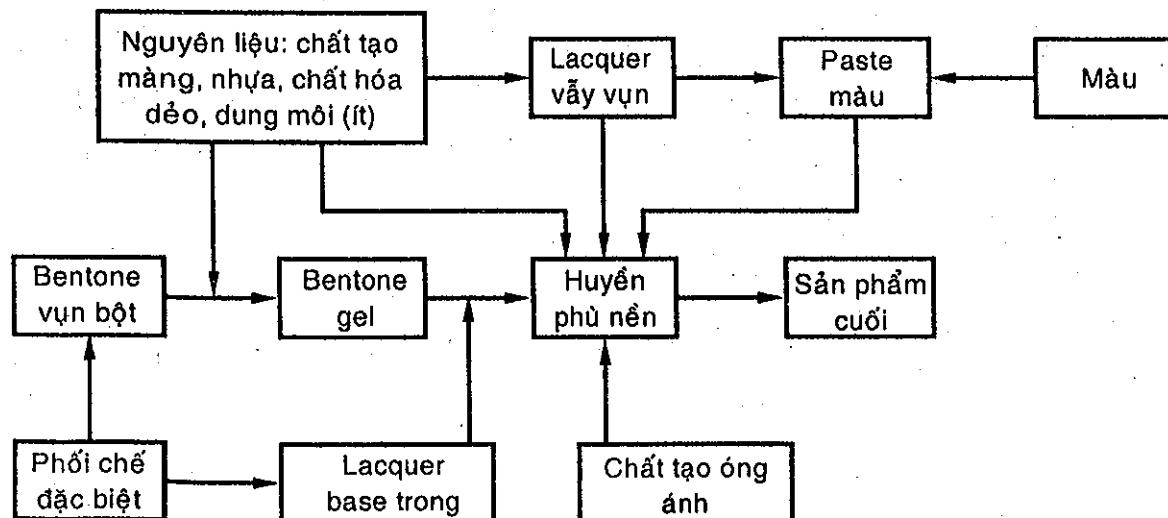
Điều chỉnh công thức đến khi lớp sơn đạt được các yêu cầu mong muốn. Cần lưu ý là độ dày của lớp màng ảnh hưởng đến độ bóng, độ cứng và độ bền khá nhiều, do vậy để vừa đạt được độ dày mong muốn... cần phải điều chỉnh độ nhớt của sản phẩm. Vì vậy khi sử dụng, móng tay cần được sơn hai lớp: lớp lót và lớp ngoài.

b- Công thức cơ bản

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Nitro-cellulose	10	Ethylacetat	20
Nhựa	10	Butylacetat	15
Chất hóa dẻo	5	Toluen	35
Alcol	5	Màu	t.h

Đây là công thức cơ bản, trong thực tế tùy theo công dụng sẽ có sự thay đổi trong thành phần cho phù hợp (xem thêm phần ví dụ minh họa), cần chú ý là các chất cần được pha trong dung môi trước khi trộn lẫn.

c- Sơ đồ phối chế



Hàm lượng nhựa sẽ quyết định tới việc hòa tan các lacquer vào dung môi, chất dẻo, chất pha loãng (các chất này giúp hòa tan các chất) để cuối cùng đạt một huyền phù theo ý muốn.

Công thức cơ bản nêu trên là cơ sở của nền huyền phù, trên thực tế thực nghiệm, cần sử dụng những nguyên liệu lacquer base

trong không chứa nhựa, chất hóa dẻo và phổi theo công thức chuyên biệt.

Lưu ý:

- Dùng nhiều nguyên liệu dễ cháy nổ
- Một số dung môi có độc tính cao
- Do sản phẩm có dùng nhiều chất không hòa lẫn vào nhau hoàn toàn, nên dù đã có biện pháp khống chế nhưng khi lưu trữ cũng có thể xuất hiện cặn lắng, do đó thường dùng bao bì có màu hoặc đục để che.

d- Một số công thức minh họa

Bảng 15.2 Màu sử dụng trong sơn móng tay

Mã màu	Color Index	Mã màu	Color Index
D & C red 6	15850 Na	D & C red 7	15850 : 1
D & C red 30	73360	FD & C yellow 5	19140
D & C red 36	12085	FD & C yellow 6	15985
D & C red 9	15585 : 1		

Bảng 15.3 Một số công thức sơn móng tay

Công thức	Lớp sơn lót [1] (%)	Lacquer trong [2] (%)	Lớp sơn ngoài [3] (%)
Nitrocellulose	10	15	16
Santolite resin	10	7,5	4
Dibutylphthalat	2	3,75	5
Butylacetat	-	29,35	10
Ethylacetat	34	-	10
Ethylalcol	5	6,4	10
Butylalcol	-	1,1	-
Toluen	39	36,9	45
Màu, mùi	t.h	t.h	t.h

- Sơn lót thường chứa lượng lớn nhựa để tăng tính bám dính, giúp khô nhanh hơn và cho lớp phim trên móng cứng hơn.
- Lacquer trong kém cứng và kém nhớt hơn.

- Lớp sơn ngoài cũng đòi hỏi tính cứng và tính dẻo của màng sơn vì đây là lớp sơn giúp làm dày móng và cũng làm móng (có sơn) chịu được những tác động thông thường.

15.3.2 Một số dạng sản phẩm khác

1- Sản phẩm có dược tính. Tùy loại, ví dụ những loại liên quan đến vi nấm và nhiễm trùng, người ta sẽ dùng những dược chất tương ứng phổi trên nền:

- Dầu (dầu khoáng, dầu mè, dầu mù u)
- Kem (o/w hoặc w/o tùy hoạt chất tan trên nền nào tốt)
- Thuốc mỡ (nền parafin).

2- Nước và kem rửa móng chủ yếu là dung dung môi để rửa loại lớp sơn như aceton, methylethylceton, và một số phụ gia khác để tăng cường khả năng bảo vệ móng.

Công thức 1: Nước rửa

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Butylstearat	5,0	Aceton	85,0
Diethylen glycol monoethyl ether	10,0		

Công thức 5: Kem rửa

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Paraffin (hay sáp ong)	11,5	Na hoặc K linoleate	2,6
Lanolin	4,0	Methylethylceton	v/d 100,0

15.4 CÁC SẢN PHẨM CHĂM SÓC RĂNG VÀ MIỆNG

15.4.1 Kem đánh răng

1- Yêu cầu của sản phẩm

Đối với người sử dụng

- Kem phải làm sạch răng và thơm miệng
- Tạo cảm giác dễ chịu, sạch sẽ, dễ dùng
- Không gây vị lạ, không đóng cao, không độc.

Yêu cầu chung

- Sản phẩm ổn định
- Sản phẩm bền trong quá trình lưu giữ và sử dụng
- Đạt tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

2- Nguyên liệu

Kem thường là dạng paste trong hay đục, định hình được.

Thành phần gồm:

Nước hòa tan và phân tán các chất tẩy rửa, làm sệt, làm dịu, tác nhân trị liệu...

Chất mài mòn: có làm sạch vết bẩn trên răng và làm bóng răng, thành phần gồm:

- Cấu tử mềm chiếm phần lớn trong sản phẩm, là những tinh thể có nhiệm vụ tẩy các chất bẩn trên răng, thường sử dụng $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; silic vô định hình (SiO_2); CaCO_3 (calcit hay aragonit).
- Cấu tử cứng (chiếm phần nhỏ) thường là những vi tinh thể có đường kính khoảng $1\mu\text{m}$, có nhiệm vụ làm bóng răng. Thường sử dụng $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCP) (photphat dicalcium dihydrat); $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pyrrphosphat calci); $\text{Na}(\text{PO}_3)_x$ (metaphosphat không tan).

Chất tẩy rửa thường dùng những chất hoạt động bề mặt như primary alcohol sulfate [PAS]: natri lauryl sulfate; linear alkylbenzen sulfate [LAS], có nhiệm vụ chính giúp tẩy sạch răng đồng thời duy trì tính thấm nước và duy trì khả năng phân tán trong các pha (đặc biệt giúp hòa tan và phân tán các hợp chất không tan trong nước bằng cách tạo các mixel).

Chất làm ướt, chống đông cứng để giới hạn sự làm khô kem, tạo sự tương hợp giữa các cấu tử trong kem làm tăng sắc thái và làm bóng kem. Thường người ta dùng hỗn hợp glycerin [$\text{HOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$] và sorbitol [$\text{HOCH}_2[\text{CH(OH)}]_4\text{CH}_2\text{OH}$].

Chất tạo cấu trúc tạo hình dáng cho kem khi ra khỏi tube, đôi khi người ta sử dụng polyethyleneglycol (P.E.G) để tạo cấu trúc và hòa tan đồng thời hương và chất hoạt động bề mặt.

Chất làm sệt, làm kết dính làm thay đổi độ nhớt cho kem và tránh sự lỏng đọng các chất mài mòn. Tính chất này giúp dễ lấy kem ra khỏi ống, dễ nặn kem lên bàn chải, giữ dạng ống và không bị chảy dài. Thường dùng hợp chất hữu cơ như CMC Na (carboxy methylcellulose); gồm xanthan (polyme thiên nhiên có trọng lượng phân tử cao, có được do sự lên men của xanthomonas campestris trong môi trường glucose) hoặc hợp chất vô cơ như silica, đất sét (laponit, heptonit...).

Chất làm đục sử dụng trong kem đục, có thể dùng thêm TiO₂ để tăng độ trắng cho kem hoặc để tạo nền khi muốn thay đổi màu sắc.

Chất làm dịu tạo vị ngọt nhẹ, dễ miếng dễ chấp nhận, chất được dùng nhiều nhất là đường saccharin.

Chất ổn định và điều chỉnh pH do kem thường được đựng trong các vỏ nhôm, dù đã được tráng lót kỹ bằng một lớp polyme vẫn có thể xảy ra sự ăn mòn phóng thích ion kim loại vào kem do thay đổi pH. Để hạn chế sự ăn mòn có thể bổ sung các chất sau:

- NaH₂PO₄ (monophosphat natri) để ổn định pH.
- Zn citrat tạo pH trung tính cho sản phẩm, không được dùng chung với phosphat, do việc tạo muối Zn phosphat không tan.
- H₂SiO₃

Chất bảo quản trong các công thức sản phẩm chứa ít nước, chất làm ẩm có thể đóng vai trò chất bảo quản. Tuy nhiên trong đa số sản phẩm kem đánh răng, lượng nước sử dụng đều lớn nên phải sử dụng chất ức chế hoạt động vi sinh vật. Có thể sử dụng: formol; benzoat Na; sorbat (công hiệu ở pH < 5,5); parabenzoat methyl (công hiệu ở pH ~ 7).

Dược chất

- Chống bựa đóng trên răng: dùng các tác nhân diệt khuẩn là các muối Zn như Zn citrat, Zn sulfat, Zn clorua... hoặc tác nhân kháng khuẩn như trichlosan...
- Chống cao răng dùng Na pyrophosphat, Na tetraphosphat.
- Chống răng nhạy cảm dùng muối Sr acetat hoặc muối kali (clorua, nitrat, citrat).
- Chống sâu răng thường dùng kem có chứa fluorua, đánh răng từ 1 đến 3 lần trong ngày. Nồng độ fluorua trong kem khoảng từ $0,01 \div 0,2 ppm$. Công thức kem được xem là tốt nếu cho lượng fluorua tự do trong nước bọt cao hơn $0,02 ppm$ trong nhiều giờ sau khi đánh răng.

Các hợp chất fluorua được sử dụng chống sâu răng là do fluorua có tác dụng làm giảm sự hòa tan men răng và tái khoáng hóa các vết sâu răng ngay lúc mới bắt đầu.

Màu: dùng các loại màu thực phẩm: màu trắng, xanh lá, hồng, lơ nhạt, có thể dùng thêm một lượng nhỏ $MgSO_4$ để ổn định màu.

Hương làm dễ chịu (mát, sạch, thơm miệng) và có tính diệt hoặc chống vi khuẩn càng tốt, thường dùng menthol, peppermint, tinh dầu bạc hà, quế, hồi, đinh hương...

3- Công thức cơ bản**a- Dạng kem**

Hiện tại chỉ có hai dạng kem thông dụng: kem trong và kem đặc, hai loại kem trên có thành phần không khác nhau lắm. Trong kem trong, các cấu tử được chọn sao cho kem có chỉ số khúc xạ của hỗn hợp cao.

Chỉ số khúc xạ của một vài chất dùng trong kem:

Silic : 1,45 \div 1,54	Alumin : 1,52 \div 1,55
Carbonat : 1,148 \div 1,168	Sorbitol (sirô): 1,455 \div 1,461
Glycerin : 1,4729	H_2O : 1,333

Thường người ta pha trộn silic trong hỗn hợp nước và sorbitol (\pm glycerol) để ánh sáng truyền suốt tối đa ($\lambda = 589 nm$).

b- Công thức cơ bản

Chức năng	Tên chất thường dùng	%
Chất mài mòn	Silic vô định hình, carbonat kết tủa, alumin, phosphat calci...	15 ± 50
Chất tẩy rửa	LAS, PAS	1 ± 2,5
Chất làm ướt, chống đông cứng	Sorbitol, glycerol	10 ± 45
Chất tạo cấu trúc	Polyethyleneglycol (P.E.G)	t.h
Chất làm sệt, làm kết dính	Gomm xanthan, gel silic, dẫn xuất CMC	~ 1
Chất làm đặc	TiO ₂	t.h
Chất làm dịu	Saccharin	0,1 ± 0,2
Chất ổn định và điều chỉnh pH (chống ăn mòn)	NaH ₂ PO ₄ , Zn citrat, H ₂ SiO ₃	t.h
Chất bảo quản	Formol, nabenzoat, methylparaben	0,1 ± 0,5
Chất có dược tính:		
- Chống sâu răng	NaF	0,1 ± 1
- Chống cao răng	Pyrrophosphat	
- Diệt khuẩn (bụi, viêm răng và nướu, hôi miệng, sâu răng)	Muối Zn hoặc Trichlosan	
- Răng nhạy cảm	Sacetat, các muối Kali	t.h
Chất màu	Màu thực phẩm	t.h
Hương, vị	Menthol, peppermint... saccharin	1 ± 1,5
Nước		Vừa đủ 100

c- Sơ đồ công nghệ phối chế kem đánh răng

Sau khi phối trộn thành dạng paste thì sản phẩm thường có bọt khí, khi đó người ta hút chân không để phá bọt rồi mới cho vào các bình chứa sản phẩm. Tùy theo công thức và nhà sản xuất, phương thức chế tạo kem đánh răng có khác đi đôi chút, nhưng quy tắc cơ bản giống nhau.

Các bước thực hiện

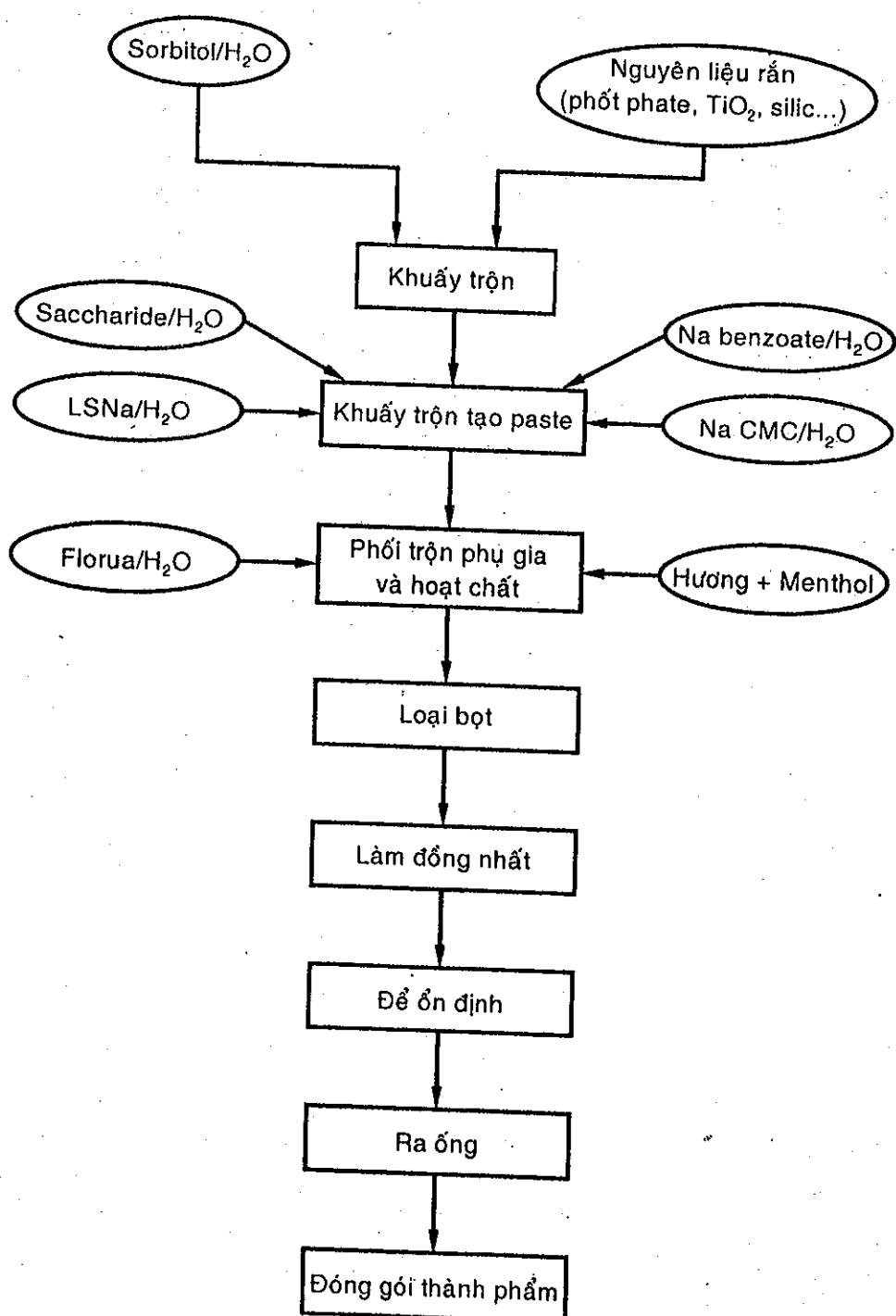
Bước 1: Sorbitol được hòa tan trong nước (T1) và được bơm qua máy khuấy trộn chính MT. Các vật liệu rắn được nạp qua phễu P để đưa vào máy khuấy trộn chính (MT) (phosphat, TiO₂, silic kết tủa), khuấy đến khi hỗn hợp đồng nhất (I).

Bước 2: Sacharin, natri benzoat được hòa tan trong nước (thùng T2) - lọc và bơm vào máy trộn chính (MT). Laurylsulfat, CMC natri hòa tan trong nước (thùng T3) rồi bơm tiếp vào máy trộn chính (MT). Fluorua hòa tan trong nước (thùng T4) rồi bơm vào máy trộn chính.

Dầu thơm + methylparaben (trong thùng T6) - bơm vào máy trộn chính.

Sau khi đã nạp xong các chất vào máy trộn chính, khuấy tiếp 30 phút để được hỗn hợp đồng nhất (II).

Bước 3: Loại bọt khí (hút chân không trong 15 phút), lọc, làm đồng nhất và bơm vào thùng chứa, ở đây bắt đầu công đoạn nạp vào tube, bao bì, đóng gói.



d- Một số công thức hương và kem đánh răng

Công thức hương

Công thức 1

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Tinh dầu bạc hà tinh chế (làm mát)	67	Ethylsalicylat (vị ngọt)	12
Thyme oil	12	Tinh dầu hồi: làm ấm vòm miệng, trợ tiêu hóa	9

Công thức 2

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Tinh dầu bạc hà tinh chế	60	Tinh dầu quế	10
Anise oil	30		

Công thức 3

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Tinh dầu bạc hà	67	Cassra oil	5
Tinh dầu quế	7	Tinh dầu chanh	10
Tinh dầu đinh hương (có tính sát khuẩn)	7	Benzaldehyd (độ bốc hương cao)	4

Công thức kem

- Kem đặc

Công thức 1

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
NaF	0,22	Na Gluconat	0,8
ZnCl ₂	2	TiO ₂	0,8
Sorbitol 70%	35	Sacharin	0,1
Glycerin	10	Na Sacharinat	0,7
Silic hydrat	23	Na Benzoat	0,2
Taurat Na	3,75	Hương liệu	1,3
Gôm xanthan	1	Nước khử khoáng	v/d 100
Hydroxyethylcellulose	1		

Công thức 2

Nguyên liệu	%	Nguyên liệu	%
Alumin.3H ₂ O	50	Na Monofluorophosphat	0,5
Sorbitol 70%	27	Hương liệu	0,85
Na PAS	1,88	Na Sacharinat	0,18
Na CMC	0,8	Formol	0,04
Zn citrat.3H ₂ O	1	H ₂ O loại khoáng	v/d 100

Kem trong

Nguyên liệu	Công thức 3 (%)	Công thức 4 (%)
Sorbitol 70 % (silic hydrat 23%)	58,59	58,59
Polyethylenglycol	5	5
Monofluorophosphat	0,8	—
Na Fluorua	—	0,33
Na PAS	1,7	1,7
Na CMC	0,5	0,5
Sacharin	0,2	0,2
Phẩm màu	0,012	0,012
Hương liệu	1,1	1,1
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0,686	0,686
Glycin	0,3584	0,3584
H ₂ O loại khoáng	v/d 100	v/d 100

Phụ chú: Trong công thức 3 và công thức 4, người ta dùng glycin để khống chế sự tạo tủa muối Zn phosphat.

15.4.3 Một số dạng sản phẩm khác**I. Nước súc miệng**

a- Công dụng: diệt khuẩn, khử mùi khó chịu, ngăn các mảng bám trên răng, hạn chế viêm nướu, viêm má trong, sâu răng...

Thành phần dung dịch nước chứa:

- Chất triệt khuẩn như hexachlorophen; trichlosan; polyphenol; thymol hay muối Zn²⁺.
- Hương liệu làm thơm miệng: menthol, peppermint, eugenol...
- Chất hoạt động bề mặt: Na laurylsulfat.

2- Thuốc tẩy răng

a- Công dụng: loại lớp cao răng, vết ố trên răng, diệt vi khuẩn trên răng và trong vòm miệng một phần, dựa vào nguyên tắc dùng oxy đang sinh trong môi trường kiềm và chất điện ly để phá lớp cao.

b- Thành phần

- Chất tạo O₂: NaBO₃.4H₂O (NaBO₂, H₂O₂, 3H₂O); 2Na₂CO₃.3H₂O₂
- Chất điện ly: NaCl, có tác dụng kéo theo chất tạo oxy nguyên tử để phá vỡ cản bám.
- Chất tạo môi trường kiềm: Na₃PO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃
- Chất chống bựa, sâu răng: hexachlorophen...
- Tinh dầu
- Chất diệt khuẩn.

3- Kẹo ngậm: Nền chewing gum + muối + tinh dầu có tính sát khuẩn + chất sát khuẩn + ... (có hay không có đường).

4- Chỉ xỉa răng: Chỉ tẩm thuốc sát trùng, thay tăm xỉa răng.

5- Thuốc xịt miệng: chủ yếu là dung dịch nước + chất nhũ hóa + chất sát khuẩn.

6- Hàm giả: hàm plastic + giấy tẩm thuốc tẩy trắng và diệt khuẩn, đeo qua đêm.

15.4.4 Kiểm nghiệm hiệu năng kem đánh răng

1- Trong phòng thí nghiệm

a- Nguyên tắc: Dựa trên việc đo độ hòa tan trong acid của hydro alpatit (HAP), thành phần cấu tạo của men. Độ hòa tan của acid càng kém, men càng có khả năng chống sự tấn công của acid hơn.

b- Cách thực hiện: Sử dụng bột HPA, bột này được xử lý với các hợp chất chứa fluorua cần khảo sát, rồi cho tiếp xúc với dung dịch acid trong một thời gian, lọc, rửa, sấy khô, cân HPA còn lại. Thực hiện mẫu trắng song song.

Sự sai biệt độ hòa tan giúp ta biết rõ hiệu năng của tác nhân chống sâu răng kiểm nghiệm.

2- Kiểm nghiệm *invivo*

Kem được kiểm nghiệm cùng lúc với kem đối chứng, trên các bệnh nhân mang chứng sâu răng. Họ đánh răng hai lần ngày; mỗi lần 2 phút 30 giây, lần đầu vào buổi sáng sau điểm tâm và lần sau vào buổi tối trước khi đi ngủ. Quá trình thử kéo dài trong ba năm. Các nha sĩ kiểm tra định kỳ bệnh sâu răng theo tiêu chuẩn xác định (O.M.S), các thông tin được biết qua chỉ số CAO (C = sâu; A = không; O = phải trám).

Kết quả kiểm nghiệm được đánh giá qua:

- Mức tăng trưởng: chỉ số CAO răng ở tổng kết phần kiểm nghiệm
- Chỉ số CAO răng ở phần sơ kết.
- Tỷ lệ phần trăm giảm chứng sâu răng.

15.5 CÁC SẢN PHẨM CHĂM SÓC TÓC

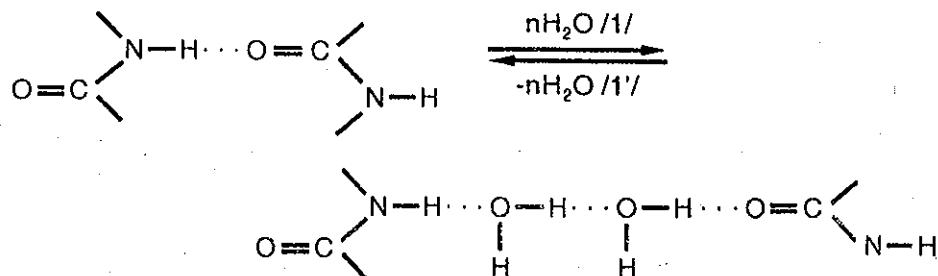
15.5.1 Một số sản phẩm làm đẹp tóc

1- Thuốc uốn tóc được sử dụng để làm thay đổi dạng tóc theo ý muốn. Có nhiều dạng thuốc uốn tóc khác nhau nhưng hiện nay chỉ còn phổ biến loại duy nhất là loại thuốc dùng cho kiểu uốn lạnh do sự tiện dụng và tính an toàn cho tóc.

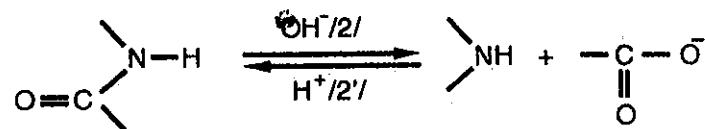
a- Nguyên tắc uốn tóc: Trước tiên người ta làm đứt các liên kết trong tóc (giai đoạn làm mềm tóc), định dạng tóc theo ý muốn (giai đoạn định hình), và sau cùng làm tóc cứng lại (giai đoạn tạo các liên kết mới cho tóc).

Quá trình làm mềm tóc làm thay đổi cấu tạo của các liên kết:

- Liên kết hydro được dài thêm do sự hiện diện của nước làm tóc duỗi ra.



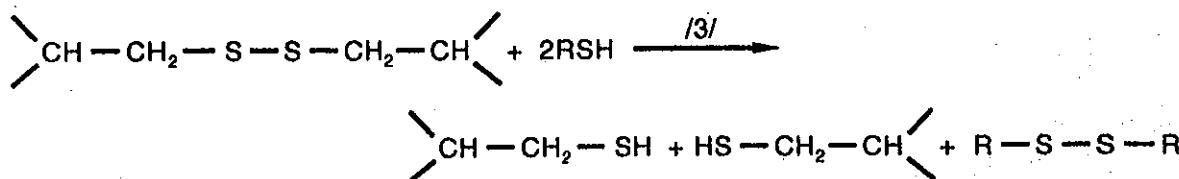
- Liên kết muối bị mất trong môi trường baz.



- Liên kết Vander Waals: liên kết này rất dễ bị phá vỡ do năng lượng liên kết rất thấp.

Sự thay đổi ba liên kết này chỉ làm ảnh hưởng đến các liên kết doc của sợi tóc nên chưa đủ để thay đổi dạng tóc.

- Liên kết disulfua với tác nhân khử thích hợp như những hợp chất thiol có thể làm đứt dễ dàng liên kết – S – S –:



Phản ứng trên là phản ứng ái nhán, với tác nhân là RS⁻. Trong môi trường acid, ion RS⁻ khó tạo thành, vì vậy quá trình bẻ gãy liên kết -S-S- cần được thực hiện trong môi trường bazơ. Các ion mang điện tích âm (-) ở gần -S-S- trong mạch polypeptid cũng đẩy RS⁻, làm giảm phản ứng bẻ gãy.

Tùy mức độ ion hóa trong nhóm RSH, khả năng phản ứng của RSH sẽ khác nhau:

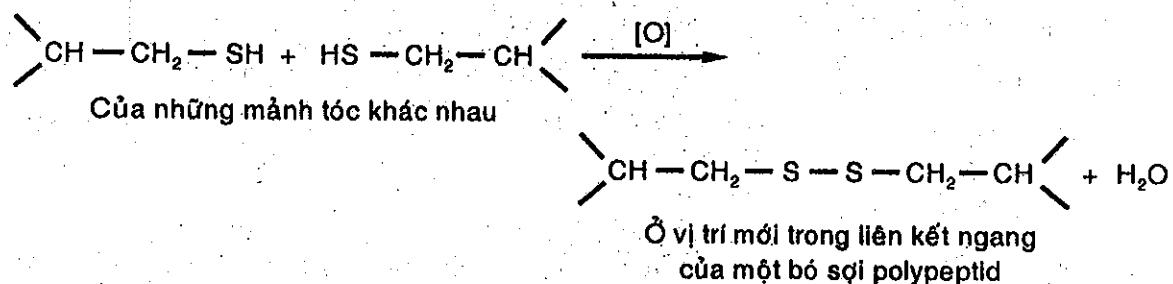
Sự biến đổi -S-S- ảnh hưởng đến các liên kết ngang của sợi tóc, cho phép biến đổi dạng tóc.

Quá trình định dạng tóc tùy thuộc vào:

- Loại thuốc
 - Thời gian uốn
 - Kiểu tóc (đường kính của ống cuốn, sức căng của tóc...)
 - Tay nghề của người thợ...

Quá trình làm tóc cứng lại: phục hồi lại các liên kết.

- Liên kết hydro phục hồi dễ dàng bằng cách loại nước tự do và liên kết bằng cách sấy (phản ứng 1').
 - Liên kết muối phục hồi bằng cách đưa về pH trung tính (gội, xả) (phản ứng 2').
 - Liên kết Vander Waals tự hình thành khi mọi liên kết đã ổn định.
 - Hai thiol tạo ra trong quá trình cắt liên kết -S-S- (phản ứng 3) sẽ tái hợp lại dưới tác dụng của oxy trong không khí, sau 5 giờ hoặc nhanh hơn dưới tác dụng của H_2O_2 . Nhưng sự tái hợp này ở những mảnh khác nhau do sự định dạng lại, từ đó tóc có dạng mới (dạng quăn hoặc thẳng theo định dạng mong muốn).



b- Một số yêu cầu đối với thuốc uốn tóc

- Làm đẹp tóc theo ý muốn, nhưng không được làm hư tóc
 - Phải dễ dàng trong sử dụng và lưu trữ
 - Không độc đối với cơ thể
 - Đạt tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

c. Một vài công thức đơn giản

Công thức 1

Thành phần	%	Thành phần	%
Acid thioglycollic	6,62	Hương	th
NH ₄ OH	2,11	H ₂ O	v/d 100

Để tăng nhanh thời gian uốn, có thể dùng este của thioglycollic hay dùng chất phá vỡ liên kết hydro như ethylenure công thức 2 và công thức 3.

Công thức 2

Thành phần	%	Thành phần	%
Ammonium mercaptoacetate (50%)	9,4	Hương	0,4
NH ₄ bicarbonate	4,2	Oleic acid pentaerythriol polyglycol ether	0,4
NH ₄ carbonate	0,5	H ₂ O	62,1
Urê	3		

Có thể trộn 40g hỗn hợp này với 4g monomercaptoacetic glycerol este và uốn trong 10 ÷ 15 phút rồi gội xả với nước cuối cùng cố định tóc với H₂O₂.

Công thức 3

Thành phần	%	Thành phần	%
NH ₄ thioglycollat (50%)	18	Hương	0,3
Ethylenure	4	Polyoxyethylene octylphenol	0,5
NH ₄ bicarbonat	4	H ₂ O	73,2

d- Lưu ý

Công nghệ phôi chế thuốc uốn tóc, đơn giản gồm một máy khuấy chính và một số thùng phụ chứa những dung dịch trung gian.

Chất khử chủ yếu là acid thioglycollic và chất tạo môi trường kiềm là NH₄OH, cả hai đều có mùi không phù hợp. Hiện nay người ta đang tìm cách sản xuất một loại thuốc uốn không mùi (hoặc mùi dễ chịu) nhưng chưa thành công.

Để thuận tiện, người ta sử dụng tác nhân làm cứng là O₂ không khí hoặc H₂O₂.

Để tăng cường hoạt tính của H₂O₂, người ta thường dùng các acid hữu cơ như acid citric, acid lactic hay đi kèm với natri perborate, NaBO₂, H₂O₂, 3H₂O, hay natri percarbonat Na₂CO₃, H₂O₂, H₂O.

Một số phụ gia đi kèm:

- Tác nhân làm bền thuốc: dùng alcol (ethanol và isopropanol).
- Chất làm thấm và phá vỡ liên kết hydro: urê, ethylenure (2-imidazolidinone).
- Chất làm dịu tóc: dầu động vật hoặc dầu thực vật, dịch thủy phân protein, dẫn xuất lanolin, polyoxyethylen của alcol béo...

- Chất làm tăng độ dẻo dai cho tóc: polyme, PVP, VA...
- Chất chống rối tóc: muối ammonium bậc bốn.

Đối với những tóc đã yếu do tẩy hoặc nhuộm nhiều, nên uốn với thuốc uốn tóc chứa chất khử là acid thiomalic hoặc A. thiolactic (PH = 5,5 ÷ 7).

Thuốc có độc tính cao, tránh thuốc vào mắt hoặc để thời gian thuốc tiếp xúc với tóc và da đầu quá lâu.

2- Thuốc nhuộm tóc

Thuốc nhuộm tóc giúp thay đổi màu của tóc để che dấu dấu hiệu tuổi già (tóc bạc, tóc hoa râm), hóa trang hoặc thời trang. Dựa vào độ bền màu, ta có thể phân chia như sau:

- Nhuộm tạm thời: màu nhuộm có trọng lượng phân tử cao, lồng trên bề mặt tóc, nhưng không xâm nhập vào tóc. Màu sẽ mất nhanh chóng sau lần gội đầu tiên, loại này thường dùng trong hóa trang.
- Nhuộm bán bền: màu nhuộm có trọng lượng phân tử thấp hơn, có ái lực trung bình với tóc, chống lại được các tác động thông thường, nhưng tương đối không bền. Thường loại này dùng trong thời trang.
- Nhuộm bền: màu nhuộm được tạo trên tóc do quá trình oxy hóa trực tiếp trên tóc, nên màu rất bền. Màu chống lại được các tác động thông thường như uốn, gội... Loại này thường được sử dụng nhuộm tóc đen, chiếm khoảng 80% trên thị trường. Ở đây sẽ đề cập chủ yếu đến dạng thuốc nhuộm đen.

a- Một số yêu cầu của sản phẩm

- Không ảnh hưởng xấu đến tóc (hình dạng, độ bóng...) và da.
- Tóc nhuộm chịu được các quá trình khác như gội uốn (thuốc nhuộm có ái lực tốt với keratin).
- Giữ được tính bền trong dung dịch và bảo quản dễ dàng.
- Tránh được sự tạo màu và độ bền khác nhau trên cùng một mái tóc.
- Đạt được tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

b- Nguyên tắc nhuộm tóc

Dựa trên phản ứng oxy hóa các loại hợp chất dễ oxy hóa dạng para hoặc ortho. Chất nền (không màu) dễ ngấm qua màng tóc và bám lại trên tóc do có ái lực tốt với keratin, sau đó chúng được chuyển hóa thành những hợp chất màu trên tóc qua phản ứng oxy hóa với tác nhân oxy hóa là O₂ hay H₂O₂ và ngưng kết trong môi trường kiềm (NH₄OH).

Một số chất nền quan trọng

p - phenylenediamin; p - diaminoanisol; o - phenylenediamin

o - phenylenediamin; p - aminodiphenylamin; o - aminophenol

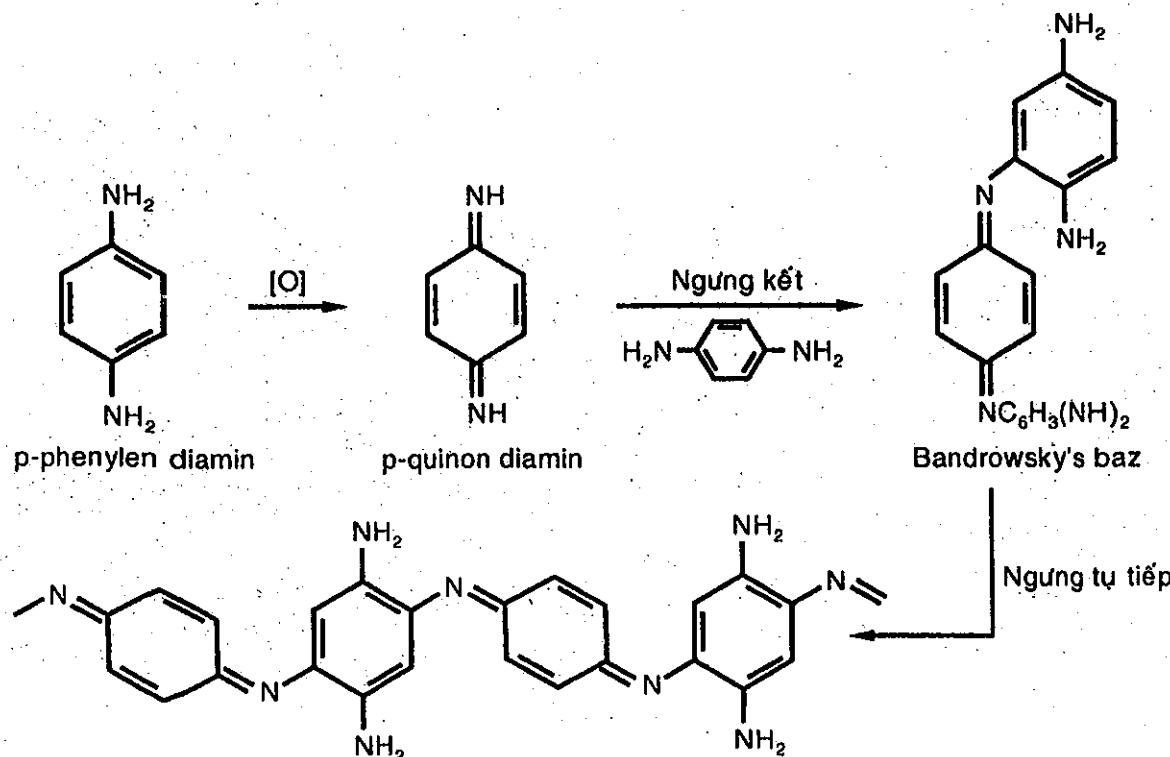
p - aminophenol; p - tolylendiamin

Một số chất bổ sung thông dụng thường giống nhóm họ chất nền, nhưng ở dạng meta, do đó hạn chế được oxy hóa màu tạo thành:

m - phenylenediamin; 6 - methyl - 3 - aminophenol; 2,4 - diaminoanisol

2 - methylresorcinol; m - aminophenol; resorcinol

Cơ chế của phản ứng oxy hóa tạo màu rất phức tạp. Ví dụ minh họa khi chất tạo nền và chất bổ sung để ngưng kết đều là p - phenylenediamin.



Thường cấu tử cuối cùng có khối lượng phân tử rất lớn, độ liên hợp càng cao, màu sẽ có từ vàng đến đen tùy độ ngưng kết, phản ứng hoàn tất trong $30 \div 40$ phút. Trên thực tế có thể trộn chất nền p - phenylendiamin với nhiều chất bổ sung khác nhau với tỷ lệ khác nhau sẽ tạo được nhiều hợp chất màu khác nhau rất phong phú, tùy theo bí quyết của nhà sản xuất.

Một số màu nhuộm khi chất nền là p - phenylendiamin:

Chất bổ sung	Màu nhận được
Resorcinol	Xanh lá/nâu
m - aminophenol	Nâu
2,4 - diaminoanisol	Xanh lơ
m - phenylendiamin	Xanh lơ
1 - naptol	Tím - xanh

c- Một số công thức minh họa đơn giản

Thành phần	%	Thành phần	%
p - tolylendiamin	5,0	Alcol	40,0
p - aminodiphenylamin	5,0	H ₂ O	40,0
Na sulfit (tinh thể)	10,0		

Hỗn hợp được pha với dung dịch xúc tiến, H₂O₂ 20%, rồi dùng lược chải thấm ngay lên tóc, nơi cần nhuộm, để yên từ $30 \div 45$ phút, sau đó gội và xả. Natri sulfit được dùng ở đây để chống lại sự oxy hóa của oxy không khí trong quá trình bảo quản.

d- Quá trình nhuộm

Chuẩn bị

- Gội sạch đầu, để khô.
- Chọn thuốc nhuộm cho màu theo ý thích (đen, hoàng kim, hung...). Thuốc nhuộm bán trên thị trường là một hỗn hợp màu có hàm lượng màu tổng trong khoảng $0,01 \div 5\%$.
- Thủ dì ứng (dùng tóc sát mang tai).

Nhuộm

- Thời gian nhuộm và tiếp xúc với da đầu: 5 ÷ 40 phút.
- Lượng thuốc sử dụng từ 15 ÷ 100ml tùy chiều dài, số lượng tóc.
- Chu kỳ nhuộm khoảng 1 lần/1 tháng.

Xử lý sau khi nhuộm: loại bỏ thuốc thừa không hấp phụ hoặc dính trên da đầu, do có thể gây độc.

e. Một số lưu ý

Tính độc của thuốc nhuộm

- Thuốc nhuộm/kim loại: muối kim loại nặng như $Pb(CH_3CO_2)_2$ rất dễ hấp thu qua da đầu, tóc và móng, làm xám, khô da và gây rụng tóc, nặng có thể gây tử vong.
- Thuốc nhuộm/oxy hóa: thường các chất nền như p-phenylenediamin có khả năng gây dị ứng mạnh ở một số người.

Tẩy thuốc nhuộm do một yêu cầu nào đó cần tẩy tóc, người ta thường dùng hydrosulfit hoặc Na formaldehyd sulfoxilat với nồng độ khoảng 5% để tẩy.

3. Keo xịt tóc

a- Nguyên tắc: chỉ nhằm thay đổi các liên kết Vander Waals, liên kết hydro để giữ nếp tóc trong khoảng thời gian ngắn, bằng cách tạo thành một lớp keo và phim linh động bao bên ngoài sợi tóc.

b- Yêu cầu sản phẩm

- Keo xịt phải trải đều lên tóc thành lớp phim mỏng linh động, giữ được nếp tóc và phải loại dễ dàng khi gội.
- Khô nhanh, nhưng không được khô trước khi bấm lên tóc.
- Được giữ trong bình chịu áp, áp suất phải đủ lớn để tạo sương khi sử dụng.

c- Thành phần

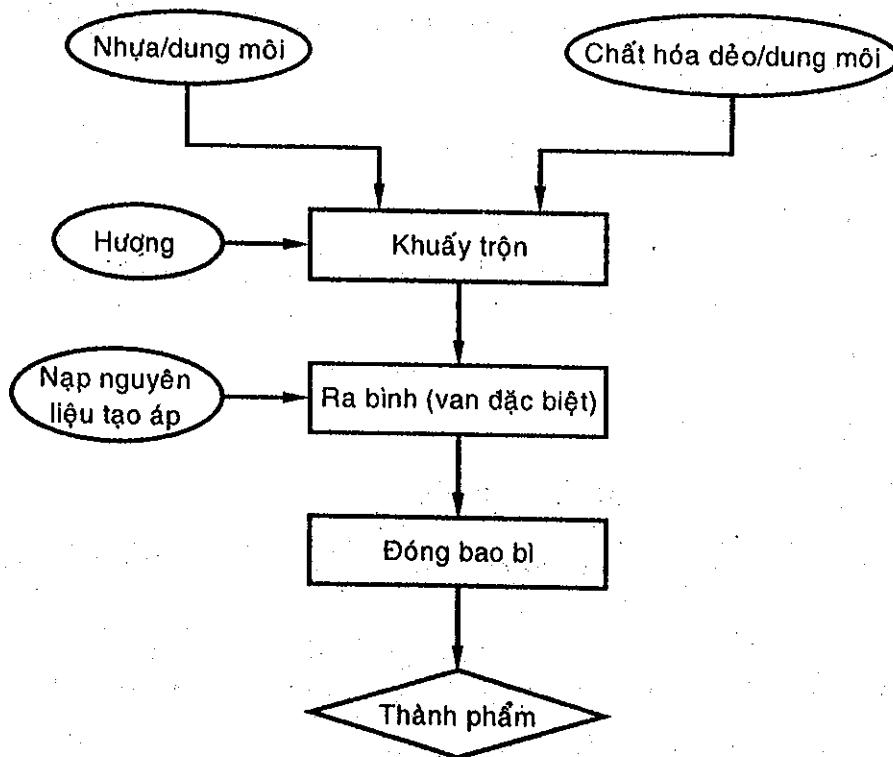
- Polyme tạo lớp phim cứng tạo dáng cho tóc: PVP.K30 (polyvinylpyrrolidon), hòa tan trong dung môi alcol copolyme của vinylacetat và crotonic acid (tên thương mại là luviset CE 5505).
- Chất hóa dẻo, đồng thời là tác nhân làm mềm và làm bóng lớp phim: polyethylenglycol, polysiloxan, dẫn xuất lanolin...

- Dung môi (etanol, isopropanol).
- Nguyên liệu tạo áp, thường dùng là hỗn hợp propan, butan, isobutane (lưu ý: đây là những chất dễ cháy nổ).

d- Công thức cơ bản

Thành phần	%	Thành phần	%
Nhựa	0,75 ÷ 3,5	Alcol	28 ÷ 29,5
Chất trung hòa (nếu polyme dùng có nhóm carboxylic)	0,38 ÷ 1,3	Hương	0,05 ÷ 0,1
Chất hóa dẻo	0,2 ÷ 0,6	Nhiên liệu tạo áp	60 ÷ 70

e- Sơ đồ phối chế



4- Sáp chải tóc

Yêu cầu: làm bóng tóc và hấp thu nhanh qua tóc.

Thành phần: hỗn hợp của sáp, dầu khoáng, màu, mùi.

Công thức cơ bản:

Thành phần	%	Thành phần	%
Dầu khoáng	70 ÷ 90	Chất làm mềm	5 ÷ 12
Sáp (tạo phim, tạo độ bóng cho tóc)	5 ÷ 10	Mùi, màu	

15.5.2 Dầu gội đầu

Mục đích chính của dầu gội đầu là làm sạch tóc, da đầu và làm tóc có vẻ đẹp mềm bóng tự nhiên.

1. Yêu cầu sản phẩm

- Dễ dàng hòa tan trong H₂O (cứng hay mềm) và không hình thành túa trên tóc (ở vùng nước cứng thì trong sản phẩm phải cho thêm chất chống đóng bám túa trên tóc).

- Gội sạch hữu hiệu và không làm mất chất dầu tự nhiên của tóc.
- Dễ dàng phân tán trên tóc, và dễ xả sạch sau khi gội.
- Sau khi gội tóc sạch, dễ chải, không bị rối, bóng, mượt và tạo cảm giác dễ chịu.
- Phải dễ sử dụng và lưu trữ.
- Không độc.
- Đạt tiêu chuẩn chung theo quy định dành cho sản phẩm.

2. Nguyên liệu

a- Chất tẩy rửa

Chất hoạt động bề mặt chính

Chất hoạt động bề mặt dịu không độc, tẩy rửa tốt, tạo bọt tốt, ít rát da:

- Laurylete sulfat: C₁₂H₂₅-O-(CH₂CH₂O)₂SO₃Na (LES Na, hoặc NH₄), có độ nhớt cao, trắng, trong suốt.
- Cetylste sulfat
- Sulfosuccinat Na...

Chất hoạt động bề mặt cực dịu tẩy rửa tốt, ít tạo bọt, không làm rát: este sorbitan polyetoxi hóa các acid béo...

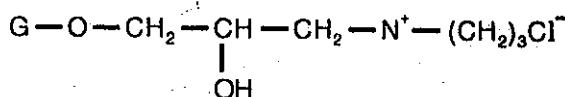
Chất đồng hoạt động bề mặt: Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính, lưỡng cực, có tác dụng gia tăng bọt, gia tăng độ nhờn, cải thiện độ dịu, làm giảm hiện tượng khô da: cocoamido propylbetaein... CAPB (lỏng, vàng nhạt): RCONHCH₂CH₂NH⁺(CH₃)₂COO⁻.

Ngoài ra người ta còn có thể sử dụng thêm một số chất hoạt động bề mặt khác tùy theo yêu cầu sản xuất.

b- Chất điều hòa: Trong công thức dầu gội đôi khi phải phối thêm một số chất hoạt động bề mặt có tác dụng mạnh, điều này gây hạn chế do chúng có khuynh hướng bị tóc hấp phụ, khiến tóc dễ gãy và khó chải, vì vậy người ta dùng thêm một số chất để vô hiệu hóa các tác dụng này (chất điều hòa):

- Lanolin và dẫn xuất hoặc alcol cetyl (< 2%), hoặc lecitin được dùng ở tỷ lệ thấp, có tác dụng làm mượt tóc.

- Các polyme cationic để hạn chế rối tóc (amin bậc bốn), thường sử dụng clorua hydroxylpropyl triamonium của gôm guar, được thương mại hóa dưới tên Jaguar



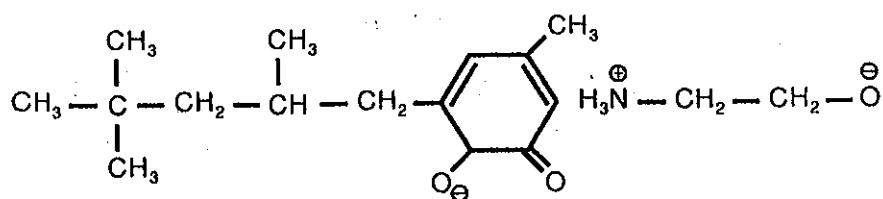
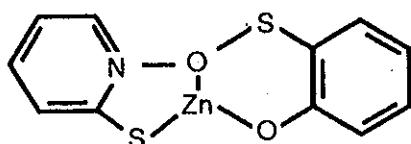
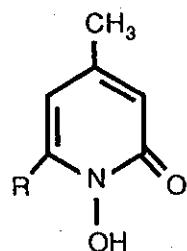
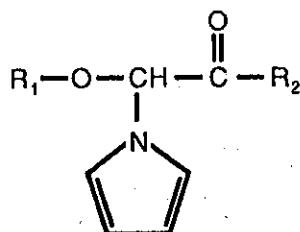
- Silicon (làm dịu tóc): Tác dụng của những chất này là do chúng hấp phụ trên tóc nhanh làm cản trở sự hấp phụ của các chất tẩy rửa chính trong dầu gội trên bề mặt tóc, tránh được sự hư hại của tóc, đồng thời giúp tóc không rối, mượt và dịu.

c- Chất trị liệu được đưa vào tùy theo từng loại bệnh trên tóc, ở đây chủ yếu đề cập đến trường hợp tóc có gầu. Để hạn chế gầu bằng dầu gội, lưu ý đến ba cách tác động như sau:

- Làm mềm lớp sừng để hạn chế da đóng vảy, sử dụng các hợp chất chứa lưu huỳnh như disulfua selen (chất phân giải da).

- Giảm lượng dầu béo tự do trên da đầu, tránh tạo môi trường vi sinh vật và nấm men phát triển (dùng dầu gội dùng cho người có tóc nhiều dầu)...

- Ngăn cản sự tăng trưởng các loại nấm men như P. ovale và orculare bằng cách sử dụng các chất sau:

Pirocton olamin (octopirox)*Zn PTO (pyridinthion kem):**Muối của hydroxypyridon:**Các dẫn xuất của imidazolylketon:*

Riêng đối với tóc khô, ta dùng dầu, rượu béo, protein. Đối với tóc nhiều dầu, vì phải dùng lượng chất hoạt động bề mặt nhiều hơn hoặc mạnh hơn nên phải tăng cường thêm protein và vitamin.

d- Các chất khác: Ngoài những nguyên liệu chính, người ta còn cho thêm một số chất khác nhằm cải thiện vẻ bề ngoài của sản phẩm trên phương diện vật lý (độ nhớn, pH, tính ổn định, sự bảo quản) hoặc trên phương diện thu hút người tiêu dùng (màu sắc, mẫu mã, hương thơm).

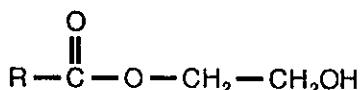
Chất làm đặc, tạo óng ánh

- Sulfat alcol có dây dài như sulfat cetyl Na (C₁₆)
- Alcolamin của acid béo no (có C₁₈ hay hơn)
- Alcol béo (alcol cetyl hay stearyl)

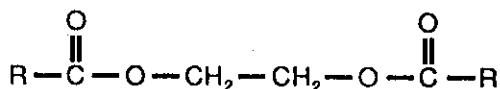
- Este của etylenglycol, propylenglycol hay glycol.

Chất thường dùng:

- Etylenglycol monostearat (EGMS)



- Distearat etylenglycol distearat (EGDS)



Chất làm sệt, chất điều chỉnh độ nhớt

Chất làm sệt

- Chất điện ly vô cơ như: NaCl, NH₄Cl (nhưng dễ bị phân hủy, NH₃ tạo bởi nhiệt độ và vi sinh vật nên ít dùng).

- Chất CMC Na (hiện nay ít dùng do nó hấp phụ hương làm giảm mùi hương): làm sệt trong dầu gội dầu đục và có thêm chức năng khác: làm dịu bọt, chống chất bẩn tái bám, để một lớp màng mỏng sau khi xả (tránh rối tóc và giữ ẩm cho tóc).

- Các polyme carboxyvinylic (carbopol thương mại), các rượu béo etoxy hóa làm sệt rất tốt, luôn làm bọt có kem, ngoài ra còn ngăn cản sự lắng đọng (do độ nhớt cao nên giảm sự lắng đọng) hoặc nhũ tương của silicon khi dầu gội lưu trữ ở nơi oi bức.

- Ngoài dầu gội nếu có dùng alkylsulfonat triethanolamin thường dùng muối ammonium làm sệt.

Chất điều chỉnh độ nhờ: Thường dùng ethylenglycol, glycerol, polyethylenglycol (nhờ khả năng bao nước, giữ ẩm cho tóc).

Chất ổn định bọt làm cho bọt của các hoạt chất chính trong dầu gội nổi rõ, tạo cảm giác "kem, xà phòng", ổn định bọt, tăng độ nhờ và khả năng tẩy (khi tẩy bằng các sulfat alcol béo).

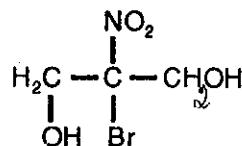
Chất thường dùng là các alkylolamid, đặc biệt là mono và diethanolamid ổn định bọt rất tốt (MEA và DEA).

e- *Chất bảo quản, chất chống oxy hóa*

Chất bảo quản ngăn cản mốc phát triển và sự lên men, vài chất được dùng:

- Formaldehyd hiện nay không còn thông dụng do các tác dụng phụ.

- Bronopol (2-bromo-2-nitropropan-1,3-diol).



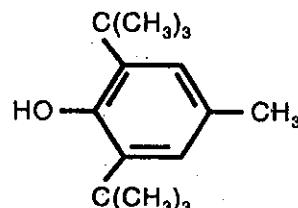
- Este của các acid p-hydroxybenzoic (methylparaben, propylparaben), acid sorbic, sulfat hydroxy quinolin.

Đối với các sản phẩm dầu gội cũng nên lưu ý việc diệt trùng các trang thiết bị sản xuất.

Chất chống oxy hóa

- Ngăn cản sự oxy hóa các nguyên liệu do sự hiện diện của vết kim loại chuyển tiếp.

- Chất thường dùng là B.H.T (Butylated Hydroxy Toluene = 2,6-di-tert-butyl-p-cresol).



Thường người ta dùng muối EDTA (ethylendiamin tetra acetat Na) để ngăn cản sự tạo xà phòng canxi, magie khó tan, đồng thời cũng để tăng cường khả năng chống oxy hóa.

Các vitamin và một số dịch trích chiết từ thiên nhiên: thường người ta sử dụng các vitamin thuộc các nhóm A,B,C,E. Các vitamin này, đặc biệt là vitamin E, giúp hạn chế quá trình oxy hóa và có thể làm cho máu da dầu lưu chuyển dễ dàng.

Màu và hương liệu được chọn theo tiêu chuẩn chất lượng và tính độc cho phép đối với cơ thể nhưng cũng phải tương hợp và không làm bất ổn định sản phẩm.

Chất điều chỉnh pH: điều chỉnh kiềm thường dùng dung dịch NaOH, điều chỉnh pH acid có thể sử dụng acid acetic hoặc acid

citric (acid citric được dùng nhiều hơn do là không gây kích thích đối với da tóc và không gây mùi khó chịu).

3- Công thức cơ bản

a- Dầu gội dầu loại thường

Thành phần	Dầu gội trong	Dầu gội đục
Chất hoạt động bề mặt amionic (LES)	10 ÷ 15	10 ÷ 15
Chất đồng hoạt động bề mặt (CAPB)*	2 ÷ 4	2 ÷ 4
Chất trợ bọt (mono hay diethanolamid)	0 ÷ 1	0 ÷ 1
Chất làm đục	0	0,5 ÷ 2
Chất chống oxy hóa	+	+
Chất điều chỉnh độ nhờn	-/+	-/+
Chất điều chỉnh pH	-/+	-/+
Hương, màu, H ₂ O	v/d 100	v/d 100

CAPB: làm da mềm mại, mượt.

Phụ chú: Nếu muốn dầu gội màu đục óng ánh: thêm EGMS hay EGDS.

b- Dầu xả

Công dụng: Sản phẩm này giúp tóc có những đặc tính sau:

- Tóc mềm mại
- Dễ chải
- Bóng mượt, mịn, dày
- Bảo vệ được tóc (đặc biệt đối với dầu sợi tóc).

Nguyên tắc thành lập công thức

Dầu xả chủ yếu là hỗn hợp của một chất hoạt động bề mặt cation và một rượu béo, ngoài ra có thể có các polyme làm sệt như hydroxyethylcellulose, polyme NI... chất làm ướt như polyethylenglycol...

Đối với những công thức không chứa hydroxyethyl cellulose, phải dùng chất điện ly hòa tan để điều chỉnh độ nhờn. Chất thường dùng là KCl, KBr, NaCl...

Công thức dầu xả thường

Thành phần	%	Thành phần	%
Cetyltrimethyl ammonium (CTAC)	0,5 ÷ 1,2	Polymethyl siloxan (> 5000 cps)	0,5 ÷ 2,5
Clorua	1,5 ÷ 3	Hương, màu, H ₂ O	v/d 100

Công thức dầu xả có chất làm đặc, chất làm óng ánh: thành phần tương tự dầu xả thường như trên nhưng có thêm:

Thành phần	%	Thành phần	%
Monstearat glycerol	0,5 ÷ 1	Parafin	0,5 ÷ 1,5
Stearat stearyl	0,3 ÷ 0,7	Hydroxyethylcellulose	0,7 ÷ 1,5
Palmitat cetyl	0,3 ÷ 0,7	Hương, màu, H ₂ O	v/d 100

Công thức dầu xả gầu béo, thường dùng cho tóc khô

Thành phần	Công thức A	Công thức B
CTAC	0,8 ÷ 1,2	1 ÷ 1,5
Alcol cetostearyl	2 ÷ 3	2 ÷ 4
Alcol cetyl	0,5 ÷ 1,5	—
Parafin	—	0,5 ÷ 1,5
Stearat stearyl	1,5 ÷ 3	—
Hydroxyethylcellulose	1 ÷ 2	—
Polymethyl siloxan (> 5000 cps)	0,5 ÷ 1,5	—
Cất bảo quản	+	+
Dầu thơm	+	+
Màu	+	+
H ₂ O	v/d 100	v/d 100

c- Dầu xả có tính trị liệu: Tùy yêu cầu, người ta có thể chọn một trong các nền dầu xả trên và phối chế thêm chất trị liệu tương ứng.

Riêng với chất chống gầu pirocton olamin, gần như không hòa tan trên nền dầu xả do đó phần không tan trong nền rất dễ bị kết tủa trên tóc và da đầu, ngoài ra nó cũng dễ biến tính bởi ánh sáng, hương liệu, vết Fe, nên dầu loại này thường được chứa trong bao bì đục hoặc bổ sung thêm chất hấp thu tia UV.

d- Công thức phổi hợp dầu gội với chất xả: Trước đây, dầu gội và dầu xả được để trong hai chai riêng biệt, nhưng hiện nay đã xuất hiện các công thức phổi trộn chung cả hai loại, tạo sự tiện lợi khi sử dụng, đặc biệt là đối với tóc khô, các chất làm dịu trong dầu xả tạo cảm giác mềm mại rất dễ chịu (loại dầu gội 2 trong 1).

Nguyên tắc của loại dầu phổi hợp dầu gội với chất xả

Sử dụng chất hoạt động bề mặt nhẹ có một đầu là polymé ky nước, phân tán trong dung môi phân cực dễ bay hơi.

Hỗn hợp chất dầu và dung môi được phổi trộn để tạo các hạt có kích thước từ $0,1 \div 100\mu m$. Các hạt này kết tụ dễ dàng trên tóc trong khi gội. Sau khi sấy khô, dung môi bay hơi để lại chất dầu, những chất này tạo cho tóc những đặc tính mong muốn.

Công thức cơ bản

Thành phần	%	Thành phần	%
LES	10 \div 15	BHT	0,025 \div 0,06
CAPB	1 \div 4	NaCl	0,5 \div 1,5
Nhũ tương silicon	0 \div 1,5	Hương	+
Carbopol (polyme carboxyvinil)	0 \div 0,3	Màu	+
Stearat etylenglycol	0,5 \div 1,5	Acid citric/ NaOH	+/- để điều chỉnh pH
Guar (clorua hydroxypropyl trimonium)	0,1 \div 0,5	H ₂ O	v/d 100
Formol	0,05 \div 0,15		

e- Công thức dầu gội chuyên biệt tùy theo loại tóc và da đầu

Dầu gội dành cho tóc nhiều dầu

Nguyên tắc: Với loại này, người ta sử dụng hỗn hợp các chất hoạt động bề mặt có đủ khả năng gội sạch các chất dầu và chất bẩn do dầu giữ lại trong tóc, mà không làm hại da đầu.

Lưu ý: Thường da đầu bị nhờn rất dễ bị dị ứng với bất cứ kích thích nào, do đó phải dùng một số chất để hạn chế sự tiết nhờn:

- Dùng acid béo tự do, lượng ít để trì hoãn sự tiết nhờn của da đầu.
- Dùng protein (gelatin hay casein) hút chất nhờn, làm giảm nhờn trên tóc.

Ngoài ra có thể dùng biện pháp kéo dài thời gian tái tạo chất dầu. Một trong những hợp chất được sử dụng hữu hiệu là chất hoạt động bề mặt non ionic dẫn xuất từ polyglycerol (có tính tạo bọt và tẩy rửa rất tốt.)

Công thức cơ bản

Thành phần	%	Thành phần	%
LES Na hoặc NH ₄	8 ± 14	Chất phân giải từ protein, trứng	0,005 ± 0,1
Chất đồng HDBM [CH PB]	2 ± 4	Chất bảo quản	+
Chất làm bền bột mono/diethanolamid	-/+	Chất chống oxy hóa	+
Chất làm đặc	0 ± 2	Hương, màu, H ₂ O	v/d 100
Chất chuyên biệt	0,005 ± 0,1		

Chú ý: Nếu dùng những chất phân giải từ trứng, không nên sử dụng chất bảo quản là formol.

Dầu gội dầu dành cho tóc khô

Nguyên tắc: Với loại này, người ta sử dụng hỗn hợp chất hoạt động bề mặt nhẹ và các chất phụ gia mà khi hấp thụ trên tóc, có thể bù đắp những khiếm khuyết của tóc.

Chất phụ gia sau đây thường sử dụng:

- Chất acid hữu cơ: acid citric, acid tartric ngăn cản sự đào thải của các aminoacid hay oligoprotein do tóc bị biến chất.
- Acid béo (acid oleic, acid stearic...), rượu béo (lauric, myristic, oleic); các triglycerid tự nhiên (dầu hạnh, dầu ngô, dầu oliu); các este glycol (stearat, oleat); các chất thủy phân từ protein (collagen, gelatin, casein...) để nuôi dưỡng tóc giúp tóc phục hồi.

Công thức

Thành phần	%	Thành phần	%
LES Na hoặc NH ₄	8 ± 4	Chất chuyên biệt (* phụ gia trên)	0,05 ± 0,4
Chất đồng HDBM: CAPB	2 ± 4	Vitamin	0 ± 0,2
Chất bền bột mono/diethanolamid	-/+	Chất bảo quản	+
Chất điều hòa: este sorbitan polyoxyetylen hỗn hợp các acid béo	0 ± 1	Chất chống oxy hóa	+
Chất làm đặc	0 ± 2	Hương, màu, H ₂ O	v/d 100

Dầu gội dành cho trẻ sơ sinh

Nguyên tắc: Với loại này người ta dùng chất hoạt động bề mặt dịu hơn, sử dụng lượng ít hơn để gội nhẹ nhàng, ít ảnh hưởng đến tóc, da đầu và mắt. Thường người ta sử dụng các este béo của acid sulfosuccinic, các este sorbitan polyoxyetylen.

Công thức cơ bản

Thành phần	%	Thành phần	%
LES (2, 6 hoặc 8 OE) Na, Mg*	5 ÷ 7	Chất chống oxy	+
CAPB	3 ÷ 4	Hương	+
Este sorbitan polyoxyetylen của acid béo	0,5 ÷ 1	H ₂ O	v/d 100
Chất bảo quản	+		

Ghi chú: Dùng LES (2, 6 hoặc 8 OE) hoặc oleylete sulfat Na, Mg hoặc sulfosuccinat Na.

Dầu gội dầu chống gầu

Nguyên tắc

Trong loại dầu này, người ta thêm các thành phần chuyên biệt có tính trị liệu như:

- Hoặc chất diệt khuẩn hay diệt nấm để tránh sự nảy nở các vi khuẩn và men P.oval.
- Hoặc chất phân giải da để cung cấp lớp sừng nhầm giới hạn sự đóng vảy (acid salicylic hoặc sulfua selenium).

Công thức cơ bản

Thành phần (%)	CT1	CT2	CT3	CT4
LES	10 ÷ 15	10 ÷ 15	10 ÷ 15	10 ÷ 15
CAPB	1 ÷ 2	1 ÷ 2	1 ÷ 2	1 ÷ 2
Tác nhân chống gầu:				
<i>Chất diệt khuẩn</i>				
Pirocton olamin	0,05 ÷ 0,15	-	-	-
Pyridin thion kẽm	--	0,05 ÷ 0,15	--	--
<i>Chất phân giải da</i>				
Sulfua selenium	-	-	2	-
Acid salicylic	-	-	-	2
<i>Chất làm đặc, chất bảo quản</i>	+	+	+	+
H ₂ O	v/d 100	v/d 100	v/d 100	v/d 100

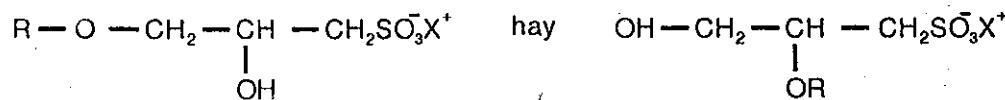
f- Một số công thức minh họa dầu gội với chất xả

Công thức 1 sử dụng chất hoạt động bề mặt nhẹ với chất dầu là polyme kỵ nước.

Thành phần	%	Thành phần	%
Alkyl ete (glycerol) sulfonat*	14	Alcol etylic	0,42
Hỗn hợp polyme gel/dung môi**	6	Alcol stearic	0,18
Phosphat mononatri	0,3	Polyquaternium 10	0,30
Distearat glycol	2	DMDM (Hydantoin)	0,37
Monoethanolamid (dầu dừa)	0,7	H ₂ O	v/d 100
Tetrastearat pentacry thrytol PEG	0,4		

Ghi chú:

- Sulfonat alkyl ete glycerol:



- Hydrocarbon hoặc (C₅, C₇) alkylete.

Công thức 2 sử dụng polyme dimethiconol NI kết hợp với một polyme cationic giúp kết tụ.

Thành phần	CT1	CT2	CT3
LES (20 E)	16	16	16
CAPB	2	2	2
Polyme kết tụ	0,1	0,1	0,1
Nhũ tương của polyme diemethiconol (60%)	3,2	—	—
Nhũ tương silicon trong chất có hoạt tính bề mặt (50%)	—	3	—
Nhũ tương silicon với chất tạo với máy khuấy mạnh	—	—	4
EGDS	1,5	—	1,5
Carbopol 980	—	0,4	—
H ₂ O	v/d 100	v/d 100	v/d 100

Kiểm nghiệm cho thấy chất lượng sản phẩm tương ứng từ CT1 tương đương CT2, và tốt hơn CT3.

TỔNG QUAN VỀ KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỸ PHẨM

16.1 GIỚI THIỆU TỔNG QUÁT VỀ SẢN XUẤT MỸ PHẨM

Các quá trình sản xuất mỹ phẩm đòi hỏi nhiều kinh nghiệm thực tế hơn là các lý thuyết cơ bản. Vấn đề lớn nhất là sự đa dạng của các loại sản phẩm mà mỗi loại lại có các tính chất hóa lý khác nhau, do đó đòi hỏi mỗi loại thiết bị phải được chế tạo cho từng loại sản phẩm chuyên biệt.

Quá trình sản xuất mỹ phẩm được chia làm 3 phần: trộn, bơm và lọc, trong đó quá trình phoi trộn là quan trọng nhất. Bất kỳ một quá trình sản xuất mỹ phẩm nào cũng chứa ít nhất một công đoạn phoi trộn và các công đoạn khác liên quan.

Ví dụ: Việc sản xuất kem nền (dạng nhũ) có màu có thể bao gồm các công đoạn sau:

- Phối trộn khô: màu và chất phân tán đều vào nhau
- Hoà tan các nguyên liệu có thể tan trong dầu hay trong nước thành từng pha riêng biệt
 - Phân tán màu vào trong pha dầu hay nước
 - Phối trộn hai pha để tạo nhũ hay dạng “xốp”
 - Điều chỉnh pH thích hợp
 - Đuổi khí ra khỏi sản phẩm
 - Làm lạnh tới nhiệt độ phòng và bơm vào các bình chứa.

Quá trình lọc không phải là công đoạn quan trọng chính trong sản xuất mỹ phẩm trừ việc sản xuất các chế phẩm như nước hoa, nước thoa sau khi cạo râu... khử trùng bằng siêu lọc.

Quá trình vô chai (bình chứa) của các sản phẩm được thực hiện bằng các máy được thiết kế đặc biệt điều khiển tự động hoặc bằng tay cho từng loại sản phẩm riêng biệt như quá trình đổ khuôn (son môi, sáp...) hoặc quá trình nén chặt (phấn mắt, phấn mặt...).

16.2 QUÁ TRÌNH PHỐI TRỘN CÁC SẢN PHẨM MỸ PHẨM

16.2.1 Mục tiêu của quá trình phối trộn

Mục tiêu của quá trình là tăng độ đồng đều trong hỗn hợp nguyên liệu. Mức độ đồng đều có thể được xác định thông qua các tính chất vật lý, hóa học, chủ yếu phụ thuộc vào thiết bị sử dụng và tính chất vật lý của nguyên liệu. Đối với các chất lỏng có thể trộn lẫn thì mức độ đồng đều cao nhất khi chúng có khối lượng phân tử tương đương, đối với dạng bột thì mức độ đồng đều lại phụ thuộc vào kích thước hạt. Trong sản xuất, hỗn hợp được cho là đồng đều nếu tất cả các mẫu lấy ngẫu nhiên trong hệ có cùng độ đều.

16.2.2 Cơ chế phối trộn

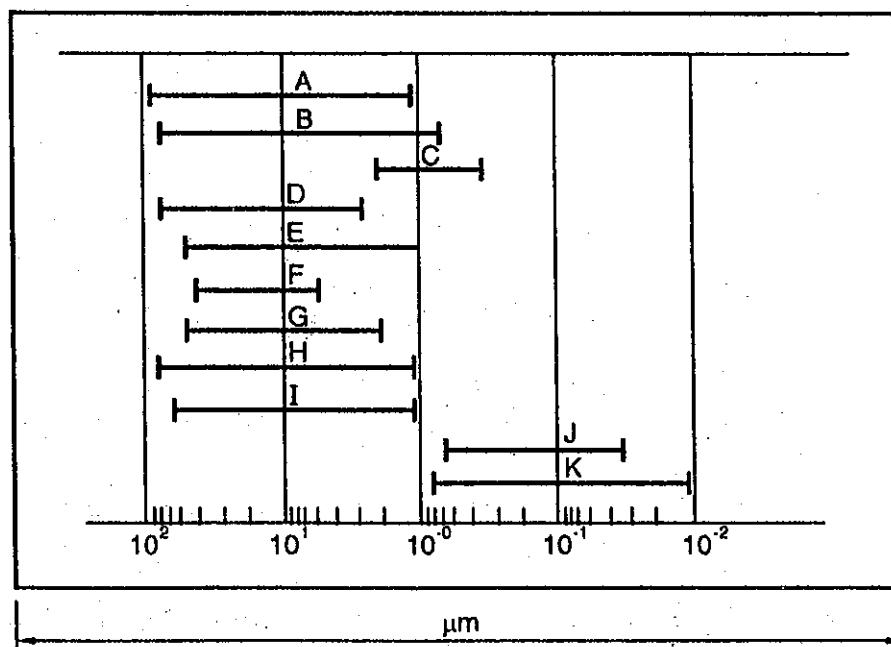
Quá trình phối trộn xảy ra theo ba cơ chế: cơ chế tác động dòng di chuyển của khối vật chất, trộn đối lưu và khuếch tán. Tác động vào dòng di chuyển khối vật chất bao gồm các quá trình cắt xén, kết tụ và nhào trộn xảy ra ở trong dạng "paste" và hạt rắn. Khuấy trộn đối lưu liên quan tới việc tạo thành dòng tuần hoàn hỗn hợp trộn. Trộn khuếch tán xảy ra khi các hạt va chạm và lệch khỏi đường thẳng va chạm để phân tán vào nhau. Trong các dung dịch chất lỏng có thể tan vào nhau có độ nhớt thấp thì năng lượng nhiệt tỏa ra được sử dụng nhờ khuếch tán nhiệt mà không phải thêm nhiệt từ ngoài, mặc dù quá trình này thường xảy ra chậm.

16.2.3 Phối trộn rắn-rắn

1- Khái niệm chung về phối trộn rắn-rắn

Phối trộn rắn - rắn bao gồm các quá trình phối trộn các dạng bột riêng biệt (không dính vào nhau) hoặc các dạng bột kết dính với nhau. Các loại bột không kết dính có nhiều ưu điểm như dễ đóng gói, dễ chảy qua phễu và sản phẩm mịn, tuy nhiên dễ tách pha nếu kích thước hạt khác nhau. Các loại bột kết dính khó di chuyển trong hệ thống hơn và thường kết dính thành một khối gây nhiều vấn đề trong tồn trữ và vận chuyển.

Trong cùng một khối bột, lực kết dính cân bằng với trọng lực. Lực kết dính thì độc lập với kích thước hạt, còn lực trọng lượng phụ thuộc kích thước hạt. Vì vậy các hạt sẽ dính kết lại với nhau khi chúng có kích thước đủ nhỏ để lực trọng lượng nhỏ hơn lực kết dính. Thực nghiệm cho thấy hạt có kích thước nhỏ hơn 50 μm có tác dụng như bột kết dính.

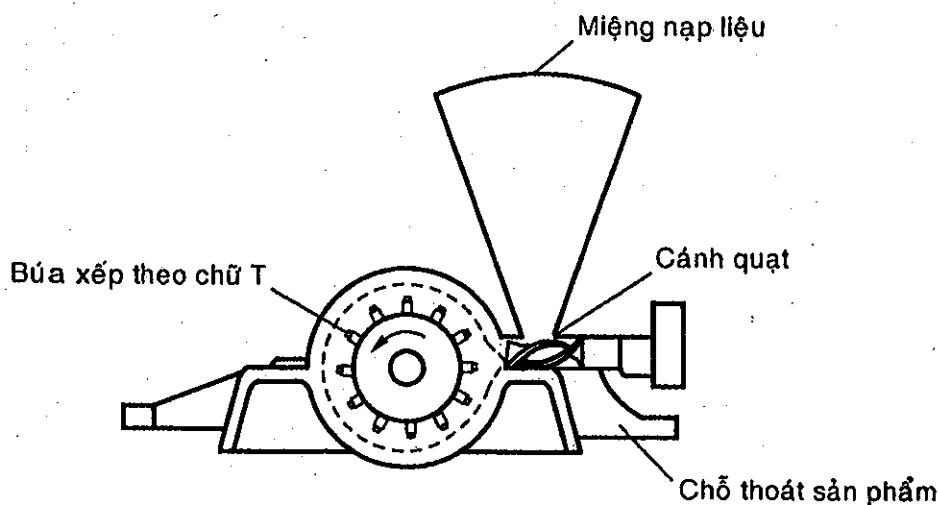


A - titan oxid; B,C - magiê cacbonat; D - mica
 E - kẽm stearat; F,G,H - mica được phủ bởi Titan oxid; I - Talc
 J - phẩm màu hữu cơ; K - phẩm màu vô cơ

Hình 16.1 Khoảng cỡ hạt của một vài loại bột thường dùng trong mỹ phẩm

2- Loại máy nghiền

Trong thành phần của phấn mắt, phấn mặt và phấn hồng thường chứa các vật liệu như: bột talc, pigment, tác nhân tạo vẻ óng ánh, chất kết dính dạng lỏng và chất bảo quản. Vật liệu thành phần được phối trộn sau đó đổ khuôn. Thiết bị trộn được sử dụng phổ biến nhất là máy nghiền búa (H.16.2). Tốc độ máy vào khoảng $60\div100\text{m/s}$, tốc độ có thể thay đổi tùy theo kích thước sản phẩm mong muốn. Phương pháp trộn sử dụng máy nghiền búa thích hợp cho các hạt vật liệu giòn có kích thước trong khoảng $1500\div50\mu\text{m}$, dưới khoảng đó hiệu quả nghiền của máy sẽ giảm nhanh. Để sản phẩm nghiền đạt được kích thước thì phải giảm tốc độ nhập liệu và thời gian nghiền hoặc thực hiện quá trình nghiền có hoàn lưu. Máy nghiền búa được sử dụng chủ yếu cho quá trình nghiền gián đoạn, nguyên liệu trước khi đưa vào máy cần phải được trộn khô trước.



Hình 16.2 Máy nghiền búa

Máy nghiền búa có cấu tạo đơn giản bao gồm một mặt trống nằm ngang có chứa một trục quay gắn các cánh khuấy. Thời gian trộn khoảng $20\div30$ phút. Hiện nay cũng có một số máy có tốc độ nhanh hơn nhưng tiêu tốn nhiều năng lượng.

Người ta thường thêm chất kết dính dạng lỏng vào giai đoạn khuấy trộn này. Dịch chất kết dính có thể được cho vào thông qua

các lỗ phun thích hợp. Các nhà sản xuất thường sử dụng phương pháp phun sương bằng thiết bị Venturi hay thiết bị tương tự. Cách này giúp phân bố đều dung dịch tránh làm ướt cục bộ gây hiện tượng vón cục.

Các tác nhân tạo vẻ óng ánh như titan phủ mica rất dễ bị nghiền vỡ trong máy nghiền búa. Vì vậy chúng thường được trộn vào hỗn hợp sau khi hỗn hợp ra khỏi máy nghiền, tức là cần có thêm một thiết bị trộn.

Trước khi tiến hành sản xuất thực, người ta phải thực hiện phối trộn thử trong phòng thí nghiệm để xác định tỉ lệ nguyên liệu phù hợp.

3. Lựa chọn thiết bị

Một máy nghiền lý tưởng cho sản xuất mỹ phẩm phải có các đặc tính sau:

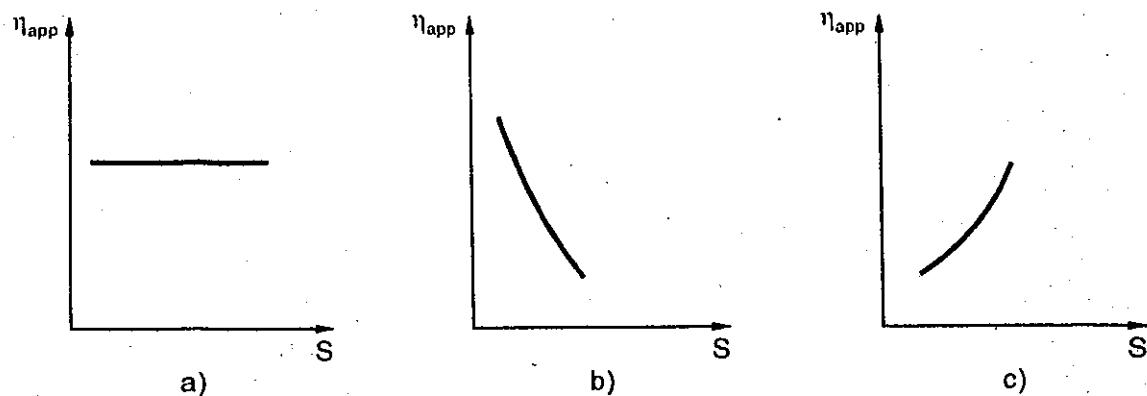
- Nghiền các hạt ở kích thước $0,5\text{--}50\mu\text{m}$ mà không làm vỡ bột talc và mica ở cùng kích thước
- Tiết kiệm năng lượng, không được làm tăng nhiệt độ hỗn hợp
- Thời gian của quá trình nghiền phải ngắn hơn 10 phút
- Không được hút nhiều khí vào trong hỗn hợp
- Phải dễ dàng lau chùi và vệ sinh
- Có thể sử dụng được đối với bột có tính kết dính
- Chu trình sản xuất phải hoàn thiện và sạch.

Các thiết bị nghiền mịn khác như máy nghiền trực thì hầu như làm việc không hiệu quả bằng máy nghiền búa. Gần đây, nhờ sự phát triển máy trộn tốc độ cao đã giúp cho việc chế tạo các thiết bị đạt gần tới lý tưởng. Hai loại máy trộn có hiệu quả hiện nay:

- Máy trộn xoáy lốc: hỗn hợp bột được cho vào ống trụ đứng và nhanh chóng di chuyển thành dòng xoáy lốc lên xuống. Sự di chuyển của dòng bột có thể được tạo ra nhờ nguồn khí nén liên tục thổi ra từ những miệng thổi hình nón.
- Máy đảo trộn (*plough - shear device*) có chứa các cánh trộn gắn trên trục khuấy.

16.2.4 Phối trộn lỏng - lỏng

1- Khái niệm chung



Hình 16.3

a) Dung dịch Newton; b) Dung dịch bán dẽo; c) Dung dịch dạng trương

Quá trình trộn xảy ra do lực tác dụng lên dòng chảy sản phẩm. Quá trình trộn sẽ xảy ra rất nhanh khi dòng chảy trong thiết bị ở trạng thái chảy rối. Trạng thái dòng chảy trong thiết bị được mô tả bằng hằng số Renolds:

$$Re = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho}{\eta}$$

trong đó: D - đường kính cánh khuấy; N - tốc độ khuấy (vòng/ phút)

ρ - khối lượng riêng của hỗn hợp; η - độ nhớt hỗn hợp.

Khi $Re > 2300$: chảy rối.

Phương trình mô tả lực tác động làm khởi chất lỏng di chuyển:

$$F = \eta \cdot A \cdot \text{gradient vận tốc}$$

trong đó: η - độ nhớt; A - diện tích mặt cắt ngang dòng chảy

$$\text{Suy ra áp lực cắt: } S = \frac{F}{A}$$

Hình 16.3 mô tả mối quan hệ giữa áp lực S với độ nhớt η ở các loại dung dịch khác nhau như: dung dịch Newton, dung dịch bán dẽo và dung dịch dạng trương.

2- Thiết bị trộn

Thiết bị trộn thường được chia làm hai loại

- Máy trộn tốc độ chậm (chảy tầng): như trộn trực vít, máy trộn hai máy chèo, trộn ly tâm, máy trộn đứng yên (Re nhỏ)...

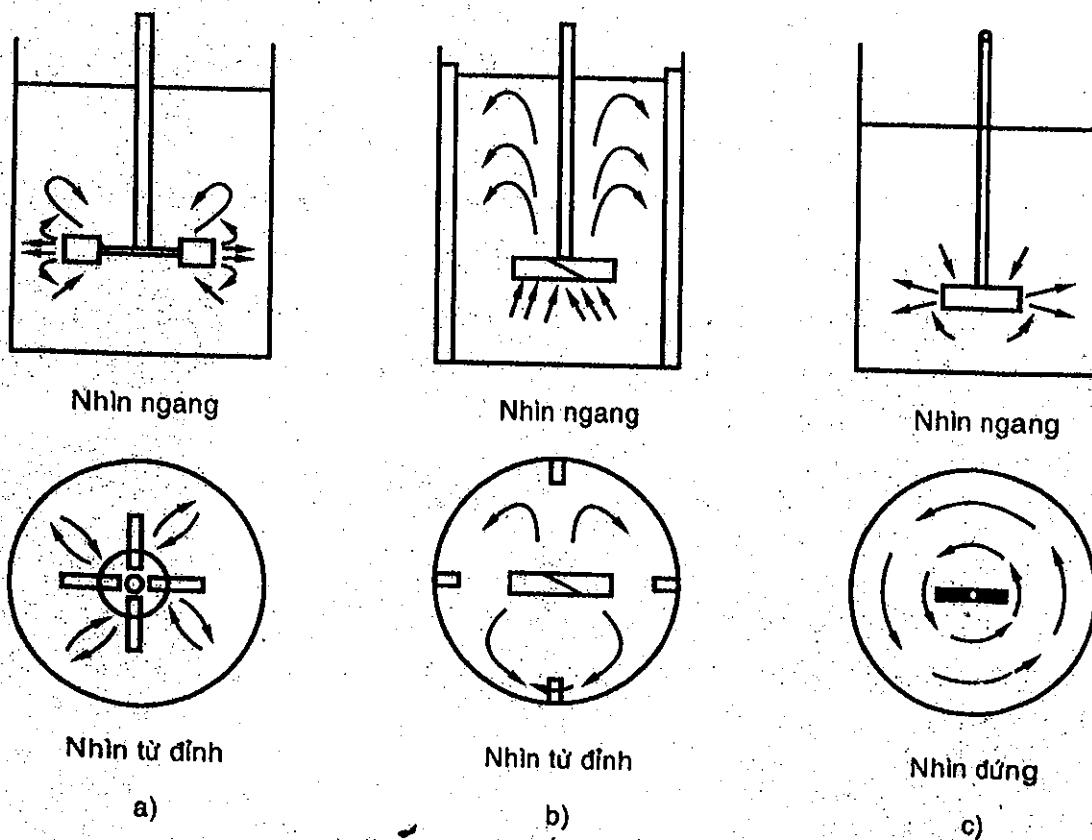
- Máy trộn tốc độ cao: như máy trộn tuabin, máy trộn Jet, máy phun trộn ...

a- Cánh khuấy dùng khuấy trộn các loại dung dịch có độ nhớt thấp và trung bình

Loại dung dịch này khi khuấy trộn phải ở trạng thái rắn để có thể trộn đều được toàn bộ dung dịch trong bình. Do đó hai yếu tố quan trọng trong khuấy trộn là phạm vi khuấy trộn và tốc độ luân chuyển của hỗn hợp. Loại thiết bị hay dùng cho loại này là cánh khuấy dạng tâm, loại tuabin và loại chân vít.

Các kiểu dòng chảy trong hỗn hợp

Khi khuấy trộn thì trong dung dịch có ba kiểu dòng chảy: dòng tiếp tuyến, dòng xuyên tâm và dòng dọc trực.



Hình 16.4 a) Dòng xuyên tâm; b) Dòng dọc trực; c) Dòng tiếp tuyến

Ở dòng tiếp tuyến thì chất lỏng di chuyển song song với hướng di chuyển của cánh khuấy (H.16.4c). Còn dòng xuyên tâm

thì chất lỏng di chuyển ra phía ngoài của cánh khuấy nhờ lực ly tâm. Khi dòng chất lỏng đập vào thành bình thì nó bị chia ra thành hai dòng và di chuyển ngược lại cánh khuấy (H.16.4a). Dòng dọc trục xảy ra khi tốc độ quay của trục khuấy lớn làm cho chất lỏng di chuyển dọc theo trục khuấy từ trên xuống (H.16.4b).

Các loại cánh khuấy cho các chất lỏng có độ nhớt thấp và trung bình

- Cánh khuấy dạng máy chèo thì đơn giản và rẻ nhưng không phù hợp trộn lẫn các dung dịch khác nhau về độ nhớt. Nó chủ yếu tạo dòng tiếp tuyến và thường tạo lỗm xoáy lớn, chủ yếu sử dụng để khuấy trộn các dung dịch có độ nhớt thấp.

- Cánh khuấy tua bin: hay được sử dụng nhất trong mỹ phẩm vì trộn lẫn các dung dịch có độ nhớt và tỷ trọng khác nhau. Đối với dung dịch có độ nhớt thấp thì người ta hay dùng cánh khuấy tuabin phẳng (H.16.5a và H.16.5b). Cánh khuấy tuabin uốn cong được sử dụng khi khuấy trộn dung dịch có độ nhớt cao thì cánh (H.16.5c). Còn cánh khuấy như hình 16.5d dùng khi muốn tạo dòng dọc trục. Loại này thường quay với tốc độ $100\div2000$ vòng/phút, trong khi loại mái chèo quay với tốc độ $15\div50$ vòng/phút.

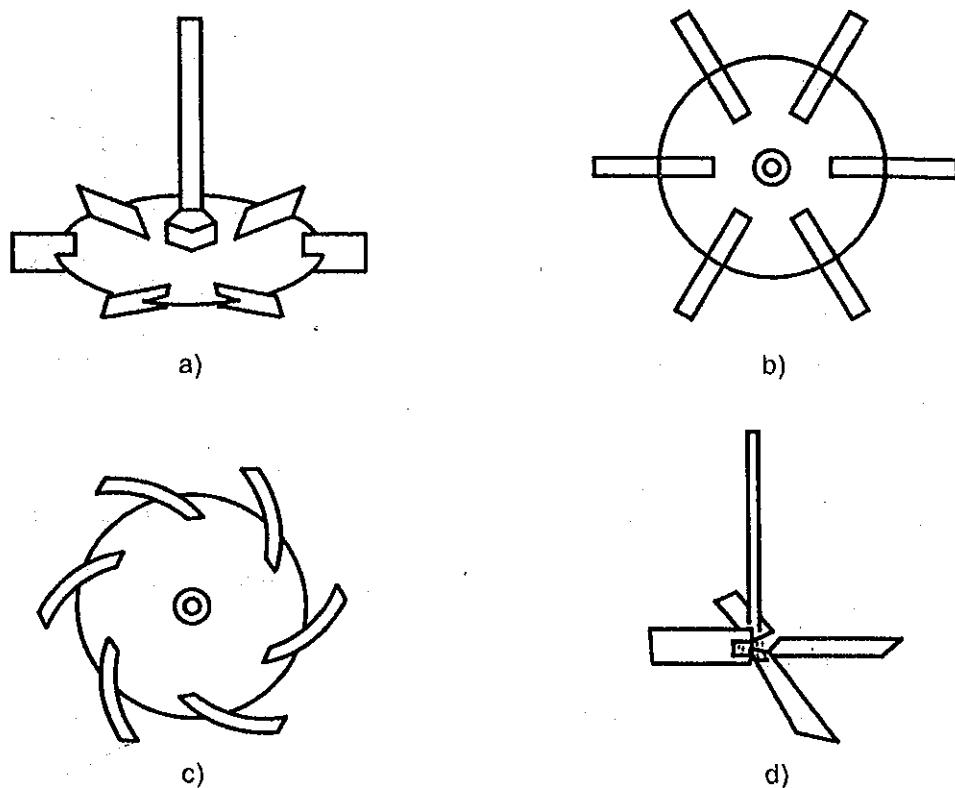
- Cánh khuấy chân vịt: Loại này hạn chế sử dụng cho các dung dịch có độ nhớt thấp. Chúng thường có ba cánh và thường quay ở tốc độ $450\div2500$ vòng/phút.

Khi cánh khuấy được lắp đúng chính giữa bình (H.16.5a) thì lúc khuấy sẽ tạo xoáy nước ở giữa (sẽ làm giảm khả năng khuấy trộn và tăng lượng khí hòa tan vào trong chất lỏng). Để làm giảm khả năng này, người ta thường lắp nghiêng sang một bên như ở hình 16.5b.

Bình khuấy trộn

Tổng quát để nâng cao khả năng trộn lẫn và giảm thời gian trộn thì người ta hay dùng tấm chặn gắn ở dọc thành bình. Điều này cũng giúp ngăn chặn sự tạo xoáy lốc.

Kích thước bình cũng là một thông số quan trọng của quá trình. Thực tế thì kích thước, chiều cao của chất lỏng trong bình càng thấp, quá trình khuấy trộn diễn ra càng thuận lợi.



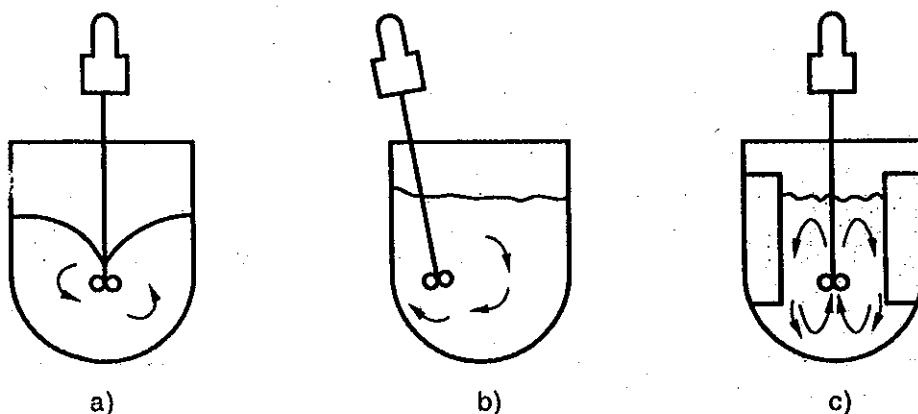
Hình 16.5 Cánh khuấy tuabin

b- Phối trộn các dung dịch có độ nhớt cao

Các kiểu dòng chảy trong hỗn hợp

Khi dung dịch có độ nhớt từ 1000 poise trở lên thì vấn đề khuấy trộn dung dịch ở chế độ chảy rối sẽ rất khó do tiêu tốn rất nhiều năng lượng. Chủ yếu người ta khuấy trộn các dung dịch có độ nhớt cao ở chế độ chảy tầng, mặc dù mức độ khuấy trộn sẽ giảm xuống, năng lượng cung cấp tăng lên do phần lớn năng lượng biến thành nhiệt năng của dung dịch. Tốc độ tăng nhiệt lượng phục thuộc vào năng lượng cung cấp, tính dẫn nhiệt của hỗn hợp và khả năng giải nhiệt, thông thường thì tốc độ tăng vào khoảng từ $1\text{--}30^{\circ}\text{C}$ trong một phút. Nhiệt độ tăng có những tác động thuận lợi làm giảm độ nhớt giúp tăng hiệu quả quá trình trộn, giúp làm nóng chảy hay làm tan những chất khó tan vào dung dịch. Tuy

nhiên, nhiệt độ tăng cũng có những bất lợi như làm giảm lực cắt (như khi chia nhỏ và phân tán khối màu) do độ nhớt giảm hoặc gây ra hiện tượng quá nhiệt cục bộ làm hỏng sản phẩm.

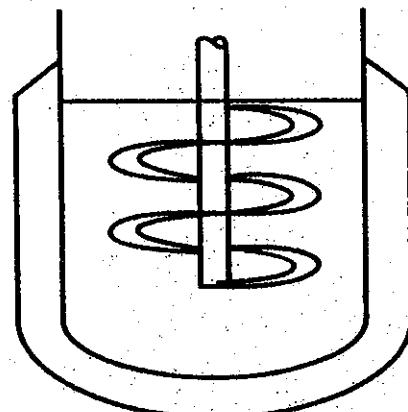


Hình 16.6 Hệ thống khuấy trộn với trục khuấy di động

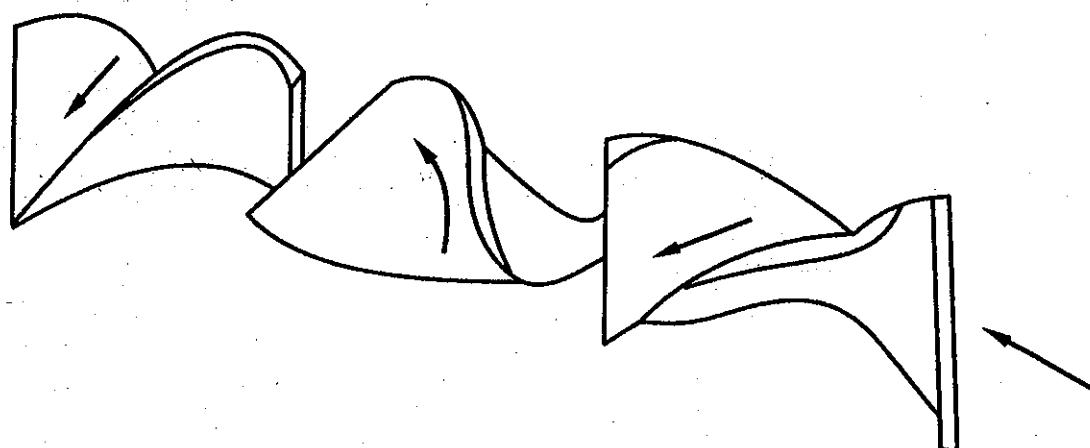
Cánh khuấy dùng cho chất lỏng có độ nhớt cao

Do chất lỏng ở trạng thái chảy tầng nên sẽ xuất hiện những khu vực tĩnh, không bị xáo trộn. Để khắc phục hiện tượng này, người ta dùng các cánh khuấy loại lớn dạng mái chèo, dạng mỏ neo và dạng bắn... hoặc dùng cánh khuấy dạng xoắn ốc (H.16.7). Đường kính cánh khuấy lớn, gần với đường kính thùng khuấy hạn chế các khu vực tĩnh trong thùng khuấy, giúp phân tán những hạt đóng cục và gia tăng khả năng truyền nhiệt. Trong những thiết bị loại này thì dòng tiếp tuyến và dòng xuyên tâm là chủ yếu, dòng chảy dọc trục khuấy thì hầu như không có.

Đối với các sản phẩm quá nhớt như mascara và những sản phẩm dạng paste thì thiết bị khuấy phải có khả năng cắt nhỏ và trộn lẫn sản phẩm. loại thiết bị này được mô tả như hình 16.8 có tên gọi là máy trộn tĩnh, nguyên tắc hoạt động giống các loại máy trục vít.



Hình 16.7 Cánh khuấy tuabin

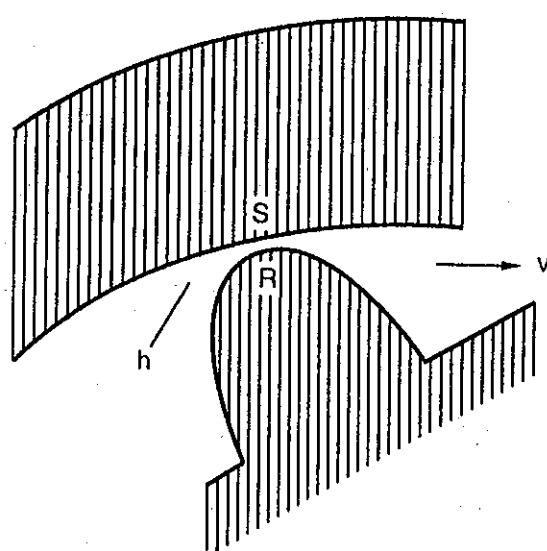


Hình 16.8 Cánh khuấy trộn tĩnh dạng trực vít

Các thiết bị trộn có lực cắt lớn

Được ứng dụng trong việc chia nhỏ các khối màu và phân tán chúng vào trong dung dịch, chia cắt và phân tán tác nhân tạo gel và làm giảm kích thước của các giọt lỏng trong quá trình tạo nhũ tương. Điểm bất lợi của thiết bị là paste dễ đóng lớp ở khu vực xa rotor.

Điểm chính của loại máy này là dòng hỗn hợp được đẩy đi nhờ một rotor tốc độ rất cao qua một khe hẹp giữa rotor và stator (H.16.9).



S = Stator; R = Rotor

Hình 16.9 Nguyên tắc cắt trộn của Rotor/Stator

Máy trộn cắt xén ngang

$$\text{Tỉ lệ cắt là: } \gamma = \frac{V}{h}$$

trong đó: V - vận tốc của rotor

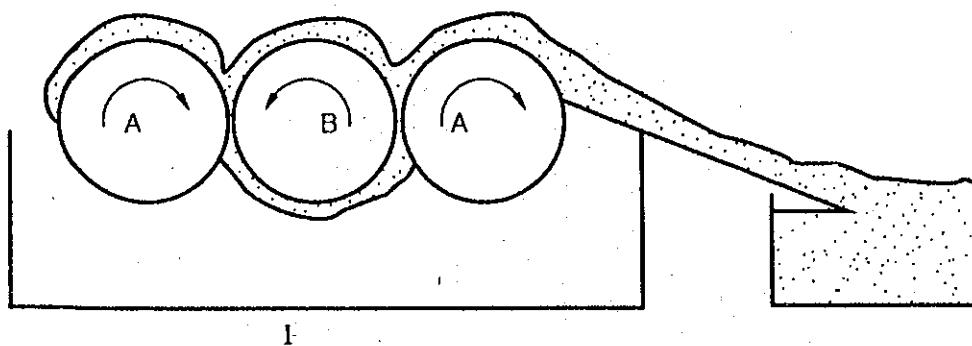
h - khoảng hở giữa cánh rotor với stator

γ - có giá trị từ $100\div 500\text{s}^{-1}$

Máy trộn với lực cắt lớn dạng stator - rotor có thể được sử dụng cho từng mẻ gián đoạn hoặc hoạt động liên tục.

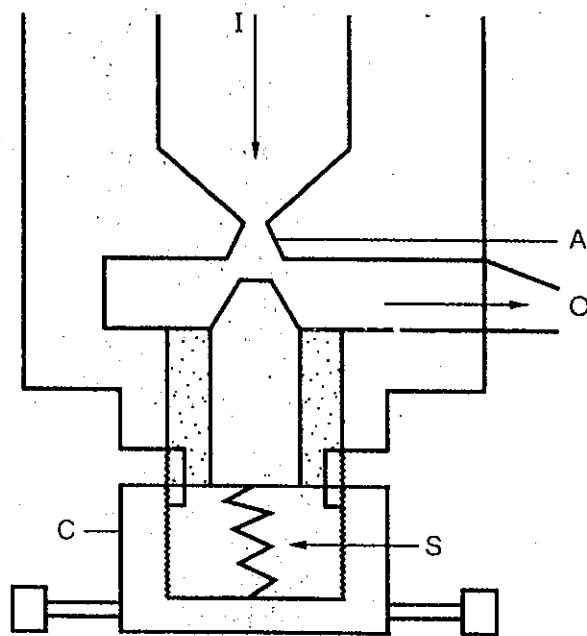
Một loại thiết bị khác cũng thường được sử dụng là máy nghiền nhựa keo, được dùng để phân tán bột màu và làm nhỏ kích thước hạt phân tán trong tạo nhũ tương. Thiết bị cầu tạo gồm stator và rotor hình nón. Nhập liệu thông qua một khe nhỏ giữa rotor và stator ($0,5\div 0,05\text{mm}$).

Khi trộn các sản phẩm có độ nhớt rất lớn người ta sử dụng thiết bị nghiền trộn trực (H.16.10), các trực được giải nhiệt để tránh quá nhiệt cục bộ. Nhập liệu đi qua khe hở giữa các trực nghiền, được nghiền nhỏ và trộn lẫn.

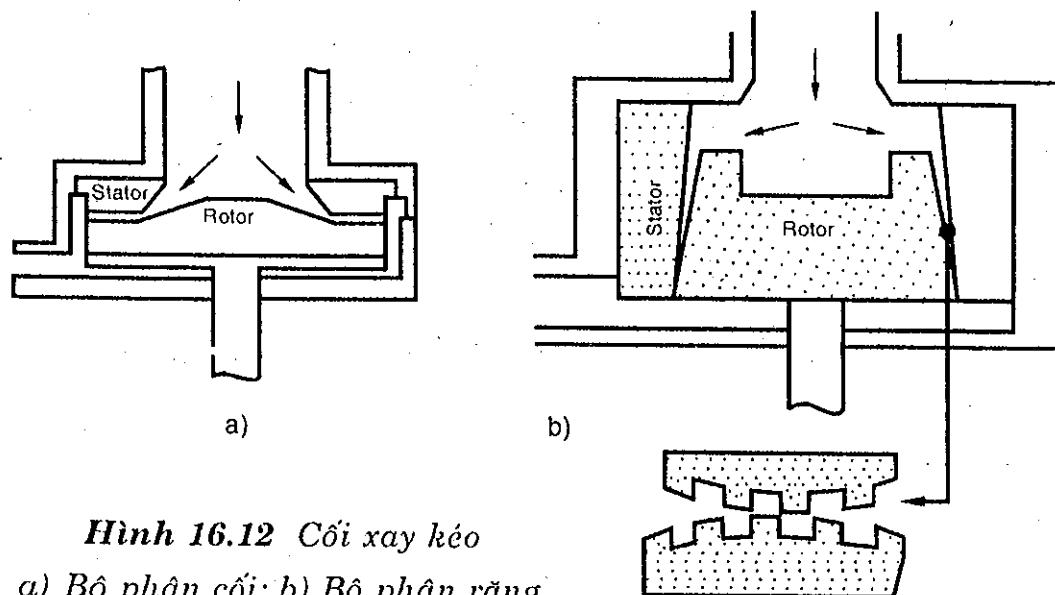


Hình 16.10 Cối xay keo ba trực

Trong tạo nhũ, người ta hay dùng thiết bị trộn Jet (H.16.11). Dung dịch được bơm vào ở áp suất cao, có thể đạt đến 350at , sau đó đi qua miệng phun kích thước nhỏ. Tại cửa van xảy ra hiện tượng sủi bọt trộn lẫn các chất lỏng vào nhau.

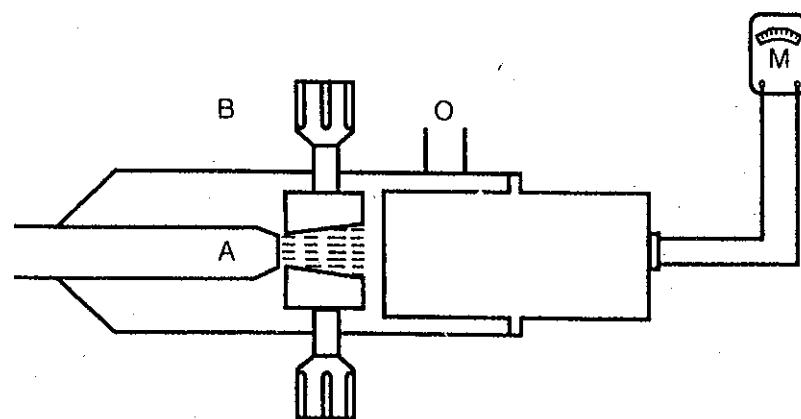


Hình 16.11 Máy tạo dòng tưới dùng sóng siêu âm



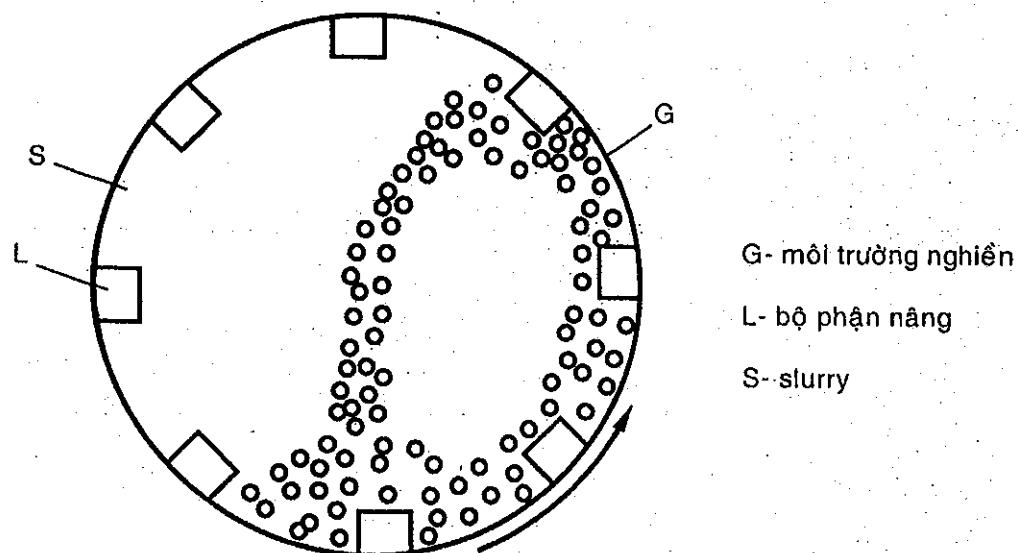
Hình 16.12 Cối xay kéo

a) Bộ phận cối; b) Bộ phận răng

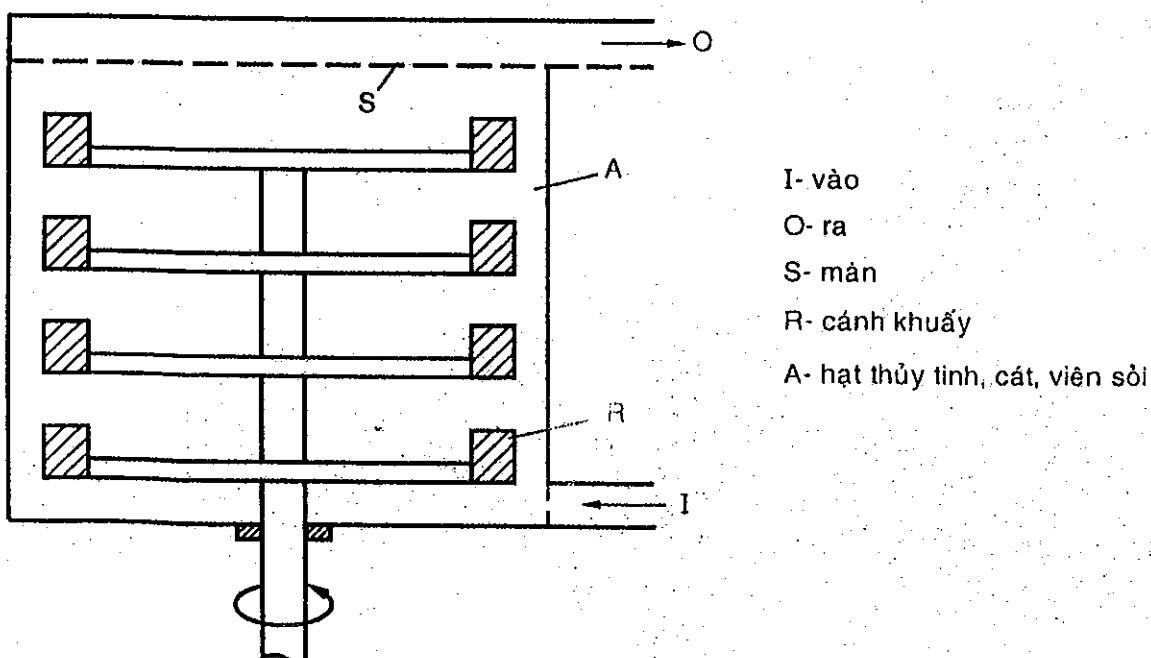


Hình 16.13 Thiết bị làm dòng tưới siêu âm

Hai thiết bị nghiên và trộn cũng rất hay được sử dụng là máy nghiên bi và máy nghiên sỏi. Sự cọ xát xảy ra khi các bi di động tiếp xúc với các sản phẩm kết dính vào nhau. Nhờ đó mà chúng làm vỡ các hạt kết dính này. Cấu tạo của hai loại thiết bị này như hình 16.14 và hình 16.15. Hai loại thiết bị này thường được dùng để phân tán bột màu vào trong các chất lỏng. Điểm bất lợi chính là thời gian làm sạch bị kéo dài khi chuyển từ màu này sang màu khác.



Hình 16.14 Cối nghiên bi (quả bi trong trống quay)



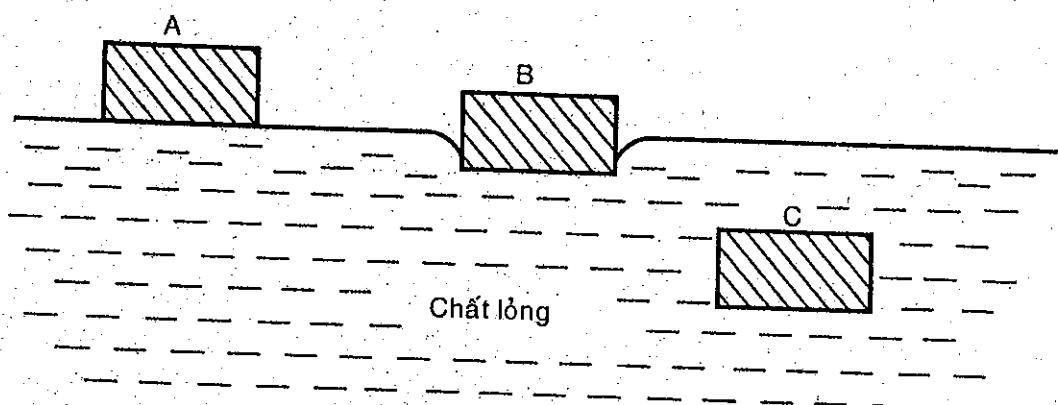
Hình 16.15 Thiết bị nghiên sỏi

16.2.5 Khái niệm chung về phổi trộn rắn - lỏng

Được ứng dụng trong việc phân tán bột vào trong chất lỏng, các tác nhân có thể tan trong nước hoặc các chất không tan như phẩm màu. Điều lưu ý trong quá trình phổi trộn là kích thước của bột phân tán và độ nhớt của chất lỏng có khoảng phân bố rộng. Do đó, thiết bị dùng cho công việc này cũng có nhiều loại khác nhau.

Việc phân tán chất rắn vào trong chất lỏng phụ thuộc vào sức căng bề mặt giữa hai pha rắn-khí và rắn-lỏng. Tùy vào tương quan giữa hai loại sức căng này mà có các trường hợp như dính ướt, ngấm chất lỏng và phân tán vào trong chất lỏng như hình 16.16.

Không khí



A- dính ướt; B- ngấm chất lỏng; C- phân tán trong chất lỏng

Hình 16.16 Nhúng chất rắn vào chất lỏng

Đa số các bột dùng trong mỹ phẩm có kích thước rất nhỏ và dễ vón cục tạo ra các hạt có kích thước, bề mặt không đồng nhất và có nhiều lỗ xốp. Để làm ướt phần rắn, các chất lỏng phải xâm nhập vào lỗ xốp và đẩy không khí ra, khi đó sức căng bề mặt lớn làm cản trở sự dính ướt.

Quá trình ngấm chất lỏng là giai đoạn đầu tiên của chu trình phân tán tạo sản phẩm mỹ phẩm. Trong giai đoạn này, các hạt khi ngấm ướt sẽ tạo dạng keo, chúng xu hướng keo tụ lại với nhau và lắng xuống, làm giảm nồng độ trong dung dịch. Vì vậy trong thiết bị phải diễn ra các quá trình phá vỡ các keo tụ. Quá trình trộn rắn lỏng chủ yếu dùng các thiết bị như các loại máy nghiền

trục, nghiền bi... Đối với hệ có độ nhớt thấp như phân tán bột màu vào pha nhũ tương thì loại thiết bị hay được sử dụng là loại thiết bị dạng rotor và stator.

Để ổn định sản phẩm sau khi phân tán thì ta có thể dùng một số phương pháp sau:

- Sử dụng chất hoạt động bề mặt
- Tích điện cho bề mặt các hạt bột
- Điều chỉnh độ nhớt của dịch phân tán.

Nguyên tắc chọn chất phân tán cũng giống như trong chọn chất HĐBM để tạo nhũ tương. Tức là một đầu phân tử phải ái pha lỏng còn đầu kia ái chất rắn. Từ đó, ngăn không cho các hạt kết tụ lại.

Còn khi bột được phủ một lớp chất HĐBM có tính chất dễ phân tán và làm ướt thì lúc trộn vào pha lỏng sẽ dễ dàng tạo nhũ hơn.

Trong phương pháp cuối người ta điều chỉnh độ nhớt thích hợp để ngăn sự kết tụ. Đối với chất lỏng có lượng chất phân tán nhỏ thì rất dễ bị kết tụ do độ nhớt hệ thấp. Bằng cách thêm vào một số chất có độ nhớt cao như nhựa để tăng độ nhớt, làm giảm sự kết tụ.

16.2.6 Huyền phù trong các bình rung

Khi một chất rắn phân tán vào trong chất lỏng sẽ tạo ra huyền phù nếu chất rắn đó không tan trong chất lỏng. Để tạo huyền phù người ta tiến hành khuấy trộn trong các thiết bị có lá chắn giúp tạo được huyền phù hiệu quả cao.

Trong quá trình tạo huyền phu, để có được huyền phu hoàn toàn, huyền phu đồng đều cần chú đến ở các chỗ đọng ở đáy bình hay ở góc bình.

Huyền phu hoàn toàn có được khi tất cả các hạt đều phải di động và khi đó máy khuấy trộn sẽ khuấy ở tốc độ tạo huyền phu hoàn toàn N_s :

$$N_s = \frac{S\gamma^{0,1}d^{0,2}[(g\Delta\rho)/\rho]^{0,45}\chi}{L^{0,85}} 0,13$$

trong đó: S - hằng số; γ - độ nhớt; d - kích thước hạt (cm)

g - gia tốc trọng trường; $\Delta\rho$ - chênh lệch tỷ trọng

ρ - khối lượng riêng chất lỏng; χ - % w/w giữa chất rắn/ huyền phù

L - đường kính cánh khuấy (m).

Huyền phù đồng đều có được khi nồng độ hạt và sự phân bố kích thước hạt như nhau tại mọi chỗ trong bình. Tốc độ tạo huyền phù đều luôn luôn lớn hơn N_s và rất khó xác định được. Trong thực tế sản xuất, huyền phù đồng đều không thể đạt được.

Đối với các hạt có tỷ trọng lớn thì hay xảy ra hiện tượng lắng đọng dưới đáy hoặc góc bình. Chính hiện tượng này làm tăng năng lượng tổng cộng so với khi tạo huyền phù đồng nhất.

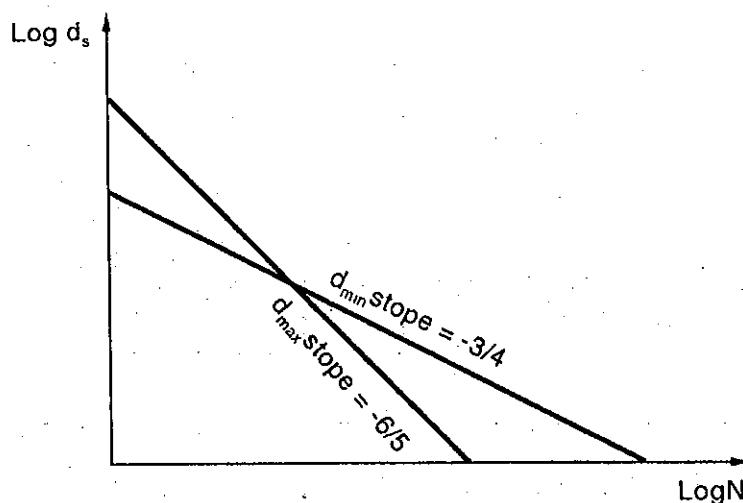
Thông thường máy khuấy trộn có cánh khuấy chân vịt hay tuabin nghiêng góc 45° hay được sử dụng do tạo huyền phù nhanh và tiết kiệm năng lượng.

16.2.7 Phối trộn lỏng lỏng không tan lẫn - tạo hệ nhũ

1- Phối trộn hệ lỏng - lỏng không tan lẫn

Trộn lẩn các chất lỏng tan lẩn tương đối đơn giản, vấn đề chủ yếu là chọn loại thiết bị sao cho phù hợp với độ nhớt của các cấu tử để đạt được hiệu quả cao nhất. Khi trộn lẩn các chất lỏng không tan lẩn để tạo hệ nhũ, cần quan tâm đến nhiều yếu tố khác để có được một nhũ ổn định.

Quá trình tạo nhũ xảy ra khi hai pha tạo nhũ được phân tán vào nhau, trong đó có một pha pha tán là các giọt chất lỏng nhỏ (nhờ khuấy trộn) và một pha liên tục. Các hạt chất lỏng này có kích thước khoảng $d_{min} - d_{max}$ và được ổn định bằng chất tạo nhũ, để đạt được độ ổn định cao, người ta thường sản xuất theo từng mẻ gián đoạn và tạo kích thước giọt lỏng càng nhỏ càng tốt bằng cách tăng tốc độ cánh khuấy (H.16.17).



Hình 16.17 Tương quan giữa kích thước hạt và vận tốc khuấy

Phân loại pha

Để phân loại xem pha nào là pha liên tục thì thường người ta căn cứ vào chất tạo nhũ và tỷ lệ thể tích giữa tướng dầu và tướng nước. Nhũ tạo thành phụ thuộc vào phương pháp tạo nhũ nữa. Khi môi trường liên tục là nước thì chất tạo nhũ cũng sẽ ưa nước và ngược lại. Nhũ có thể bị đổi pha khi thêm chất tạo nhũ thích hợp.

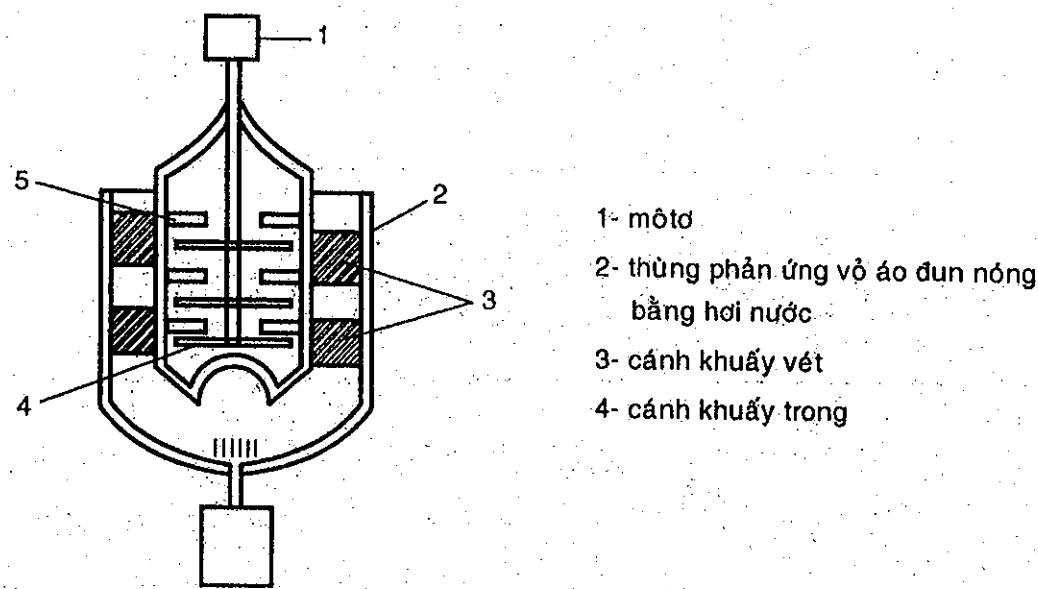
Có nhiều cách để trộn chất tạo nhũ vào hỗn hợp. Hòa tan hay phân tán chất tạo nhũ vào nước, sau đó cho dầu vào để tạo nhũ dầu/nước, hay cho nước vào hỗn hợp để tạo thành nhũ nước/dầu. Ít gấp hơn là cách cho nước và dầu được cho lần lượt vào chất tạo nhũ.

2- Chọn thiết bị

Thiết bị sản xuất gián đoạn

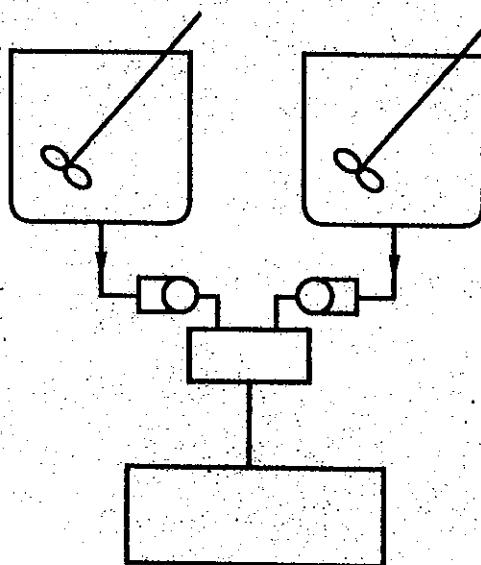
Hai yếu tố quan trọng trong tạo nhũ là tạo dòng chảy và phân chia nhỏ chất lỏng trong thiết bị. Trong tạo nhũ thì thiết bị thường dùng dạng vỏ áo để có thể gia nhiệt hay làm mát dòng hơi (hoặc nước nóng) hay bằng nước lạnh chạy bên trong vỏ áo. Thiết bị thường có chỗ nhập liệu ở đáy hoặc bên hông để hạn chế sự xâm nhập của không khí. Ngoài ra, để tạo mức độ chia nhỏ giọt lỏng lớn thì thiết bị thường là loại turbin hoặc loại rotor - stator. Thiết bị này dùng có cấu tạo như hình 16.18, bao gồm một trục khuấy bên trong có gắn các cánh khuấy quay ngược chiều nhờ thiết bị quay ở dưới. Nhờ vậy mà hỗn hợp được khuấy trộn rất đều.

Loại môtơ dùng có thể chạy bằng điện hay bằng khí. Loại bằng điện thì mắc nhưng có ưu điểm là không bắt lửa, còn loại chạy bằng khí đốt thì có ưu điểm là có nhiều loại tốc độ, ít hư hỏng nhưng rất nguy hiểm về vấn đề cháy nổ.

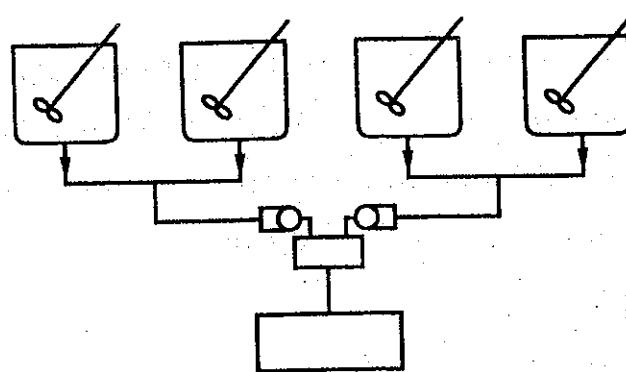


Hình 16.18 Thiết bị khuấy trộn trong sản xuất nhũ
Thiết bị sản xuất liên tục

Khi sản xuất theo dạng từng mẻ ở thể tích lớn thì sẽ gặp những khó khăn như vấn đề nhập liệu, hệ thống khuấy trộn... Do đó, quá trình liên tục sẽ giúp giải quyết vấn đề này. Sơ đồ của hệ thống liên tục như hình vẽ 16.19 hoặc 16.20.



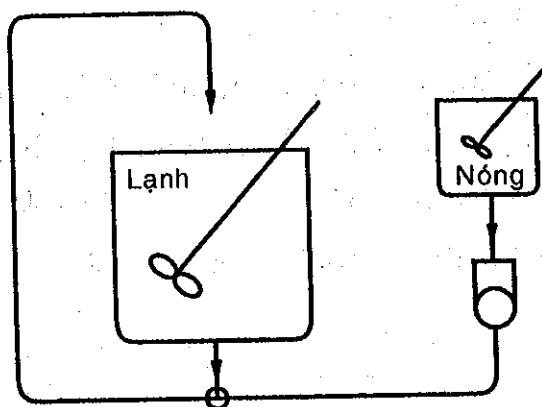
Hình 16.19 Sơ đồ sản xuất nhũ đơn giản



Hình 16.20 Sơ đồ sản xuất nhũ liên tục

Nhiệt độ trong quá trình nhũ hóa

Khi nhũ hóa thường cũng phải gia nhiệt để bảo đảm phần phân tán có chứa acid béo hay sáp (ở dạng rắn khi ở nhiệt độ thường) hóa lỏng. Thường người ta gia nhiệt hệ cao hơn 5°C so với nhiệt hóa lỏng của pha dầu. Sơ đồ hệ thống được mô tả ở hình 16.21. Trong đó, pha nước là pha lạnh còn quá trình phối trộn và đồng đều hóa xảy ra đồng thời. Ưu điểm của hệ này là tiết kiệm thời gian và năng lượng.

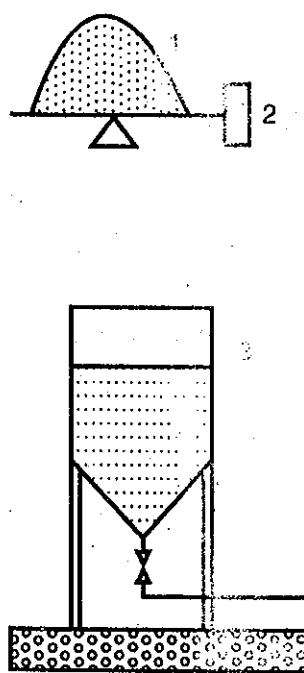


Hình 16.21 Sơ đồ sản xuất nhũ nóng/lạnh

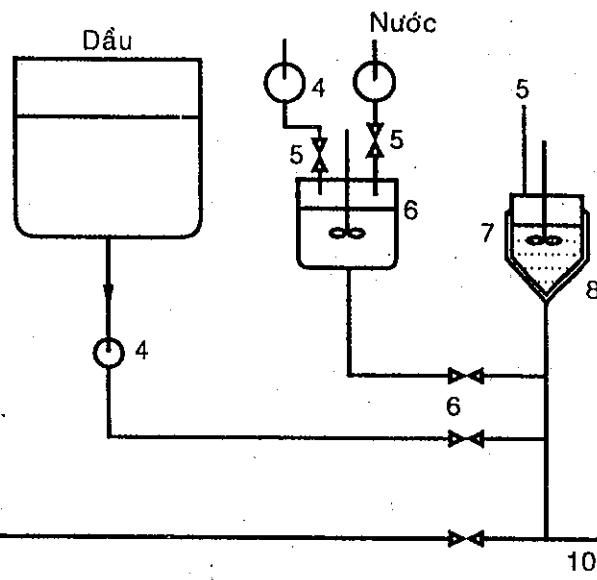
Sơ đồ tổng quát qui trình công nghệ sản xuất các sản phẩm dạng nhũ

Thông thường, người ta trộn những nguyên liệu tan trong các tương dầu và nước trong những thùng riêng biệt, rồi thực hiện quá trình phối trộn - nhũ hóa theo sơ đồ sau:

Nguyên liệu khô



Nguyên liệu khác



1- nguyên liệu

2- thiết bị đo lường

3- thùng chứa nguyên liệu khô

4- bơm

5- thiết bị đo lưu lượng

6- thiết bị trung gian cho tường nước

7- thiết bị khuấy trộn

8- thiết bị cấp nhiệt

9- thiết bị chân không

10- ra thiết bị đóng gói

Hình 16.22 Sơ đồ tổng quát

Chương 17

KIỂM TRA VÀ ĐÁNH GIÁ MỸ PHẨM

17.1 TỔNG QUAN VỀ KIỂM TRA VÀ ĐÁNH GIÁ MỸ PHẨM

Mọi sản phẩm nói chung và mỹ phẩm nói riêng trước khi đến tay người tiêu dùng đều phải trải qua quá trình đánh giá kiểm tra để đảm bảo chất lượng. Mỹ phẩm một trong những loại sản phẩm đặc thù có tác động trực tiếp đến người sử dụng, do vậy việc đảm bảo cho sản phẩm đáp ứng đầy đủ các tiêu chuẩn đặt ra cho từng loại đóng một vai trò hết sức quan trọng. Cùng với việc marketing và bao bì, chất lượng của sản phẩm quyết định sự tồn tại của một loại mặt hàng trên thị trường hay xa hơn là sự tồn tại của một nhãn hiệu, một công ty.

Sản phẩm mỹ phẩm rất đa dạng về chủng loại. Nhu cầu đối với các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân ngày một tăng cao, các công thức được thiết lập ngày càng phong phú và được bổ sung nhiều loại nguyên liệu với tính năng mới:

- Các sản phẩm tẩy rửa có thêm các tá nhân ngăn ngừa vết bẩn tái bám trở lại, chất làm trắng quang học, chất làm trắng enzym...
- Dầu gội thêm chất làm óng ánh tóc, các hoạt chất thiên nhiên có tác dụng làm tóc mượt, bóng và suôn đều...
- Sản phẩm chăm sóc da thêm chất làm mềm...

Nguyên liệu mới tạo ra nhiều sự lựa chọn mới đồng thời cũng đưa ra những thách thức mới. Nhiệm vụ của người thiết lập công thức là làm thế nào để có được sự phối hợp hài hòa giữa các thành phần, đem lại tính năng mong muốn cho sản phẩm. Bên cạnh đó, họ cũng phải đảm bảo chất lượng sản phẩm trong suốt quá trình sống từ lúc nguyên liệu được phối đến lúc sản phẩm được sử dụng hết. Việc kiểm tra và đánh giá chất lượng sản phẩm có thể khác nhau tuỳ thuộc vào khả năng, uy tín và mức độ trách nhiệm của

công ty. Tuy nhiên, về cơ bản, kiểm tra đánh giá sản phẩm mỹ phẩm là tiến hành những công việc sau:

17.1.1 Kiểm tra về mặt an toàn

Mỹ phẩm không phải là sản phẩm trị liệu, nhưng đây cũng là yếu tố quan tâm hàng đầu của người thiết lập công thức cũng như người sử dụng mỹ phẩm. Kiểm tra mức độ an toàn của một sản phẩm gồm các bước sau:

Kiểm tra lâm sàng: Kiểm tra này không phổ biến trong mỹ phẩm truyền thống, chỉ thực hiện khi liên quan đến vấn đề y khoa. Tuy nhiên, hiện nay có nhiều loại mỹ phẩm đưa thêm các chất có được tính trị liệu vào công thức nên kiểm tra lâm sàng trở nên cần thiết. Kiểm tra lâm sàng nhằm trả lời câu hỏi: “Khi sử dụng sản phẩm người tiêu dùng có bị phản ứng phụ về sinh lý không? như bị dị ứng gây viêm da, tạo mụn, đổi màu da, sưng... (các loại sản phẩm phấn, son, kem...), bị gàu, bị khô tóc, bị rụng tóc... (sản phẩm dầu gội)...”.

Kiểm tra độc tính: Người thiết lập công thức phải đảm bảo những nguyên liệu và sản phẩm mỹ phẩm không gây nguy hiểm trong khi phối chế cũng như khi sử dụng, cũng như không tích tụ trong môi trường gây nguy hại đến cân bằng sinh thái.

17.1.2 Kiểm tra tính chất ổn định của sản phẩm

Mục đích việc kiểm tra này nhằm trả lời câu hỏi: “Trong những điều kiện cụ thể khác nhau của quá trình lưu trữ và sử dụng, sản phẩm có duy trì được trạng thái ban đầu như hình dáng, màu sắc, mùi vị và phẩm chất không?”

17.1.3 Kiểm tra tính năng của sản phẩm

Mục tiêu của người sản xuất là bán được sản phẩm, mục tiêu của người sử dụng là tìm mua được sản phẩm có tính năng mong muốn. Để đảm bảo bán được hàng, người sản xuất cần phải đảm bảo sản phẩm của mình đáp ứng được nhu cầu của khách hàng. Câu hỏi “Sản phẩm sẽ được tiếp nhận như thế nào khi được bán ra

thị trường?" được quyết định một phần trên tính năng của sản phẩm. Qua đó người sản xuất sẽ được trả lời về câu hỏi: "Sản phẩm đã đáp ứng được nhu cầu mà người tiêu dùng đang mong đợi không? Và sau một thời gian tham gia thị trường, nó có thể trở thành sản phẩm phổ biến trong xã hội hay không?"

17.1.4 Kiểm tra chất lượng sản phẩm

Kiểm tra này nhằm kiểm soát xem nguyên liệu sử dụng có đúng tiêu chuẩn dùng trong mỹ phẩm không? Quy trình công nghệ có được theo dõi sát sao không?

Quá trình kiểm tra đánh giá không nhất thiết phải theo đúng thứ tự nêu trên, chủ yếu đảm bảo có được đầy đủ các thông tin về sản phẩm trong thời gian ngắn nhất trong điều kiện cho phép.

17.2 KIỂM TRA MỸ PHẨM

17.2.1 Kiểm tra tính ổn định

1- Sự mất ổn định của sản phẩm

Sản phẩm mỹ phẩm cần đảm bảo tính ổn định và duy trì được các tính năng trong một thời gian dài. Thông thường sản phẩm phải đảm bảo ổn định trong vòng 12 tháng, hay tốt hơn là hai năm cho vòng xoay sản phẩm ở điều kiện lưu trữ và sử dụng thông thường.

Sự bất ổn định của sản phẩm chủ yếu do những nguyên nhân như sau:

- Sự kết tủa trong sản phẩm dạng lỏng do sự quá bão hòa, không tương hợp giữa các cấu tử, sự bốc hơi của dung môi...
- Sự thay đổi màu sắc do phản ứng hóa học hay do phản ứng quang hóa xảy ra trong sản phẩm
- Nhũ bị phá do sự phân pha hay sự đảo pha
- Sự nhiễm khuẩn dẫn đến sản phẩm có mùi và màu lạ
- Sự phân hủy hóa học hoặc phản ứng hóa học làm mất đi các thành phần chuyên biệt cho từng loại sản phẩm
- Sự tương tác giữa sản phẩm và bao bì, sự ăn mòn thiết bị

- Sự khô hay sự cô đặc do sự mất nước hay thấm qua vật chứa
- Mùi thơm bị mất đi hay bị phai.

2- Kiểm tra bằng phương pháp gián tiếp

Dựa vào sự liên hệ giữa tính ổn định sản phẩm và tính chất lý hóa của sản phẩm để kiểm tra một số tính chất cần thiết có liên quan đến độ ổn định sản phẩm mỹ phẩm, ví dụ:

a- Kiểm tra tính ổn định của hệ nhũ tương

- Phương pháp li tâm hay lắc sản phẩm ở điều kiện xác định, đánh giá sự phân li hay sự tạo kem lợn cợn.
- Phương pháp pha loãng, đo tỷ lệ kết tụ hạt keo, đánh giá kích thước hạt phân bố.

Tuy nhiên, việc đánh giá kiểm tra tính ổn định của hệ nhũ tương còn nhiều hạn chế, ta không khảo sát được một số trường hợp như trong trường hợp nhũ chịu được nhiệt độ cao, như nhũ chịu được sự thâm nhiễm của vi sinh vật, nhũ chịu được phản ứng giữa các thành phần trong nhũ với bao bì...

b- Kiểm tra sự ăn mòn thiết bị và bao bì

Ghi nhận sự biến đổi của một vài thành phần biến đổi nào đó trong sản phẩm với bao bì trước, ngay và trong tương lai, ghi nhận và biểu thị lên đồ thị.

c- Kiểm tra sự mất nước và chất dễ bay hơi

Ghi nhận độ ẩm của sản phẩm và từ đó suy ra độ mất nước và chất dễ bay hơi theo thời gian, ghi nhận và biểu thị lên đồ thị.

d- Kiểm tra sự xâm hại của vi sinh vật đối với sản phẩm

Mặc dù đã có sự ngăn ngừa sản phẩm trước khả năng xâm nhập của vi sinh vật, nhưng trong một số trường hợp bất thường, độ ô nhiễm chung quanh sản phẩm cao, chúng ta phải dự đoán được trong những trường hợp nào xảy ra: xảy ra trong lưu trữ hay khi đến tay người tiêu dùng,... và phải tìm đủ cách ngăn ngừa, khống chế kịp thời. Như vậy việc sử dụng chất chống vi sinh vật không nằm ở chỗ bảo đảm chất lượng sản phẩm khi đóng gói mà còn nới rộng ở cả những khâu tiếp theo.

3- Kiểm tra kho lưu trữ

- Kiểm tra kho thường được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ khác nhau, thường người ta biểu thị hàm đáp ứng theo giai nhiệt độ: $10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ\text{C}$ trong 12 giờ.

- Số lượng mẫu sản phẩm mang kiểm tra tùy thuộc vào loại kiểm tra, vào điều kiện kiểm tra, vào kinh nghiệm người lập công thức, thường số lượng khá lớn, không ít hơn hai tá trong mỗi điều kiện kiểm tra.

- Thời gian kiểm tra ít nhất là 12 tháng, kiểm tra tất cả những khía cạnh có thể làm hư hỏng sản phẩm trong một thời gian đều đặn, có thể là hàng tháng, kiểm tra ít nhất trong ba tháng đầu tiên.

Ở đây, ảnh hưởng của quá trình oxy hoá khử cũng rất quan trọng, điển hình là sự đổi màu và mùi của các sản phẩm mỹ phẩm, thí dụ trữ nước hoa trong thùng đầy hoặc không đầy.

a- Đối tượng của việc kiểm tra kho lưu trữ

- Xác định tính ổn định của sản phẩm dưới những điều kiện bình thường và không bình thường trong kho lưu trữ.

- Đánh giá thời gian bảo quản của sản phẩm trong những điều kiện thời tiết và khí hậu khác nhau trong kho lưu trữ.

- Dự đoán thời gian bảo quản ở nhiệt độ bình thường và các nhiệt độ khác.

b- Mục đích của việc kiểm tra kho lưu trữ

Tổng thời gian tồn trữ dài hay ngắn tùy thuộc vào các thời gian:

- Tồn trữ tại kho trước khi phân phối

- Tồn trữ tại kho của những nhà bán sỉ

- Để trên kệ ở các cửa hàng

- Để ở nhà người tiêu dùng (thường trong điều kiện rất phức tạp do ý thức người tiêu dùng: đậy nắp không kín, để nơi nhiều ẩm, nhiều vi sinh vật...).

Do đó rất khó lòng biết chính xác thời gian sống của sản phẩm là bao lâu, vậy phải tìm ra một phương pháp thử nhanh để

kịp thời phản ánh việc kiểm tra. Và người ta đã thực hiện phương pháp kiểm tra nhanh như sau: cho những mẫu sản phẩm cần kiểm tra vào những máy ủ lớn, điều chỉnh được nhiệt độ và độ ẩm hoặc thực hiện được những chu kỳ lạnh nóng mỗi 24 giờ hay 48 giờ những sản phẩm không ổn định sẽ bị tách pha, lắng cặn, ... chỉ sau vài ngày thực hiện phương pháp kiểm tra này.

c- Những thông số cần quan tâm

- *Nhiệt độ:* Thường thì khi tăng nhiệt độ lên 10°C thì tốc độ phản ứng tăng gấp đôi, đối với những phản ứng đơn giản còn đối với những phản ứng phức tạp thì không kiểm soát được tốc độ phản ứng. Trong khi đó sản phẩm mỹ phẩm là hỗn hợp nhiều chất, có thể gây ra nhiều phản ứng giữa các pha do đó rất khó kiểm soát nếu có sự tăng nhiệt độ trong sản phẩm. Thông thường kho lưu trữ ở những vùng nhiệt đới hay cận nhiệt đới thường từ $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, trong khi ở những vùng ôn đới và cận ôn đới thì thấp hơn. Do đó nhà sản xuất phải nắm được điều kiện nhiệt độ tự nhiên để tìm nguyên liệu và quy trình thích hợp để bảo đảm sự an toàn cho sản phẩm. Nhiệt độ có thể làm ảnh hưởng đến tính chất vật lý của sản phẩm như:

- Đối với sản phẩm dạng bột: đóng thành khối, làm thay đổi đặc tính dòng chảy, tỉ trọng, ...

- Đối với sản phẩm dạng lỏng: đóng cặn, xuất hiện tinh thể, làm đục,...

Nhiệt độ có thể làm ảnh hưởng đến độ bền nhũ:

Như chúng ta biết độ ổn định của nhũ phụ thuộc chủ yếu vào lớp phim trên bề mặt phân pha của hai pha phân tán và liên tục. Bất kỳ một ảnh hưởng nào có ảnh hưởng lên lớp phim này đều ảnh hưởng đến độ bền của nhũ. Nếu nhiệt độ tăng, có thể làm giảm độ nhớt của pha dầu thì với hệ nhũ nước/ dầu, với sự tăng nhiệt độ này sẽ làm giảm độ nhớt của pha liên tục, từ đó dễ dàng tạo những hạt nhỏ của pha phân tán kết tụ lại. Thường những hiện tượng này không xảy ra ở vùng nhiệt độ $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$.

Thực ra, từ kinh nghiệm người ta rút ra nếu sản phẩm được lưu trữ ở 40°C trong 6 tháng mà không có dấu hiệu hư hỏng thì sản phẩm dễ ổn định ở khí hậu ôn hòa trong 12÷24 tháng. Tuy nhiên, thành phần sản phẩm càng phức tạp thì khả năng mất ổn định càng cao. Do đó, cần phối hợp giữa người lập công thức, tổ sản xuất, tổ nguyên liệu, tổ bao bì để hiệu chỉnh chặt chẽ và kịp thời.

Nếu hạ nhiệt độ: Nhiệt độ thấp làm độ nhớt nhũ tương tăng lên, có thể dẫn đến hiện tượng tạo gel đối với sản phẩm lỏng và hóa cứng đối với sản phẩm bán rắn hoặc rắn.

- **Ánh sáng:** Một yếu tố không kém phần quan trọng là tác động của ánh sáng lên sản phẩm mỹ phẩm. Cùng với nhiệt độ, ánh sáng cũng làm thay đổi tính chất vật lý và hóa học của sản phẩm. Điều này dễ xảy ra khi trưng bày sản phẩm trong các tủ kính bán hàng hay ở bệ cửa sổ buồng tắm... biểu lộ rõ nhất là sự thay đổi màu sản phẩm. Tuy nhiên kiểm tra trong điều kiện ánh sáng mặt trời tự nhiên khó thực hiện vì không gian và thời gian không cho phép. Nguồn ánh sáng mặt trời không ổn định tùy vào thời tiết và khí hậu. Do đó, người ta phải tạo ra nguồn ánh sáng mặt trời nhân tạo bằng bóng đèn hồ quang. Việc làm này cũng có những ưu và khuyết điểm sau:

- **Ưu điểm:** khắc phục được những nhược điểm của việc sử dụng ánh sáng mặt trời tự nhiên.

- **Nhược điểm:** các chỉ số đo được thường có sự sai lệch đáng kể, do ánh sáng mà mẫu nhận được tùy thuộc vào khoảng cách giữa nguồn và vật thử, cường độ ánh sáng cao, sự chiếu xạ phân bố không đồng đều.

- Ánh sáng mặt trời cũng là một trong những yếu tố có liên quan đến tính oxy hóa sản phẩm. Để kiểm tra người ta phơi những chai sản phẩm đầy và không đầy và đánh giá tình trạng oxy hóa sản phẩm.

Ví dụ: sản phẩm nước hoa, dưới ánh sáng mặt trời có thể có tối thiểu hai hiện tượng xảy ra như sau:

- Dưới ánh sáng mặt trời, nhiệt độ tăng, làm ảnh hưởng đến nhũ tương nước hoa, làm nước hoa có thể bị ván dầu nổi trên mặt sản phẩm hoặc làm sản phẩm hóa đặc.

- Dưới ánh sáng mặt trời, những hợp chất chứa trong nước hoa nếu là phenolic, alcol, aldehyd, ceton, nitro, amino,... sẽ bị biến đổi màu do bị oxy hóa hoặc bị biến đổi mùi do tạo hợp chất khác không mùi.

d- Kiểm tra tình trạng thời tiết và khí hậu

Khi bán sản phẩm vào những vùng nhiệt đới hoặc cận nhiệt đới, thì phòng thí nghiệm kiểm tra phải thêm một kiểm tra sản phẩm theo thời tiết và khí hậu bằng cách gởi đi những vùng này, lưu trữ chúng ở điều kiện thường ở những nơi đó và sau đó gởi mẫu lại cho phòng thí nghiệm kiểm tra sau khoảng thời gian nhất định: 1, 3, 6, 9 và 12 tháng. Sự kiểm tra như vậy sẽ bổ sung rất tốt cho sản xuất. Việc kiểm tra này đôi khi mang tính quan trọng cho sản phẩm.

e- Kiểm tra khác

Kiểm tra sự đồng nhất của các sản phẩm dạng huyền phù, dạng nhũ, dạng gel hay dạng sol.

Kiểm tra vận chuyển:

- Gián tiếp: dùng thiết bị kiểm tra độ rung

- Trực tiếp: gởi vài tá sản phẩm trong xe giao hàng, sản phẩm được đặt ở những nơi khắc nghiệt nhất trong xe (độ rung lớn, nhiệt độ cao,...) và được vận chuyển hàng trăm cây số, đôi khi hàng ngàn cây số qua 3÷4 chặng đường. Sau mỗi chặng đường một sản phẩm mẫu được gởi lại phòng thí nghiệm để kiểm tra.

Trong một số mặt nào đó, cũng đòi hỏi những kiểm tra khắt khe như trong hóa dược, để cuối cùng tạo nên một sản phẩm vừa hoàn hảo vừa không có độc tính đối với người tiêu dùng.

17.2.2 Kiểm tra tính năng

Tính năng của sản phẩm chính là hiệu quả sử dụng của sản phẩm đến tay người tiêu dùng. Một đặc tính ưu việt của sản phẩm

chính là sự sống còn của sản phẩm. Chính vì thế mà một sản phẩm mỹ phẩm muốn chiếm lĩnh thị trường phải đáp ứng một cách thỏa đáng về mẫu mã, hình thức bên ngoài và cả chất lượng bên trong trong suốt thời gian lưu trữ và sử dụng.

Ta chia việc kiểm tra tính năng thành bốn nhóm, mỗi nhóm có đặc tính riêng:

a- Kiểm tra ở phòng thí nghiệm

Trong phòng thí nghiệm, dựa vào máy móc dụng cụ tạo ra những điều kiện nhân tạo để kiểm tra đặc tính của sản phẩm một cách chặt chẽ.

Trong việc thiết lập công thức cho sản phẩm, thì việc tiến triển bắt đầu bằng các phép đo các thông số cần thiết ở phòng thí nghiệm trong nhiều tuần tồn trữ. Các thông số của mẫu thiết lập sẽ được so sánh với một hay nhiều mẫu đối chiếu hiện lưu hành, được người tiêu dùng chấp nhận, trong cùng điều kiện ở phòng thí nghiệm.

- Do đặc tính vật lý hay hóa học hữu ích nhất cho sản phẩm thiết lập để tạo hiệu quả đặc biệt cho sản phẩm.

Ví dụ: dễ dàng hình dung, thử lấy một sản phẩm chăm sóc cá nhân là bột giặt để kiểm tra, cần kiểm tra:

- Những thông số vật lý: dòng chảy, khả năng bị vón cục, độ mịn, khả năng tạo bọt,...

- Những thông số hóa học: khả năng tẩy rửa, sự phân hủy của các chất tắng trắng,...

Trong đó tính chất tẩy rửa và khả năng tạo bọt là hai tính chất quan trọng nhất đối với bột giặt và phòng thí nghiệm có nhiệm vụ kiểm tra hai chỉ tiêu này. Tuy nhiên, trong những năm gần đây thì khả năng tạo bọt có còn là đặc tính quan trọng nữa không? Chắc chắn không còn thích hợp nữa, vì cột bọt càng cao thì việc sử dụng trong máy giặt bị hạn chế do việc tràn bọt làm ảnh hưởng đến bảo trì máy, thay vào đó người ta chỉ để ý đến tính chất phân tán chất bẩn và chống tái bám bẩn trở lại trên quần áo.

Một số ví dụ khác: dầu gội đầu

Ngoài đặc tính làm sạch tóc, dầu gội đầu phải có tác dụng làm đẹp tóc, có nghĩa là sau khi gội người gội đầu phải có mái tóc mượt mà, bóng mịn. Người ta đã sử dụng phương pháp tĩnh điện đo điện tích còn lại trên tóc sau khi gội và phương pháp vật lý đánh giá độ bóng của tóc sau khi gội.

- Đa số việc kiểm tra ở phòng thí nghiệm đều được thực hiện dưới những điều kiện nhân tạo cao, để sự khác biệt giữa thực tế và nhân tạo cho kết quả không sai lệch lầm. Tuy nhiên, trong một số trường hợp cũng có sự tranh cãi đáng kể.

Ví dụ, người ta dùng một loại đất bám trên tóc, coi như tương đương với những chất thường bám trên tóc, điều này làm kết quả đo độ tạo bọt lệch quá cao. Chính những sự chênh lệch này dẫn đến khó khăn cho nhà thiết lập công thức. Do đó kiểm tra ở phòng thí nghiệm cũng có ưu và khuyết điểm.

- *Ưu điểm:* nó là công cụ đắc lực cho việc thiết lập công thức một sản phẩm mỹ phẩm và kiểm tra sơ bộ. Đặc biệt, hữu ích khi so sánh kiểm tra với một sản phẩm được biết.

- *Nhược điểm:* trong một số trường hợp phương pháp kiểm tra không phản ánh đủ và đúng chỉ tiêu cần căn cứ để định hướng việc thiết lập và kiểm tra sơ bộ sản phẩm.

b- Kiểm tra ở phòng trưng bày

Sự kiểm tra ở nơi trưng bày được thực hiện trong các tiệm uốn tóc và thẩm mỹ viện bởi các chuyên gia có kỹ năng và đội ngũ những người thiết lập nên công thức. Về cơ bản thì những cuộc kiểm tra này mang tính thực tế hơn quá trình kiểm tra ở phòng thí nghiệm. Kết quả cuối cùng muốn tiến đến là tất cả những đặc tính được đánh giá và cho điểm riêng.

Ví dụ trong trường hợp của dầu gội đầu, sự so sánh trực tiếp với sản phẩm tiêu chuẩn có thể thực hiện bằng một kỹ thuật gọi là “Nửa đầu” “half-head”, tóc được chia làm hai phần, mỗi bên nửa và

bên này được gội bằng dầu gội khảo sát, bên kia được gội bằng dầu gội chuẩn đối chiếu. Sự tiện dụng, tính ổn định, cảm giác bọt khi gội, rũ bọt dễ dàng, tính dễ chảy khi tóc còn ẩm, tính bóng mượt của tóc, cảm giác dễ chịu sau khi sấy,... phải được đánh giá. Thông thường việc đánh giá được làm ngay khi tóc khô, nhưng trong một số trường hợp, những người mẫu thử nghiệm được kiểm tra lại một lần nữa sau một vài ngày:

Cách thực nghiệm:

- Kiểm tra sản phẩm trên 20 đối tượng. Đối tượng phải được lựa chọn có da, tóc, kiểu tóc khác nhau để sự phản hồi đa dạng.
- Khi tất cả kiểm tra hoàn tất, người ta dùng phương pháp phân tích thống kê để đánh giá, xem xét sự khác biệt giữa hai sản phẩm. Đôi khi, người ta cũng dùng biểu đồ minh họa để biểu thị một số tính chất riêng biệt cần thiết nào đó. Phương pháp này cũng có một số ưu và khuyết điểm:

Về ưu điểm: Nó mang tính thực tế, qua đây cũng có thể đối chiếu giữa phương pháp thử ở phòng thí nghiệm và phương pháp thử thực tế, từ đó giúp người thiết lập công thức những thông tin cần thiết để điều chỉnh công thức, nhanh chóng đạt được những tính năng cần thiết cho sản phẩm.

Về nhược điểm:

Phần nào mang tính chủ quan vì việc kiểm tra được đảm trách bởi một nhóm người, dù đó là những quan sát viên lành nghề.

Khó lòng chọn được nhóm người mẫu đại diện cho dân số rộng lớn. Do đó, việc kiểm tra đòi hỏi kinh nghiệm người điều hành salon và người lập công thức thật dồi dào để đạt được lượng thông tin cần thiết tối đa.

Phương pháp thử tùy thuộc nhiều vào kỹ năng người điều hành và sự chuẩn bị đúng hướng của họ. Trong một số trường hợp, việc chuẩn bị kiểm tra không phù hợp, kết quả mang lại nhiều khi bị tác dụng ngược.

c- Kiểm ở nhà người tiêu dùng

Đây cũng là một kiểm tra thực tế, xem xét mức độ chấp nhận của thị trường đối với sản phẩm, và kiểm tra này đã bù lại những khiếm khuyết của kiểm tra ở salon và thẩm mỹ viện.

Cách thức thực hiện:

- Dưa ra một số người (không ít hơn 25) tình nguyện dùng tại nhà và đưa ra ý kiến của họ. Thường thời gian sử dụng từ một đến hai tuần, có thể số lần dùng theo chỉ định hay theo thói quen của họ.

- Thực hiện bản trắc nghiệm hoặc phỏng vấn trực tiếp, đôi khi phải phối hợp cả hai hình thức trên.

Cuối cùng phối hợp cả ba kiểm tra từ phòng thí nghiệm, từ phòng trưng bày và ở nhà người tiêu dùng để đưa ra kết luận chung cho sản phẩm. Nhưng thông tin có từ người tiêu dùng được quan tâm hàng đầu, nên người lập công thức phải tìm cách điều chỉnh hai kiểm tra kia để có những phản ánh kịp thời cho những sản phẩm đồng loại tiếp theo.

d- Kiểm tra khách hàng

Đây là chiến lược tiếp thị, thực sự xem xét mức độ chấp nhận của thị trường, đây là việc kiểm tra rất cần thiết cho người lập công thức. Sự kiểm tra này có khác biệt nhiều với sự kiểm tra tại nhà người tiêu dùng về cả không gian và thời gian.

Cách thức thực hiện:

- Lựa chọn một nhóm người với số lượng lớn thật sự đại diện cho dân chúng, thường từ 200÷500 người, phân loại theo các nhóm khác nhau về tuổi tác, giới tính, vị trí trong xã hội, vị trí địa lý, nghề nghiệp...

- Thực hiện bằng những bảng thăm dò hay phỏng vấn, người thử nghiệm đưa ra hai sản phẩm khác nhau được đóng gói trong những bao bì hoàn toàn giống nhau, một là mẫu sản phẩm cần kiểm tra, mẫu còn lại là sản phẩm dùng để so sánh. Để tránh sự thiên vị trong việc trả lời lí giải của khách hàng tại sao ưa chuộng sản phẩm này hơn sản phẩm khác thì cần phải thiết kế cẩn thận các câu hỏi, trong phỏng vấn phải tránh các câu trả lời cho khách hàng.

Tóm lại, việc kiểm tra khách hàng là một lĩnh vực đặc biệt, đòi hỏi sự phân tích dữ liệu một cách có hệ thống và đòi hỏi nhiều kinh nghiệm để rút ra từ đó những dữ liệu cần thiết.

17.2.3 Kiểm tra tình trạng sinh lý

a- Thủ nghiệm lâm sàng

Dù khi thiết lập công thức, nhà thiết kế đã chọn lọc nguyên liệu rất kỹ nhưng vẫn có thể có những tác động trực tiếp của sản phẩm lên cơ thể: tóc, răng, móng, da, mô... nên rất cần kiểm tra để xác định tình trạng sinh lý của cơ thể khi có sự tiếp xúc với những chất đó. Đa số những phản ứng này có liên quan đến da liễu như gây mụn trứng cá, hoặc nổi những mụn đỏ nhỏ... Những tác dụng phụ rất khác nhau qua nhiều giai đoạn và có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như mùa, sức khỏe, tình trạng cảm xúc, tuổi tác... đối tượng kiểm tra phải được quan sát về tình trạng sinh lý trước khi sử dụng sản phẩm một vài tháng và khi sử dụng sản phẩm ít nhất hai tuần trong một tháng. Sự kiểm tra này đương nhiên là một việc khó khăn, nhưng nó cung cấp những thông tin thực cần thiết và có giá trị.

b- Kiểm tra độc tính

Dù sản phẩm được phôi chế từ một công thức đã được sử dụng từ lâu hoặc hoạt chất được lấy từ thiên nhiên, nhưng sản phẩm vẫn có độc tính. Vì trong suốt thời gian phôi chế, tồn trữ hay sử dụng, rủi ro có thể phát sinh do sự nhiễm khuẩn hay nhiễm kim loại nặng. Kim loại nặng cũng có thể có do sự chồng tạp từ nguồn nguyên liệu vượt rào cho phép. Do đó, nhà thiết kế phải có luật về yếu tố độc tính vi khuẩn và kim loại nặng cho sản phẩm mỹ phẩm.

Độc tính có thể cấp tính hay mãn tính:

- Với chất độc cấp tính có thể đánh giá hay đoán trước, chỉ cần một thí nghiệm ngắn trên động vật là có thể phát hiện.
- Với chất độc mãn tính, sự phát hiện rất khó khăn, sự tăng dần độc tính có thể xảy ra trong nhiều năm. Bệnh ung thư nói chung và bệnh ung thư da nói riêng, là thí dụ điển hình của chất

độc mãn tính. Do đó, khi xây dựng công thức, người thiết lập cũng phải rà soát lại độc tính của từng nguyên liệu, qua tra khảo độc tính mãn tính từ các tài liệu y - dược liệu, để loại chúng ngay từ đầu.

Tác dụng phụ: sưng tấy sơ cấp và sưng tấy có cảm giác (do da nhạy cảm)

- Sự sưng tấy sơ cấp thường xảy ra tại vị trí sử dụng mỹ phẩm và điều này chỉ xảy ra với một số người, xảy ra ngay sau khi sử dụng mỹ phẩm. Những nơi nhạy cảm trên cơ thể con người không được dung đến như mắt thì phải kiểm nghiệm an toàn trên động vật. Đặc biệt là dầu gội đầu, kiểm tra dị ứng đối với mắt là vấn đề rất cần được quan tâm.

- Sự sưng tấy có cảm giác kiểm tra khá khó khăn. Trong một vài trường hợp những vật chất khác protein có thể hoạt động như là một chất xâm nhập vào cơ thể bằng cách tấn công vào protein của cơ thể. Chất kháng sinh hình thành trong trường hợp này thường được tìm thấy trong tế bào bị xâm nhập. Chính nguyên nhân này làm giải phóng ra một chất gây dị ứng mà biểu thị ngoài da là những sưng tấy.

Sự sưng tấy sơ cấp và sự sưng tấy có cảm giác đều được kiểm tra bằng kiểm tra điểm, có thể kiểm tra trên 10 người tình nguyện, một trong số họ là người thiết lập công thức. Với kiểm tra sưng tấy sơ cấp theo dõi trong 10 ngày, và 20 ngày cho sưng tấy có cảm giác. Thường việc kiểm tra sưng tấy sơ cấp dễ dàng hơn.

Thường chỉ một tỉ lệ rất nhỏ dân chúng bị dị ứng với những chất độc đặc biệt (1/10000).

Một sự chung nhất cho quá trình kiểm tra sinh lý của sản phẩm và nguyên liệu mỹ phẩm vẫn chưa tìm ra, hiện có xu hướng dùng tiêu chuẩn kiểm tra "*The Draise Rabbit-eyes*", điều này có ích cho hóa mỹ phẩm. Các ngành mỹ phẩm, dược và da liễu cũng đang nỗ lực tìm ra một phương pháp đánh giá nhạy, nhanh, chính xác để ngăn chặn kịp thời sự nhiễm độc chất gây hại và tìm ra các độc chất tiêu chuẩn hợp lý để đối chiếu trong đánh giá kết quả.

Chương 18

BAO BÌ VÀ ĐÓNG GÓI SẢN PHẨM MỸ PHẨM

18.1 CHỨC NĂNG BAO BÌ MỸ PHẨM

Bao bì đóng vai trò rất quan trọng trong sản xuất hàng hóa, đặc biệt là những loại hàng hóa tiêu dùng. Bao bì có chức năng bảo vệ sản phẩm, tạo sự tiện lợi trong sử dụng, gây ấn tượng đầu tiên với khách hàng và góp phần làm tăng giá trị hàng hóa. Giữa hai loại sản phẩm có chất lượng ngang nhau, người tiêu dùng sẽ chọn mua loại sản phẩm nào có bao bì tốt hơn.

Sản phẩm mỹ phẩm do đặc thù được sử dụng trong chăm sóc sắc đẹp nên có bao bì phải đảm tính thẩm mỹ cao.

18.1.1 Chức năng bảo vệ

Một bao bì lý tưởng phải có khả năng giữ gìn, bảo quản sản phẩm ở tình trạng tốt nhất từ khi xuất xưởng đến khi được khách hàng sử dụng hết. Thời gian bảo quản có thể kéo dài vài tuần, vài tháng hay nhiều năm sau đó. Sản phẩm phải được bảo vệ khỏi sự hao hụt, thất thoát do sự khêch tán chất lỏng, sự bay hơi của ẩm và chất thơm. Sản phẩm mỹ phẩm có thể bị hư hỏng hay giảm chất lượng do những lý do sau:

- Đối với những loại sản phẩm có hàm lượng nước cao, sản phẩm dễ bị hao hụt do sự bay hơi nước xuyên qua các gói kém chất lượng hoặc do khuếch tán qua các loại vật liệu có khả năng thấm được. Ví dụ mẫu sản phẩm kem tan nếu bị phơi ngoài nắng hoặc được đặt trong tủ có ánh sáng xuyên ngang, nó sẽ bị giảm dung tích.

- Hương thơm là một trong những phần chính yếu của mỹ phẩm dễ dàng bị biến đổi mùi do mất mát các thành phần dễ bay hơi, do bao bì không kín hoặc sử dụng chất giữ hương không thích hợp.

- Sản phẩm có thể bị nhiễm bẩn bởi bụi, đất, vi sinh vật hoặc côn trùng. Sự nhiễm bẩn nói chung và nhiễm bẩn vi sinh vật nói riêng làm sản phẩm có màu hoặc mùi lạ, gây ra sự khó chịu về mặt cảm quan, nếu sử dụng có thể gây nguy hiểm cho sức khỏe như nhiễm trùng da. Vấn đề nhiễm bẩn sản phẩm có thể được loại bỏ bằng cách đảm bảo vệ sinh khu vực nhà máy, sử dụng nguyên liệu sạch và quy trình đóng gói kín. Các vật liệu làm bao bì có thể bị nhiễm bẩn trước khi sử dụng, đặc biệt là các vật liệu có nguồn gốc từ thiên nhiên, chẳng hạn nút bắc, thỉnh thoảng là một nguồn cho mốc phát triển. Vấn đề côn trùng làm hỏng bao bì chỉ xảy ra đối với các thị trường khu vực nhiệt đới, nơi có mặt côn trùng với số lượng lớn.

- Sản phẩm chịu ảnh hưởng rất lớn của ánh sáng: tác động của ánh sáng có thể làm biến đổi màu, phá hỏng hương, làm ôi chất béo và gây ra nhiều phản ứng phụ không mong muốn khác. Ánh sáng cũng có thể gây ảnh hưởng đến bao bì sản phẩm, do mỹ phẩm thường được trưng bày trong điều kiện ánh sáng mạnh.

Để thiết kế được bao bì thích hợp cho từng loại sản phẩm, người sản xuất cần quan tâm và đánh giá đúng đến tất cả các ảnh hưởng nêu trên. Bao bì cần phải đảm bảo bảo vệ được sản phẩm trong mọi điều kiện sử dụng, lưu trữ ở các khu vực khác nhau. Người sản xuất cần phải có một suy nghĩ rõ ràng về thị trường muốn nhắm đến, có thể là một thị trường có giới hạn, hoặc một thị trường ngày càng được mở rộng như thị trường quốc tế để có thể định hướng thiết kế bao bì thích hợp.

18.1.2 Tiện lợi

Người thiết kế bao bì phải tính đến sự tiện lợi khi sử dụng, từ những chi tiết nhỏ nhất. Ví dụ, khi làm vòng son môi vặn răng phải nghĩ đến việc đối phó với sự dễ gãy và phức tạp của sản phẩm. Tăng sự tiện lợi sẽ tăng thêm chi phí cho việc sản xuất bao bì và làm tăng giá thành sản phẩm nói chung, nhưng tâm lý khách hàng, nói chung sẵn sàng trả thêm chi phí nếu sự

tiện lợi đúng như ý nghĩa của nó. Khi sản phẩm được chứa trong bao bì tiện dụng, được đóng gói khéo léo, có tính thẩm mỹ cao mới có thể thu hút khách hàng, tạo ra sự ham muốn được sử dụng món hàng đó.

18.1.3 Lôi cuốn khách hàng

Một điều chúng ta không thể phủ nhận là bao bì đẹp sẽ góp phần rất nhiều trong sự thành công của sản phẩm mỹ phẩm. Với các phương pháp hiện đại của tiếp thị nổi bật nhất là sự phục vụ mình, từ đó thúc đẩy việc mua hàng, một gói hàng hấp dẫn sẽ đem đến ấn tượng ban đầu đối với khách hàng nó có thể thuyết phục khách hàng khi nhìn thấy là muốn mua ngay. Đặc biệt đối với mỹ phẩm và nước hoa, bao bì cần có thêm chức năng trang trí hay thời trang.

Sự phát triển trong lĩnh vực thiết kế bao bì sản phẩm đem lại vẻ đẹp quyến rũ bên ngoài. Tuy nhiên cũng cần tránh trường hợp quá chú trọng vào hình thức của bao bì gây ra sự bất tiện trong sử dụng như cổ chai quá hẹp, khó lấy sản phẩm ra hoặc thậm chí nhiều vỏ hộp được thiết kế rất sang trọng, nhưng chất lượng của sản phẩm bên trong không được đảm bảo.

18.2 NGUYÊN LIỆU CHO SẢN XUẤT BAO BÌ

Bảng dưới đây tổng kết những vật liệu chủ yếu được sử dụng làm bao bì mỹ phẩm hiện nay và một số chỉ dẫn đặc tính của chúng.

Bảng 18.1 Vật liệu và đặc tính bao bì

Loại vật liệu	Ưu điểm	Nhược điểm	Điểm lưu ý	Phạm vi ứng dụng
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
1. Thủy tinh	Trong suốt Đễ dúc Trơ hóa học Bền Rẻ	Giòn, dễ vỡ Nặng	Vật liệu truyền thống, được sử dụng từ rất lâu	Các loại chai Lọ Gói tổng hợp
2. Phenolformaldehyde	Rẻ Đúc dễ dàng Chứ nhiệt	Chỉ có màu đậm Bị ảnh hưởng nhẹ bởi độ ẩm cao	Thường phải lót gỗ hoặc giấy	Các loại nắp đậy

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
3. Ureformaldehyde	Rè và dễ dàng Có dãy màu rộng Giữ nhiệt tốt		Thường phải lót gỗ hoặc giấy như phenol formaldehyde	Các loại nắp đậy
4. Melamine formaldehyde	Giống như ureformaldehyde, nhưng cho màu nhạt tốt hơn		Giống như ure	Các loại nắp đậy
5. Sợi cellulose	Trong suốt Rè Phản chiếu ánh sáng lắp lánh cao Giữ được hương	Tính thấm ẩm cao Dễ bị rách khi dùng Kích thước bị thay đổi ở độ ẩm cao		Các màng mỏng để bao gói
6. Coated cellulose	Giống như cellulose, nhưng có thể đóng kín bằng nhiệt và là một vật cần tốt	Kích thước bị thay đổi ở độ ẩm cao, cao hơn cả sợi cellulose thô	Có sẵn nhiều loại khác nhau	Màng mỏng để bao bên ngoài Sử dụng khi ép kín
7. Cellulose acetate	Trong suốt Độ lắp lánh cao Kích thước cố định ở độ ẩm cao	Giòn, dễ vỡ Dễ dàng bị rách	Làm màng mỏng hoặc dạng tấm	Dùng để ép hộp hoặc nắp
8. Polyethylene	Rè Trơ Có thể đúc được trong dãy màu rộng Dai Mềm dẻo, đặc biệt là vật liệu có tỉ trọng thấp	Hơi nước, khí và hương thẩm qua được Bị mềm bởi nhiệt	Tỉ trọng thấp 0,916 : 0,925 Tỉ trọng cao 0,940 : 0,965 Trở nên chặt chẽ và ít thấm hơn khi tỉ trọng tăng	Các loại chai, bao bì chịu áp lực Bình phun Các loại gói phồng lên Ống và nắp ống
9. Polypropylene	Giống như polythene nhưng chịu nóng tốt hơn và có độ bóng bề mặt tốt hơn polythene	Đặc tính của nó chỉ hơi tốt hơn so với polyethylene	Tỉ trọng thấp hơn polyethylene nhưng cứng hơn	Chai và nắp
10. Polystyrene	Một trong số các vật liệu rè nhất Kích thước cố định Có một dãy rộng về độ trong suốt và mờ đục	Giòn, dễ vỡ Chịu nhiệt thấp	Độ bền va đập tăng lên khi được kết hợp với một lượng nhỏ các vật liệu như cao su	Lọ Các loại chai Nắp đậy Màng mỏng
11. Polyvinylchloride	Ngăn cản bớt sự bay hơi ẩm và hương Có thể ép thành những cái túi nhỏ hoặc thổi thành các cái chai	Tuổi thọ giảm khi tăng hàm lượng chất làm dẻo		Chủ yếu làm các loại túi nhỏ Làm các loại chai cũng được phát triển

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
12. Polyvinylidene chloride	Hút nước, khí và hương được giữ lại tốt, một cách hoàn toàn Độ bền hóa học tốt	Khi sử dụng một mình màng mỏng rất khó ép kín	Đắt hơn nhưng được sử dụng một cách rộng rãi	Phủ bên ngoài hoặc ép thành màng mỏng Phủ bên ngoài các cái hộp bằng nhựa dẻo
13. Pliofilm.Rubber hydrochloride	Mềm dẻo Dễ ép kín bằng nhiệt Có độ bền cao đối với hầu hết các sản phẩm	Thẩm được Dễ biến đổi	Sử dụng làm bao bì cho dầu gội một cách rộng rãi	Cán thành nhiều loại màng mỏng
14. Polyester	Rất bền Có độ trong suốt và độ lắp lánh cao	Khó khăn khi ép kín một mình	Mang lại độ bền có hiệu quả khi dát mỏng	Phù cho những vật liệu sử dụng nhiệt để ép kín lại
15. Cao su	Rất mềm dẻo Đàn hồi	Không trơ lấm Khí và hơi nước thẩm qua được	Có sẵn nhiều loại khác nhau	Sử dụng một lượng nhỏ để ép kín, có hoặc không có lớp thiếc tráng mặt ngoài cho nhiều đồ vật để chống phai màu và giữ hương
16. Nút bắc	Mức độ biến dạng đàn hồi cao	Có thể là nơi trú ẩn cho nấm mốc phát triển	Chủ yếu sử dụng ở dạng pha trộn từ những hạt nhỏ	Đút nút
17. Giấy và bìa cứng	Rè tiến Khá bền Dễ in ấn	Kém bền với nước Ngăn cản dở	Có sẵn nhiều loại khác nhau	Giấy bao Hộp Thùng hình ống
18. Nhôm	Khối lượng nhẹ Dẻo Dễ ghép và dẩy ra làm thành những cái hộp đựng không có mối hàn Dễ trang trí và tạo màu	Ăn mòn rất nhanh trong nhiều môi trường	Làm cực dương Đánh bóng có thể cho một độ bóng cao	Nắp Ống cứng Ống có thể gấp lại được Thùng nhỏ, vật mềm
19. Sắt	Rè Bền	Chỉ làm những cái hộp cạn, có thể không có đường nối Bị gỉ khá nhanh	Khi sử dụng thông thường tráng một lớp thiếc mỏng ở mặt ngoài	Nắp Thùng nhỏ
20. Thiếc	Khá trơ Mềm	Đắt	Làm những cái ống ngắn, có thể gấp lại được nhưng quá đắt để sử dụng bình thường	Ống có thể gấp lại được Phủ bề mặt ngoài các nắp
21. Chì	Khá trơ Dễ dàng dẩy ra Mềm	Đắt	Làm những cái ống ngắn, gấp lại được; nhưng mà đắt hơn. Cần phải đảm bảo chắc chắn rằng sản phẩm bên trong không bị nhiễm chì	Ống có thể gấp lại được Phủ bề mặt ngoài

18.3 NGUYÊN TẮC SẢN XUẤT BAO BÌ

Trước đây, các công ty tự thiết kế và sản xuất bao bì cho sản phẩm của mình, nhưng hiện nay, việc này do các công ty chuyên môn về bao bì đảm trách. Ngành công nghiệp bao bì đã phát triển rất mạnh. Mục đích của việc này là đem lại một sự thông tin và hiểu biết rộng rãi cho sản phẩm về sau, việc sản xuất bao bì được định rõ là đảm bảo an toàn từ khâu phân phối ở đơn vị sản xuất đến tay người tiêu dùng ở trạng thái lành lặn với chi phí toàn bộ ở mức thấp nhất. Tuy nhiên, để tạo hấp lực mua sản phẩm, người ta đã dùng một số kỹ xảo in ấn lồng vào đó để gây chú ý người tiêu dùng.

Tóm lại, bao bì giúp bán được cái mà nó bảo vệ và phải bảo vệ được cái mà nó bán và việc sản xuất bao bì phải thỏa mãn được những nguyên tắc sau:

- Chứa đựng được sản phẩm
- Ngăn giữ được sản phẩm
- Bảo vệ được sản phẩm
- Nhận dạng được sản phẩm
- Bán được sản phẩm một cách nhanh nhất
- Thể hiện những nét đặc trưng cho sản phẩm.

Sau cùng, phải tính toán những chi phí có liên quan đến thị trường, lợi nhuận, để đưa ra giá bán sản phẩm sao cho thích hợp với những đặc trưng mà nó có.

18.4 CÁC DẠNG BAO BÌ

18.4.1 Chai và lọ thủy tinh

Những đồ dùng bằng thủy tinh được quan tâm đầu tiên, mặc dù nó là một trong số những vật liệu lâu đời nhất. Bao bì bằng thủy tinh có nhiều lý do để trở nên phổ biến. Trước tiên, thủy tinh có khả năng bảo vệ sản phẩm hoàn toàn tốt, không có cái gì có thể xâm nhập qua nó, nó không bị ăn mòn, rất hiếm khi bị vi sinh vật tấn công và hầu như không bị ảnh hưởng bởi tất cả các loại sản

phẩm mỹ phẩm. Một sản phẩm đựng trong chai thủy tinh được giữ kín một cách hoàn hảo và được bảo vệ tuyệt đối chống lại sự nhiễm bẩn. Tuy nhiên, chai lọ bằng thủy tinh vẫn phải một số bất lợi như chúng khá nặng, cồng kềnh mặc dù đã có nhiều cải thiện lớn trong kỹ nghệ bao bì dạng thủy tinh. Một cái chai 100g thì thủy tinh đã chiếm khối lượng hết 50% và thể tích chiếm hết 30%. Ngoài ra, thủy tinh rất dễ vỡ và mảnh vỡ dễ gây nguy hiểm. Chai lọ thủy tinh sơ dĩ vẫn được dùng cho đến nay vì nó dễ tạo được những dạng bao bì đòi hỏi có tính mỹ thuật cao, có độ trong suốt và lấp lánh.

18.4.2 Hộp bằng kim loại

Kim loại có thể làm thành những hộp đựng bằng nhiều cách:

Ép-dập: Tấm kim loại được cắt, sau đó ép thành hình dạng mong muốn, hộp làm bằng phương pháp này không cần uốn mép và đầm bảo kín. Cách này chỉ làm ra những cái hộp cạn như các loại hộp phán hoặc nắp đậy.

Kéo: Cách này cho phép làm được những cái vỏ hộp sâu hơn. Ví dụ làm bình phun.

Hộp quấn mép: Tấm kim loại được trang trí trước sau đó cắt ra và gấp lại thành hộp.

Đẩy: Các thanh kim loại ngắn như thiếc, chì và nhôm được ép trong những khuôn cạn bằng pittông với sức ép rất lớn, kim loại bị đẩy ra ở cạnh của pittông tạo thành dạng ống, kết hợp với việc xử lý nhiệt ta có các loại bình:

- Nhôm không xử lý nhiệt, làm bình phun
- Thiếc, chì, nhôm có xử lý nhiệt làm các loại ống có thể gấp lại được.

Một số vật liệu thông dụng: Hai vật liệu được sử dụng rộng rãi nhất là nhôm và thiếc. Nhôm được sử dụng rộng rãi trong các dạng bình, hộp, lá nhôm... Nhôm có ưu điểm chống chịu ăn mòn tốt, nhẹ, dễ định dạng, tạo ra các loại ống, hộp có độ kín cao. Thiếc chủ yếu sử dụng để phủ lên bề mặt các kim loại khác (chủ

yếu là thép) để tăng khả năng chống chịu ăn mòn và giảm giá thành vật liệu.

18.4.3 Các loại ống bằng chất dẻo

Trên thị trường, các vỏ hộp bằng chất dẻo đã được sử dụng thay thế cho các ống bằng kim loại, vì có một số ưu điểm như không bị ăn mòn, nhẹ, dễ gia công, tạo hình, trơ hóa học, vật liệu trong suốt hoặc có thể nhuộm màu dễ dàng. Hiện nay công nghiệp bao bì chủ yếu sử dụng polyethylen (PE), polyvinylchloride (PVC). Tuy nhiên vật liệu nhựa cũng có một số nhược điểm như:

- Dễ bị lão hóa khi tiếp xúc với ánh sáng, nhiệt, nhựa lão hóa trở nên cứng, dòn, màu biến đổi.
- Không đảm bảo kín hoàn toàn, hương, khí... có thể khuếch tán qua thành bao bì, không khí bên ngoài có thể xâm nhập vào trong, gây nhiễm khuẩn sản phẩm. Nhược điểm này có thể cải thiện bằng cách phủ bên ngoài một lớp epoxy hoặc polyvinylidenechloride.

18.4.4 Dạng túi nhỏ

Ngày nay, để tăng tính tiện dụng, các công ty thường chứa sản phẩm trong những túi nhỏ, vừa đủ cho một lần sử dụng. Mẫu gói nhỏ được sử dụng chủ yếu bởi khách du lịch, hoặc các công ty sử dụng trong đợt khuyến mãi, dùng thử.

18.4.5 Hộp dạng ống

Nhiều sản phẩm mỹ phẩm được làm ở dạng thỏi rất tiện lợi khi sử dụng. Đó là các loại son môi, nước hoa dạng sáp, thuốc chống mùi hôi và đổ mồ hôi. Các sản phẩm loại này có thể được bọc trong những tấm kim loại, sau đó được thay thế bằng thủy tinh, chất dẻo hoặc ống kim loại với nắp đậy thích hợp để giảm bớt sự phơi khô. Dạng hộp đơn giản nhất để đựng những thỏi son môi đã được phát triển thành dạng hình trụ làm bằng chất dẻo có pha trộn với polyethylen để làm đáy hộp. Khi sử dụng, các ống chất dẻo có thể vặn được, để lộ một phần thỏi son ra ngoài và khi không cần, thỏi son được vặn trở lại vị trí cũ.

Thực ra người ta cũng dùng những hộp bằng kim loại hoặc phôi hợp giữa nhựa và kim loại để tạo nét quyến rũ riêng cho thỏi son.

18.4.6 Chai bằng chất dẻo

Các loại chai làm bằng chất dẻo có nhiều ưu điểm hơn thủy tinh, chúng vừa nhẹ, vừa chiếm ít chỗ, tránh được sự đỗ vỡ, có thể sử dụng một dây màu rất rộng và in ấn dễ dàng. Thường người ta dùng nhựa polyethylen nên chúng không có độ bền hóa học như thủy tinh, dễ làm mất nước hoặc hương thơm do khuếch tán. Với polyethylen có tỉ trọng thấp, thường được dùng sản xuất các bao bì dạng ép, các polyethylen có tỉ trọng cao làm các loại hộp cứng. Polystyrene được sản xuất các hủ đựng kem.

18.4.7 Các loại hộp bằng giấy

Hiện nay các loại bao bì bằng giấy được sử dụng phổ biến trong nhiều loại mặt hàng, tuy nhiên trong sản xuất mỹ phẩm, bao bì bằng giấy vẫn còn nhiều hạn chế, chủ yếu sử dụng các dạng bìa cứng làm các hộp đựng, hoặc dạng bìa tráng nhựa để đựng một số sản phẩm như kem xoa mặt...

18.5 KIỂM TRA BAO BÌ

Việc kiểm tra bao bì nhằm đảm bảo chất lượng của bao bì xuất xưởng, khả năng sử dụng của bao bì, đồng thời loại bỏ các bao bì không đáp ứng được yêu cầu. Việc kiểm tra bao bì được thực hiện hai lần: một lần trong quy trình sản xuất bao bì và một lần trước khi đưa vào quy trình đóng gói sản phẩm.

18.5.1 Tính thấm

Tính thấm ở đây được hiểu với nghĩa: một vật chất xuyên qua một vật chất khác qua các rãnh, các lỗ nhỏ... và thoát ra ngoài. Như vậy tính thấm của bao bì như sự di chuyển của chất đến vật cản là bao bì, khuếch tán qua và bay hơi khỏi bao bì.

a- *Nước*: Đối với mỗi sản phẩm, hàm lượng nước mất mát cho phép phải nằm trong giới hạn cho phép. Ví dụ, kem đánh răng

chứa khoảng 20% nước; dầu gội chứa khoảng 75%, lượng nước mất mát của hai sản phẩm này không được vượt quá 20% lượng nước ban đầu.

Tính thấm của bao bì phụ thuộc vào vật liệu làm bao bì. Ví dụ: giấy không tráng nhựa không có khả năng chống thấm, chất dẻo chống thấm tốt, thủy tinh chống thấm tốt nhất.

Bao bì được đo tính chống thấm hai lần. Lần đầu để kiểm tra vật liệu trước khi sản xuất bao bì, lần sau kiểm tra ở dạng bao bì thành phẩm. Số liệu thu được bằng cách đo sự hao hụt của các gói hàng bằng phương pháp cân trong khoảng thời gian nhất định ở điều kiện ổn định về nhiệt độ và độ ẩm. Sau đó xây dựng đồ thị biểu diễn lượng ẩm hao hụt so với lượng ẩm có mặt ban đầu. Từ đó người ta xác định được loại vật liệu và hình dáng bao bì thích hợp cho từng loại sản phẩm.

b- *Hương thơm*: Hương thơm là cấu tử dễ thoát của sản phẩm, đồng thời cũng khó xác định do thành phần hương rất thấp nên không thể đo bằng cách cân khối lượng như trong trường hợp nước. Trong phòng thí nghiệm có thể dùng phương pháp sắc kí để khảo sát sự thoát hương thơm, hoặc đơn giản hơn có thể sử dụng cảm quan, thông qua kinh nghiệm của người quan sát.

18.5.2 Độ bền

Vật liệu làm bao bì phải bảo vệ được sản phẩm trước các tác động của môi trường, các tác động cơ học, do vậy độ bền cơ lý vật liệu có vai trò rất quan trọng. Sức bền vật liệu bao gồm một số yếu tố như: độ bền kéo, bền ép, bền uốn, xoắn... hoặc kết hợp của các yếu tố này. Tuy nhiên, trong thực tế không thể tiến hành đo đạc chính xác tất cả các thông số có liên quan đến độ bền vật liệu, công việc này dành riêng cho những nhà sản xuất bao bì. Nhà sản xuất sản phẩm mỹ phẩm với tư cách là người sử dụng bao bì thành phẩm tiến hành một số đo lường đơn giản để có thể giải thích hay đoán được một số hiện tượng liên quan có thể xảy ra. Thông thường, người ta đo độ bền kéo, độ bền nổ, độ bền xé và độ bền va

đập, riêng đối với những bao bì bằng thủy tinh và chất dẻo cần được kiểm tra thêm khả năng rơi vỡ. Các phép đo phải được đặt trong điều kiện nhiệt độ đã chuẩn hóa vì nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn đến lý tính của bao bì.

Những kết quả này giúp đưa ra những phương án thiết kế bao bì có độ bền cao. Như đối với bao bì thủy tinh, người ta tìm cách kết cấu góc chai, làm giảm bề mặt bị va đập khi rớt và thay đổi chiều cao chai cho phù hợp.

Đối với bao bì ngoài, chủ yếu là các loại bao bì giấy, có vai trò bảo vệ bao bì trong, có yêu cầu thấp hơn về độ bền cơ học.

18.5.3 Tính tương hợp

Phương pháp đơn giản nhất để kiểm tra tính tương hợp của bao bì đối với sản phẩm là kiểm tra sự tương tác trực tiếp của chúng bằng cách ngâm vật liệu vào sản phẩm môi trường kín trong một khoảng thời gian nhất định. Các thông số vật liệu làm bao bì và sản phẩm như màu sắc, hình dạng, cấu trúc, khối lượng bao bì được quan sát và đánh giá, từ đó đưa ra kết luận về khả năng sử dụng vật liệu làm bao bì.

Ngoài phần vật liệu chính, người sản xuất cần phải kiểm tra những vật liệu liên quan như lớp lót trên nắp, nút... để xác định được ảnh hưởng đồng bộ của bao bì lên sản phẩm.

Phụ lục 1

MỘT SỐ HỢP HƯƠNG VÀ HỢP CHẤT GIỮ HƯƠNG THÔNG DỤNG

MỘT SỐ HỢP HƯƠNG THÔNG DỤNG

1- *Hoa sim 1*

Aldehyde anisic	825g
Alcol phenylethylic	10g
Acid phenylacetic	5g
Vani	40g
Benzyl acetate	10ml
Nerolin	5ml
Aldehyde cuminic	20ml
Xạ hương	10g
Cây hương	10g
Heliotropin	20g

2- *Hoa sim 2*

Aldehyde anisic	500g
Linalol	175ml
Methyl anthranilate	75g
Alcol phenylethylic	50ml
Vani	15g
Heliotropin	15g
Benzyl acetate	100ml
Acid phenylacetic	5g
Aldehyde phenylacetic	2g
Aldehyde cuminic	43ml

3- Hoa son trà 1

Aldehyde anisic	500g
Alcolphenylethylic	75g
Linalol	10ml
Benzyl acetate	35ml
Nerolin	10ml
Aldehyde cuminic	20ml
Heliotropin	15g
Benzoin	10g

4- Hoa son trà 2

Aldehyde anisic	750g
Alcolphenylethylic	65ml
Terpineol	35ml
Nerolin	40ml
Benzyl acetate	35ml
Aldehyde cuminic	50ml
Vani	10g
Linalol	10ml
Hydroxycitronellal	5ml

5- Cam hương 1

Linalyl acetate	900ml
Methyl anthranilate	95g
Aldehyde C ₁₀	5g

6- Cam hương 2

Tepinyl acetate	500ml
Linalyl acetate	400ml
Methyl anthranilate	90g
Aldehyde C ₁₈	10g

7- Nhục quế 1

Methyl salicylate	500ml
-------------------	-------

Linalol	135ml
Terpineol	25ml
Hydroxycitronellal	5ml
Alcol phenylethylic	25ml
Rhodinol	10ml
Ionon	40ml
Irone	50ml
Aldehyde cuminic	35ml
Aldehyde dodecylic C ₁₂	15ml

8- Nhục quế 2

Methyl salieylate	550ml
Alcol benzyl	200ml
Linalol	80ml
Ionon	20ml
Irone	60ml
Geraniol	12ml
Terpineol	28ml
Aldehyde cuminic	30g
Aldehyde decylic C ₁₀	8g
Aldehyde octylic C ₈	8g
Aldehyde nonylic C ₉	8g

9- Hoa kim ngân (Cheverfusille)

Aldehyde cuminic	125ml
Benzyl amyl oxyd	500ml
Alcolphenylethylic	75ml
Benzyl isoeugenol	50ml
Vani	50g
P- Cresol	50g
Terpineol	50ml
Hydroxycitronelal	10ml
Benzoin	90g

10- Nước hoa Sip

Geraniol	350ml
Linalyl acetate	200ml
Aldehyde anisic	50ml
Linalol	50ml
Methyl salicylate	25ml
Acetate benzyl	25ml
Isoeugenol	10g
Tinh dầu thông	15ml
Citral	10ml
Irone	100g
Benjoin	25g
Nhựa tolu	50g
Stirax	50g

11- Hương chanh 1

Limonen	960ml
Aldehyde C ₁₀	10g
Citral	30ml

12- Hương chanh 2

Limonen	900ml
Citral	50ml
Geraniol	5ml
Geranyl acetate	5ml
Linalyl acetate	20ml
Citronellal	5ml
Aldehyde C ₁₀	10g

13- Anh thảo 1 (Cyclamen)

Hydroxycitronellal	550ml
Terpineol	15ml
Linalol	100ml

Benzyl acetate	100ml
Ionon	5ml
Aldehyde phenylethylic	10g
Aldehyde dodecylic C ₁₂	5g
Aldehyde nonylic C ₉	5g
Alcol nonylic	10g
Aldehyde cuminic	20ml

14- Anh thảo 2

Terpineol	450ml
Hydroxycitronellal	100ml
Ionon	100ml
Linalol	150ml
Benzyl acetate	80ml
Alcol phenylethylic	50ml
Aldehyde phenylacetic	10g
Aldehyde dodecylic C ₁₂	5g
Salicylat methyl	10ml
Irone	50g

15- Dinh hương 1 (Grofle)

Isoeugenol	700ml
Alcol phenylethylic	45ml
Nerolin	100g
Benzyl acetate	50ml
Tepineol	80ml
Vani	15g
Aldehyde phenylacetic	3g
Aldehyde nonylic C ₉	7g

16- Dinh hương 2

Hydroxycitronellal	200ml
Linalol	250ml
Terpineol	100g

Nerolin	100g
Alcol phenylethylic	250g
Isoeugenol	250g
Vani	250g
Benzoin	50g

17- Phong tin tử 1

Aldehyde phenylethylic	250g
Terpineol	200ml
Vani	25g
Alcol phenylethylic	110g
Aldehyde nonilic C ₉	5g

18- Phong tin tử 2

Aldehyde phenylacetic	500g
Benzyl acetate	150ml
Nerolin	150g
Terpineol	50ml
Irone	50ml
Alcol phenylethylic	50ml
Phenylethyl acetate	25ml
Helitropin	10g
Alcol octylic C ₈	19g
Aldehyde Octylic C ₈	5g

19- Hoa lài 1 (jasmin)

Benzyl alcol	200ml
Benzyl acetate	550ml
Linalyl acetate	150ml
Linalol	100ml

20- Hoa lài 2

Benzyl acetate	290ml
Linalyl acetate	110ml

Linalol	25ml
Méthylanthranylát	1ml
Alcol benzyl	116,5ml
Indol	2,5ml

21- Hoa thủy tiên (Jonquille)

Benzyl acetate	250ml
Nerolin	50ml
Aldehyde anisic	25g
Vani	50g
Alcol phenylethylic	200ml
Phenylethyl acetate	100ml
Linalol	50ml
Phenylacetate p-cresyl	175ml
Aldehyde Octylic C ₈	3g
Aldehyde nonylic C ₉	15g
Irone	25g

22- Oải hương 1

Borneol	600ml
Geranyl acetate	150ml
Linalyl acetate	200ml
Terpinyl acetate	50ml

23- Oải hương 2

Linalyl acetate	650ml
Geranyl acetate	100ml
Borneol	225ml
Aldehyde benzoic	5g
Aldehyde decylic C ₁₀	10g
Benzyliden Acetate	10g

24- Tứ đinh hương (Lilas)

Hydroxycitronellal	250ml
--------------------	-------

Terpineol	450ml
Nerolin	50ml
Alcol phenylethylic	150ml
Linalol	60ml
Methyl anthranilate	25g
Alcol nonylic C ₉	5g
Aldehyde amylcinnamic	10g

25- Tủ dinh hương 2

Hydroxycitronellal	250ml
Tepineol	450ml
Nerolin	50ml
Alcol phenylethylic	150ml
Linalol	60ml
Methyl anthranilate	25g
Alcol nonylic C ₉	5g
Aldehyde amylcinnamic	10g

26- Hương quýt 1

Limonen	950ml
Aldehyde decyclic C ₁₀	10g
Aldehyde nonylic C ₉	2g
Linalol	4ml
Terpineol	3ml
Methyl anthranilate	40g

27- Hương quýt 2

Limonen	870ml
Citral	50ml
Linalol	15ml
Methyl anthranilate	50g
Terpineol	8ml
Aldehyde decyclic C ₁₀	10g
Aldehyde nonylic C ₉	2g

28- *Mimosa 1*

Terpineol	400ml
Linalol	250ml
Methyl acetophenol	100ml
Phenylacetate p-cresyl	50ml
Isosafrol	20ml
Aldehyde cuminic	125ml
Isoeugenol	15g
Alcol Octylic C ₈	10g
Aldehyde amylcinnamic	5ml
Aldehyde anisic	23g
Aldehyde phenylacetic	2g

29- *Mimosa 2*

Methyl acetophenol	75ml
Linalol	250ml
Limonen	100ml
Benzaldehyde	25ml
Isosafrol	150ml
Aldehyde cuminic	275ml
Isoeugenol	25g
Aldehyde anisic	60g
Aldehyde amylcinnamic	10g
Irone	30g

30- *Linh lan 1*

Terpineol	250ml
Linalol	150ml
Hydroxycitronellal	450ml
Alcol phenylethylic	50ml
Nerolin	25ml
Isosafrol	25ml
Vani	25g
Irone	25g

31- Linh lan 2

Hydroxycitronellal	310ml
Linalol	200ml
Terpineol	180ml
Alcol phenylethylic	210ml
Iron	40ml
Benzyl acetate	15ml
Nerolin	15ml
Aldehyde cuminic	15ml
Benzaldehyde	2ml
Aldehyde dodecylic C ₁₂	1,5g
Aldehyde nonilic C ₉	1g
Aldehyde decylic C ₁₀	1g
Aldehyde C ₁₆	1,5g
Alcol nonylic C ₉	5ml

32- Hoa cam 1 (neroli)

Linalol	350ml
Nerol	100ml
Alcol phenylethylic	100ml
Linalyl acetate	200ml
Geranyl acetate	50ml
Citral	30ml
Methyl anthranilate	100g
Methyl anthranilate methyl	10g
Nerolin	55ml
Ald C ₁₂ & C ₉	

33- Hoa cam 2

Linalol	275ml
Alcol phenylethylic	150ml
Linalyl acetate	200ml

Geranyl acetate	50ml
Citral	40ml
Nerol	100ml
Nerolin	60ml
Methyl anthranilate	100g
Aldehyde dodecylic C ₁₂	15g
Aldehyde nonylic C ₉	100g
Methyl anthranilate methyl	10g

34- Cẩm chướng 1 (oeillet)

Isoeugenol	650g
Eugenol	130ml
Alcol phenylethylic	100ml
Terpineol	50ml
Nerolin	25ml
Vani	25g
Benzyl acetate	10ml
Ald C ₈	5g
Alcol C ₈	5g

35- Cẩm chướng 2

Isoeugenol	760g
Eugenol	100ml
Nerolin	50ml
Vani	25g
Coumarin	15g
Benzyl acetate	30ml
Ald C ₉	5g
Alcol C ₉	5g
Musk ceton	10g

36- Hoa hồng trắng (white rose)

Rhodinol	700ml
Benzyl acetate	100ml

Linalol	25ml
Santalol	25ml
Nerolin	50ml
Alcol phenylethylic	100ml

37- Hoa hồng đỏ (red rose)

Rhodinol	750ml
Nerol	50ml
Alcol cinnamic	85g
Benzyl acetate	25ml
Linalol	5ml
Santalol	20ml
Alcol phenylethylic	60ml
Methylphenylglycidat ethyl	5g

38- Hoa hồng 1 (rose)

Rhodinol	800ml
Nerol	25ml
Linalol	35ml
Santalol	15ml
Alcol phenylethylic	105ml
Ald C ₉	
Methylphenylglycidate ethyl	5g
Citral	10ml

39- Hoa hồng 2

Rhodinol	475ml
Nerol	35ml
Alcol phenylethylic	25ml
Linalol	80ml
Citral	2ml
Ald C ₁₀	0,5ml
Ald C ₉	2g
Ald C ₈	0,5g

40- Hoa hồng 3

Geraniol	800ml
Citronellol	100ml
Linalol	20ml
Alcol phenylethylic	10ml
Citral	2,5ml
Ald C ₈	5g

41- Hoa hồng đông phương (oriental rose)

Rhodinol	800ml
Benzyl acetate	70ml
Nerol	20ml
Geraniol	80ml
Ald C ₉	10g
Aldol C ₉	10g
Methylphenylglycidate ethyl	10g

42- Sơn mai hoa 1 (seringa)

Linalol	625ml
Terpineol	250ml
Alcol phenylethylic	25ml
Nerol	20ml
Aldehyde phenylacetic	5g
Alcol amylicinnamic	10g
Vani	10g
Nerolin	40ml
Benzyl acetate	15ml

43- Sơn mai hoa 2

Terpineol	700ml
Nerol	50ml
Linalol	50ml
Aldehyde cuminic	50ml
Nerolin	100ml

Vani	15ml
Alcol phenylethylic	20ml
Alcol amylcinnamic	10g
Ald C ₉	5g

44- Xa trực thảo 1 (treble)

Salicylate amyl	650ml
Borneol	50ml
Linalol	100g
Alcol phenylethylic	60g
Benzyl acetate	30ml
Nerolin	10ml
Isoeugenol	50ml
Coumarin	50ml
Musk xạ hương thảo	20g
Aldehyde phenylacetic	10g
Ald C ₁₀	2g
Ald C ₁₁	5g
Ald C ₉	3g

45- Xa trực thảo 2

Isobutyl salicylate	300ml
Amyl salicylate	300ml
Benzyl acetate	100ml
Alcol phenylethylic	50ml
Nerolin	50ml
Isoeugenol	70ml
Vani	25g
Benzoin	50g

46- Nguyệt hương 1

Linalol	650ml
Terpineol	75ml

Hydroxycitronellal	10ml
Benzyl acetate	75ml
Isoeugenol	65g
Vani	25g
Ald C ₈	25g
Ald C ₉	3g
Alcol C ₉	10g
Benzoin	85g

47- Nguyệt hương 2

Linalol	700ml
Terpineol	50ml
Hydroxycitronellal	5ml
Benzyl acetate	50ml
Isoeugenol	60ml
Vani	25g
Musk xylene	10g
Ald C ₉	5g
Alcol C ₉	5g
Benzoin	90g

48- Hoa tím

α-Ionon	600ml
β-Ionon	150ml
Ironone	50ml
Benzyl acetate	40ml
Rhodinol	15ml
Nerol	5m
Isoeugenol	50ml
Ald anisic	35ml
Methyl salicylate	5ml
Ald C ₁₂	5g
Vani	15g

49- Hoa tim

α-Ionon	650ml
Methylionon	100ml
β-Ionon	50ml
Vani	15g
Ald C ₁₂	10g
Irone	25g
Linalol	25ml
Methyl salicylate	75ml

50- Y lan 1

Linalol	400ml
Alcol phenylethylic	200ml
Nerol	50ml
Isoeugenol	25g
Methyl p-cresol	25ml
Methyl anthranilate	18g
Benzyl acetate	200ml
Nerolin	50ml

51- Y lan 2

Alcol benzyl	150ml
Benzyl acetate	100ml
Benzyl benzoate	67ml
Isoeugenol	20g
Cresol	1g
Methyl isoeugenol	40ml
Methyl salicylate	10ml
Methyl anthranilate	0,5g

52- Hoa dào

Vani	168g
Cinnamaldehyde	0,75g
Geraniol	0,75g

Benzadehyde	4g
Amyl butyrate	16g
Amyl acetate	16g
Amyl valerate	30g
Amyl formiate	36g
Ete caproyl	38g
Nerolin	48g
Ethyl valerate	
Ald C ₁₄	

53- Táo

Amyl valerate	221g
Amyl butirate	213g
Amyl propionate	168g
Propilen glycol	71g
Cinnamyl isovalerate	44g
Dimethyl benzylcarbinyl acetate	44g
Acetaldehyde 50%	35g
Phenylethyl isobutirate	35g
Geraniol	27g
Stiralyl acetate	18g
Citronellal	18g
Rhodinol	18g
Ethyl vani	18g
Ald C ₁₈	18g
Ald C ₁₆	18g
Citral	9g
Acid butyric	5g
Anethol	5g
Geranyl acetate	5g
Benzyl fomiate	1,5g

MỘT SỐ HỢP CHẤT ĐỊNH HƯƠNG TỔNG HỢP VÀ TỰ NHIÊN

Hợp hương	Chất định hương tổng hợp	Chất định hương tự nhiên
(1)	(2)	(3)
Cẩm chướng (muguet)	Benzyl Isoeugenol Eugenol Isoeugenol Alcol cinnamic Xạ hương nhân tạo	Nhựa cây tô hợp Nhựa cây sắng ớt Nhựa cây thơm Peru Nhựa benzoin
Dành Sơn chỉ (<i>gardenia</i>)	Xạ hương nhân tạo Isoeugenol Alcol cinnamic Hydroxy citronellal	Nhựa cây tô hợp Nhựa benzoin Nhựa cây sắng ớt Nhựa thơm Peru
Nước cologne (<i>eau de cologne</i>)	Methyl naphthyl keton Este methyl anthranilat Este methyl cinnamat Xạ hương nhân tạo Coumarin	Nhựa benzoin Nhựa cây tô hợp Dầu tử ô (oil sage clary)
Dạ lan (<i>hyacinth</i>)	Paracresyl acid phenyl acetic Este phenyl acetaldehid Vanillin Xạ hương nhân tạo Alcol cinnamic Eugenol	Nhựa cây tô hợp Nhựa thơm Peru Nhựa cây sắng ớt Nhựa benzoin
Oải hương (<i>lavander</i>)	Vanillin Coumarin Xạ hương nhân tạo	Oải hương đặc Dầu Gailac Nhựa benzoin Nhựa tô hợp Nhựa bồ đề Nhựa nhũ hương
Mimosa	Coumarin Methyl naphthyl keton Vanillin Heliotropin	Nhựa benzoin Nhựa Myrrh Nhựa cây sắng ớt Nhựa thơm Peru Dầu cây hương bài Dầu tử tô

(1)	(2)	(3)
Thủy tiên (<i>narcissus</i>)	Coumarin Vanillin Xạ hương tổng hợp Phenyl acid acetic Paracresyl este	Nhựa benzoin Nhựa tô hợp Nhựa thơm Peru Nhựa cây sắng ớt Xạ hương tự nhiên
Nước hoa Trung Đông	Coumarin Vanillin Xạ hương tổng hợp Heliotropin Benzalacetone Hydroquinol Dimethyl ete	Nhựa Myrrh Nhựa nhũ hương Nhựa bồ đề Dầu đàn hương Dầu hoắc hương
Hoa tím (<i>violet</i>)	Helitropin Vanillin Xạ hương tổng hợp Methyllionone Ionone	Dầu hương lài Dầu đàn hương Dầu nhũ hương Nhựa bá hương Dầu rẽ mía gió
Lài (<i>jasmin</i>)	Hydroxy citronellal Este methyllanthranilat Indol Skatol	Dầu cây đàn hương Xạ hương tự nhiên Nhựa cây tô hợp Nhựa cây sắng ớt
Tử đinh hương (<i>lilac</i>)	Vanillin Hydroquinon dimethyl ete Coumarin Xạ hương nhân tạo Hydrocitronellal Alcol hydroxy cinnamic	Xạ hương tự nhiên Dầu cây đàn hương Dầu cây trầm hương Nhựa benzoin Nhựa đậu Tonxa
Hoa hồng (<i>Rose</i>)	Benzophenol Xạ hương tổng hợp Alcol cinnamic Alcol phenylethyl Hydroxy citronellal	Dầu đàn hương Dầu hoắc hương Dầu trầm hương Nhựa tô hợp Nhựa cây sắng ớt Nhựa thơm Peru
Đinh hương vàng (<i>wallflower</i>)	Eugenol Isoeugenol Xạ hương tổng hợp Vanillin Heliotropin Hydroquinol dimethylete	Nhựa cây tô hợp Nhựa cây sắng ớt Nhựa thơm Peru Nhựa benzoin Dầu nhũ hương

Phụ chú

1- Chất định hương tự nhiên gồm tinh dầu, nhựa...và chất định hương tổng hợp thường là các aldehyde, este, acetat, keton, lacton...

2- Chất định hương thường được sử dụng kết hợp với nhau, chứ không dùng riêng lẻ từng chất.

3- Một số chất có khả năng định hương rất tốt cho các chất khác, nhưng bản thân chúng lại không bền mùi.

4- Không có sự liên quan rõ ràng giữa nhiệt độ sôi, nhiệt độ thăng hoa và khả năng định hương của một chất.

5- Ngâm một số chất định hương:

Với các loại musk:

- 3kg musk trộn 5kg glycerin và cho thêm 100kg cồn, để ngâm trong 3 tháng. Rồi chiết.

- 3kg musk trộn 1,5kg đường và 6kg cát đã được rửa sạch và để yên trong 3 tháng. Rồi chiết.

(Ngoài đường có thể dùng bột talc, bồ tạt, ...)

Với ambro:

- Phương pháp nguội: 3kg ambro với 3kg iris và 1kg bồ tạt và 100kg cồn, để ngâm trong 12 tháng

- Phương pháp nóng: hỗn hợp cũng theo tỷ lệ trên được đun cách thủy tới gần sôi và giữ yên nhiệt độ này từ 15÷20 phút và sau đó để ngâm 6 tháng mới chiết.

Nhầm rút ngắn thời gian: 3kg ambro và 3kg dung dịch H_2O_2 3% và giữ yên ở nhiệt độ $25^{\circ}C$ trong vòng 6 tuần.

6- Tẩy mẫu các dung dịch ngâm

Dung dịch ngâm thường có các màu khác nhau, ví dụ: màu xanh do chlorophyl, màu nâu do tanin,... Để đảm bảo dung dịch không bị ảnh hưởng các màu sắc đó thường người ta tẩy màu bằng than hoạt tính với tỷ lệ 100kg dung dịch ngâm cần 1÷2,5kg than hoạt tính.

BẢNG TÓM TẮT TÊN THƯƠNG PHẨM CỦA TINH DẦU

STT	Tên thương phẩm (2)	Tên Việt Nam (3)	Bộ phận khai thác (4)	Tên khoa học cây cung cấp tinh dầu (5)
1	Agar wood oil	Tđ trầm hương	Dụ phẩm chế biến trầm	<i>Aquilaria malaccensis</i> Lamk (Syn. <i>Aquilaria agallocha</i> Roxb.) (Thymelaeaceae)
2	Ajowan oil	Tđ các vị Ấn Độ	Quả	<i>Trachyspermum ammi</i> (L.) Sprague (Syn. <i>Carumajowan</i> Benth. et hook.), (Apiaceae)
3	Ambrette seed oil	Tđ vòng vang, Tđ hạt xạ	Hạt	<i>Abelmoschus moschatus</i> Madedik. (Syn. <i>Hibiscus moschatus</i> L.), (Malvaceae)
4	Amyris oil	Tđ bạch đàn hương Antillas	Gỗ	<i>Amyris balsamifera</i> L. (Rutaceae)
5	Angelica root oil	Tđ bạch chỉ châu Âu	Rễ	<i>Angelina archangelina</i> L. (Syn. <i>Angenlica officinalis</i> Hoffm.) (Malvaceae)
6	Anise oil	Tđ dương hồi hương	Quả	<i>Pimpinella anisum</i> L. (Apiaceae)
7	Armoise oil	Tđ ngải trắng	Phần trên mặt đất	<i>Artemisia herba-alba</i> Asso (Asteraceae)
8	Basil oil	Tđ húng quế	Cành + lá	<i>Ocimum basilicum</i> L. (Lamiaceae)
9	Bay oil	Tđ pimenta, Tđ bay	Lá	<i>Pimenta racemosa</i> (Mill.) J.W.Moore (Syn. <i>Myrtus acris</i> Swartz, <i>Pimenta Acris</i> (Swartz) kostei), (Myrtaceae)
10	Bergamot oil	Tđ chanh thơm	Vỏ quả	<i>Citrus bergamia</i> Rissō&Poiteau (Syn. <i>Citrus aurantiacum</i> L. var <i>bergamia</i> (Rissō&Poiteau) Wright& Arnott, <i>Citrus aurantiacum</i> L. subsp. <i>Bergamia</i> (Rissō&Poiteau)Engler), (Rutaceae)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
11	Blumea balsamifera oil	Tđ đại bi	Lá	<i>Blumea balsamifera</i> (L.) DC. (Asteraceae)
12	Bois de rose oil	Tđ gỗ hồng sắc	Gỗ	<i>Ocotea caudate</i> Mez. (Lauraceae)
13	Buchu leaf oil	Tđ barosma	Lá	<i>Barosma betulina</i> Bart. (Rutaceae)
14	Cajeput oil	Tđ tràm	Lá	<i>Melaleuca cajuputi</i> Powell. (Syn. <i>Melaleuca leucadendron</i> L.) (Myrtaceae)
15	Camphor oil	Tđ long não	Gỗ + lá	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) Nees&Ebem. (Lauraceae)
16	Caraway oil	Tđ các vị	Quả	<i>Carum carvi</i> L. (Apiaceae)
17	Cardamom oil	Tđ bạch đậu khấu	Quả	<i>Elettaria cardamomum</i> Maton (Zingiberaceae)
18	Carqueja oil	Tđ bacarit	Phân trên mặt đất	<i>Baccharis genistelloids</i> Pers. (Asteraceae)
19	Carrot seed oil	Tđ hạt cà rốt	Quả	<i>Daucus carota</i> L. (Apiaceae)
20	Cassia oil	Tđ que Trung Quốc, Tđ que Việt Nam	Vỏ Thân, lá, cành	<i>Cinnamomum cassia</i> J.S.Presl. (Lauraceae)
21	Cassie Flower absolute oil	Tđ hoa keo thơm	Hoa	<i>Acacia farnesiana</i> (L.) Wild. (Syn. <i>Mimosa farnesia</i> L., <i>Vachellia farnesiana</i> (L.) Wright&Arnott, <i>Acacia farnesiana</i> Isely, <i>Acacia dealbata</i> L.K.). (Mimosaceae)
22	Cedarleaf oil	Tđ lá trắc bách tây	Lá, cành	<i>Thuja occidentalis</i> L. (Cupressaceae)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
23	Cedarwood oil:- Hymalaya Cedarwood oil- American Cedarwood oil- Chinese Cedarwood oil	Tđ gỗ thông tuyết Tđ gỗ Tùng Tđ gỗ hoàng đàn	Gỗ	<i>Cedrus deodara</i> (Roxb.) Loud. (<i>Pinaceae</i>) <i>Juniperus virginianana</i> L. (<i>Cupressaceae</i>) <i>Cupressus funebris</i> Gord. (Syn. <i>Chamaecyparis</i> <i>funebris</i> (Endl.) Franco), (<i>Cupressaceae</i>)
24	Celery seed oil	Tđ hạt cần tây	Quả	<i>Apium graveolens</i> L. (<i>Apiaceae</i>)
25	Chamomile oil	Tđ dương cam cúc	Hoa	<i>Matricaria chamomilla</i> L. (<i>Asteraceae</i>)
26	Chamaca oil	Tđ ngọc lan ngà	Hoa	<i>Michelia champaca</i> L. (<i>Magnoliaceae</i>)
27	Chenopode oil	Tđ giun	Phân trên mặt đất	<i>Chenopodium ambrosioides</i> L. var. <i>anthelminticum</i> Gray. (<i>Chenopodiaceae</i>)
28	Cinnamon oil	Tđ quế Sri Lanka Cinnamon leaf oil Cinnamon bark oil	Lá, vỏ thân	<i>Cinnamomum verum</i> Presl (Syn. <i>Cinnamomum zeylanicum</i> Breyne.), (<i>Lauraceae</i>)
29	Citronella oil	Tđ sả java	Lá	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt (<i>Poaceae</i>)
30	Clove oil	Tđ đinh hương	Lá, cuống hoa, nụ hoa	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merrill& Perry (Syn. <i>Eugenia carryophyllata</i> Thunb.), (<i>Myrtaceae</i>)
31	Coriander oil	Tđ mùi	Quả	<i>Criandrum sativum</i> L. (<i>Apiaceae</i>)
32	Costus oil	Tđ mộc hương Bắc	Rễ	<i>Saussurea lappa</i> Clarke (<i>Asteraceae</i>)
33	Cubebs oil	Tđ hổ tiêu Indonesia	Quả	<i>Piper cubeba</i> L. (Syn. <i>Piper officinalis</i> Raf.), (<i>Piperaceae</i>)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
34 Cumin oil	Tđ thia là Ai Cập	Quả	<i>Cuminum cyminum</i> L. (Apiaceae)	
35 Cyperus oil	Tđ hương phụ Án Độ	Thân rễ	<i>Cyperus scariosus</i> R.Br. (Cyperaceae)	
36 Cypress oil	Tđ bách	Lá cành	<i>Cupressus sempervirens</i> L. (Cupressaceae)	
37 Davana oil	Tđ ngải Án Độ	Phần trên mặt đất	<i>Artemisia pallens</i> Wall.ex DC.(Asteraceae)	
38 Dill oil	Tđ thài là	Quả	<i>Anethum graveolens</i> L.(Apiaceae)	
39 Eucalyptus oil	Tđ bạch đàn hương Antillas	Lá	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill. và các loài <i>Eucalyptus</i> khác (Myrtaceae)	
40 Eucalyptus citriodora oil, Lemon-scented gum oil	Tđ bạch đàn chanh	Lá	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook. (Syn. <i>Corymbia citriodora</i> (Hook.) K.D Hill & L.A.S. Jonson), (Myrtaceae)	
41 Fennel oil	Tđ tiêu hồi	Quả	<i>Foeniculum vulgare</i> Miller (Apiaceae)	
42 Galanga oil	Tđ riềng	Thân rễ	<i>Alpinia galanga</i> (L.) Willd. <i>Alpinia officinarum</i> Hance (Zingiberaceae)	
43 Genet absolute oil	Tđ đậu móng điếu	Hoa	<i>Spartium junceum</i> L. (Fabaceae)	
44 Geranium oil	Tđ mò hạc	Lá	<i>Pelargonium graveolens</i> L.'Her.ex Ait. (Geraniaceae)	
45 Ginger oil	Tđ gừng	Thân rễ	<i>Zingiber officinale</i> Posc. (Zingiberaceae)	
46 Gingergrass oil	Tđ sả gừng	Phần trên mặt đất	<i>Cymbopogon mattnii</i> Stapf.var. <i>safia</i> ,(Poaceae)	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
47	Grapefruit oil	Tđ buồm lai	Vỏ quả	<i>Citrus paradisi</i> Mart. (Syn. <i>Citrus decumana</i> var. <i>racemosa</i> Roem.). (Rutaceae)
48	Hops oil	Tđ hoa bia, Tđ huông	Hoa cái, long tiết	<i>Humulus lupulus</i> L. (Cannabaceae)
49	Hyssop oil	Tđ bài hương	Phản trên mặt đất	<i>Hyssopus officinalis</i> L. (Lamiaceae)
50	Hyacinth oil	Tđ hyacin	Hoa	<i>Hyacinthus orientalis</i> L. (Amaryllidaceae)
51	Jasmine oil	Tđ nhài	Hoa	<i>Jasminum grandiflorum</i> L., <i>Jasminum sambac</i> Ait. (Oleaceae)
52	Juniper oil	Tđ bách xù	Quả	<i>Juniperus communis</i> L. (Cupressaceae)
53	Laurel leaf oil	Tđ lá cây thăng	Lá	<i>Laureus nobilis</i> L. (Lauraceae)
54	Lavender oil	Tđ lá vắng	Cành có hoa	<i>Lavandula angustifolia</i> Mill. (Syn. <i>Lavandula officinalis</i> Chaix, L.vera DC), (Lamiaceae)
55	Lavandin oil	Tđ lá vắng lai	Cành có hoa	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric.ex loisel (Syn.L. <i>hybrida</i> Revr.)
56	Spike Lavender oil	Tđ lá vắng Aspic	Cành có hoa	<i>Lavandula latifolia</i> Mill.
57	Lemon oil	Tđ chanh	Vỏ quả	<i>Citrus limon</i> (L.) Burm.f. (Syn. <i>Citrus medica</i> L. subsp. <i>Limonum</i> (Risso) Hook.f.), (Rutaceae)
58	Lemongrass oil	Tđ sả		
59	East India Lemongrass oil	Tđ sả địu	Lá	<i>Cymbopogon flexuosus</i> (Steud.) Wats. (Poaceae)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
60 West India Lemongrass oil	Td sả chanh	Lá		<i>Cymbopogon citratus</i> (DC.) Stapf. (Poaceae)
61 Jammu Lemongrass oil	Td sả tía, sả jammu	Lá		<i>Cymbopogon pendulus</i> (Nees ex Steud.) Wats. (Poaceae)
62 Lime oil	Td chanh ta, chanh chua	Vỏ quả		<i>Citrus limonia</i> Osbeck., (Syn. <i>C. media</i> L. var. <i>acida</i> Brandis, <i>C. aurantiifolia</i> (Christm& Panzerr) Swingle). (Rutaceae)
63 Linaloe oil	Td linaloe	Gỗ, quả		<i>Bursera delpechiana</i> Poisson ex Engl. (Syn. <i>Bursera aloxyylon</i> Engl.), (Burseraceae)
64 Litsea cubeba oil	Td màng tang	Quả		<i>Litsea cubeba</i> (Lour.) Pers. (lauraceae)
65 Lovage oil	Td cần núi	Rễ		<i>Levisticum officinale</i> Koch (Apiaceae)
66 Mandarin oil	Td quýt	Vỏ quả		<i>Citrus reticulata</i> blanco, <i>Citrus nobilis</i> Lour., <i>Citrus unshiu</i> Marc., <i>Citrus deliciosa</i> Tenor (Rutaceae)
67 Majororam oil	Td kinh giới ô		Phân trên mặt đất	<i>Majorana hortensis</i> Mnch. (Syn. <i>Origanum majorana</i> L.) (Lamiaceae)
68 Melissa oil	Td hương phong	Cành, lá		<i>Melissa officianalis</i> L. (Lamiaceae)
69 Mint oil	Các loại Td bạc hà		Phân trên mặt đất	<i>Mentha</i> sp. (Lamiaceae)
70 Peppermint oil	Td bạc hà Au		Phân trên mặt đất	<i>Mentha piperita</i> L.
71 Corman mint oil	Td bạc hà Á		Phân trên mặt đất	<i>Mentha arvensis</i> L.
72 Native spearmint oil	Td bạc hà bông		Phân trên mặt đất	<i>Mentha spicata</i> L.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
73	Scotch Soearmint oil	Tđ bạc hà bông	Phân trên mặt đất	<i>Mentha cardica Gerard ex Baker</i>
74	Bergamot mint oil	Tđ bạc hà chanh	Phân trên mặt đất	<i>Mentha citrata Ehrl.</i>
75	Pennyroyal oil	Tđ bạc hà cám	Phân trên mặt đất	<i>Mentha pulegium L.</i>
76	Mustard oil	Tđ mù tạt	Hạt	<i>Brassica nigra Koch (Brassicaceae)</i>
77	Myrtle oil	Tđ mia	Lá	<i>Mystus communis L. (Myrtaceae)</i>
78	Narcissus oil	Tđ thủy tiên	Hoa	<i>Narcissus jonquilla L., Narcissus tazetta L.,</i> <i>Narcissus poeticus L. (Amaryllidaceae)</i>
79	Neroli oil	Tđ hoa cam đắng	Hoa	<i>Citrus aurantium L.ssp.amara L.</i> , (Syn. <i>Citrus bigaradia Rissso.</i> (Rutaceae))
80	Niaouli	Tđ tràm hoa xanh	Lá	<i>Melaleuca quinquenervia (Cav.) S.T.Blake,</i> (<i>Syn. Melaleuca viridiflora Gaertn.</i>), (<i>Myrtaceae</i>)
81	Nutmeg oil	Tđ nhục đậu khấu	Hạt, áo hạt	<i>Myristica fragrans Houtt. (Myristicaceae)</i>
82	Ocimum gratissimum oil	Tđ hương nhu trắng	Cành+ lá	<i>Ocimum gratissimum L. (Lamiaceae)</i>
83	Olibanum oil	Tđ oliban	Nhựa	<i>Boswellia carterii Birdw. (Burseaceae)</i>
84	Orange oil	Tđ cam chanh	Vỏ quả	<i>Citrus sinensis (L.) Osbeck, (Syn. <i>Citrus aurantium L. var. dulcis</i>), (Rutaceae)</i>
85	Oregano oil	Tđ húng tây	Phân trên mặt đất	<i>Thymus capitatus Hoffmgg. Et LK.</i> (<i>Satureja capillata L.</i>), (<i>Lamiaceae</i>)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
86	Origanum oil	Tđ kinh giới ở mộc hoang	Phân trên mặt đất	<i>Origanum vulgare</i> L., <i>Origanum majoranoides</i> Wild, <i>Origanum muru</i> L. (Lamiaceae).
87	Orris oil	Tđ iris	Thân rễ	<i>Iris germanica</i> L., <i>Iris pallida</i> Lam, <i>Iris florentina</i> L. (Iridaceae)
88	Palmarosa oil	Tđ xà hoa hồng	Phân trên mặt đất	<i>Cymbopogon mattnii</i> (Roxb.) Wats.var. <i>Motia</i> (Poaceae)
89	Parsley oil	Tđ mùi tây	Quả	<i>Petroselinum crispum</i> (Miller) Nyman ex A.W.Hill (Syn. <i>P. vulgare</i> J.Hill, <i>P. Horlense</i> Hoffm., <i>P. sativum</i> .) (Apiaceae)
90	Patchouli oil	Tđ hoắc hương	Cành mang lá	<i>Pogostemon cablin</i> Benth. (Lamiaceae)
91	Permou oil	Tđ pơmu	Gỗ	<i>Fokienia hodginsii</i> (Dunn) Henry et Thom (Cupressaceae)
92	Pepper oil	Tđ hổ tiêu	Quả	<i>Piper nigrum</i> L. (Piperaceae)
93	Petigrain oil	Tđ lá cam đắng	Lá	<i>Citrus aurantium</i> L.ssp. <i>amara</i> L. (Syn. <i>Citrus bigaradia</i> Risso), (Rutaceae).
94	Pimento oil	Tđ hổ tiêu jamaica	Quả, lá	<i>Pimenta dioica</i> (L.) Merrill (Myrtaceae)
95	Rose oil	Tđ hoa hồng	Hoa	<i>Rosa damascena</i> Mill., <i>Rosa gallica</i> L., <i>Rosa centifolia</i> L. (Rosaceae)
96	Rosemary oil	Tđ rosemarin	Cành mang lá	<i>Rosmarinus officinalis</i> L. (Syn. <i>Rosmarinus angustifolius</i> Mill., <i>Savia rosarius</i> Schleiden), (Lamiaceae)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
97 Rue oil	Tđ cứu lý hương	Phân trên mặt đất	<i>Ruta graveolens</i> L. (Rutaceae)	
98 Sage oil	Tđ salvia	Lá	<i>Salvia officinalis</i> L. (Lamiaceae)	
99 Sandal wood oil	Tđ bạch đàn hương	Gỗ	<i>Santalum album</i> L. (Santalaceae)	
100 Santolina oil	Tđ cúc hắc	Phân trên mặt đất	<i>Santolina chamaecyparissus</i> L. (Asteraceae)	
101 Sassafras oil	Tđ xá xị	Gỗ gốc		
102 Chinese Sassafras oil	Tđ xá xị Trung Quốc	Gỗ gốc	<i>Cinnamomum Parrecterum</i> (Roxb.) Kosterm. (Syn. <i>Cinnamomum parthenoxylon</i> (Jack.) Meissn., <i>Cinnamomum glaucliferum</i> C.Nees, <i>Cinnamomum simonii</i> Lecomte), (Lauraceae)	
103 Brazilian Sassafras oil	Tđ xá xị Braxin	Gỗ gốc	<i>Ocotea odorifera</i> (Vell.) Rohw. (Lauraceae)	
104 Savory oil	Tđ cỏ đậu	Phân trên mặt đất	<i>Satureja hortensis</i> L., <i>Satureja montana</i> L. (Lamiaceae)	
105 Skimmia oil	Tđ skimmia	Lá	<i>Skimmia laureola</i> Sib.& Walp. (Rutaceae)	
106 Star Anise oil	Tđ hồi	Quả	<i>Illicium verum</i> Hook.f. (Illiciaceae)	
107 Tarragon oil	Tđ ngài thơm	Phân trên mặt đất	<i>Artemisia dracunculus</i> L. (Asteraceae)	
108 Tea tree oil	Tđ tràm trà	Lá	<i>Maelaleuca alternifolia</i> (Maiden&Betche)	
109 Thyme oil	Tđ Thym	Phân trên mặt đất	<i>Cheel</i> (Myrtaceae)	
			<i>Thymus vulgaris</i> L. (Lamiaceae)	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
110	Turmeric oil	Tđ nghệ	Thân rễ	<i>Circuma longa</i> L. (Zingiberaceae)
111	Turpentine oil	Tđ thông	Nhựa	<i>Pinus</i> sp. (Pinaceae)
112	Vanilla oil	Tđ vani	Quả	<i>Vanilla planifolia</i> H.C.Andrews (Orchidaceae)
113	Vetiver oil	Tđ hương lau	Rễ	<i>Vetivera zizanioides</i> (L.) nash (poaceae)
114	Wintergreen oil	Tđ chàu thụ	Lá	<i>Gaultheria procumbens</i> L., <i>G.leucocarpa</i> Blume, <i>G.Punctata</i> Blume (Syn. <i>G.fragrantissima</i> Wall.), (Ericaceae)
115	Wormwood oil	Tđ ngải đắng		<i>Artemisia absinthium</i> L. (Asteraceae)
116	Ylang-Ylang, Cananga oil	Tđ ngọc lan tây	Hoa	<i>Cananga odorata</i> Hook.et Thom. (Annoaceae)

Phụ lục 2

PHƯƠNG PHÁP THỬ TINH DẦU (THEO TCVN 189-66 NHÓM M)

Tiêu chuẩn này quy định cách lấy mẫu, phương pháp xác định các chỉ tiêu cảm quan và các chỉ tiêu lý-hóa của tinh dầu.

Việc áp dụng các phương pháp thử ghi trong tiêu chuẩn này phải được quy định trong các tiêu chuẩn hay các văn bản về yêu cầu kỹ thuật đối với văn bản.

LẤY MẪU

1- Mẫu tinh dầu được lấy để xác định chất lượng của sản phẩm bằng cách thử cảm quan và phân tích trong phòng thí nghiệm.

2- Chất lượng của tinh dầu được nhận định theo từng lô hàng đồng nhất trên cơ sở lấy mẫu trung bình ở lô hàng đó.

3- Lô hàng đồng nhất là lô hàng bao gồm những sản phẩm cùng tên gọi, sản xuất ở cùng một thiết bị lăng, đựng trong bao bì cùng kích thước và cùng kiểu.

4- Mẫu trung bình là mẫu bao gồm những sản phẩm lấy bằng phương pháp quy định trong tiêu chuẩn này ở toàn bộ các đơn vị bao gói đã được kiểm tra.

5- Trước khi lấy mẫu trung bình phải xác định tính đồng nhất của lô hàng, đối chiếu với các giấy tờ kèm theo và kiểm tra đầy đủ tình trạng bao bì của lô hàng đó.

6- Khi kiểm tra bao bì phải phải chú ý đến những thiếu sót (không gắn kín, có vết bẩn, ký hiệu, nhãn hiệu không có, không rõ rệt hay ghi không đúng quy định...). Mẫu chỉ lấy ở những sản phẩm đựng trong bao bì hợp quy cách.

7- Dụng cụ lấy mẫu gồm: đũa khuấy, bơm hút, ống hút, ống xi-phông, chậu, cốc, cốc thủy tinh, cái quết, lọ thủy tinh có nút bần hay nút thủy tinh bọc giấy nhựa ngoài buộc chỉ bền.

8- Lượng mẫu. Ở mỗi lô đồng nhất số lượng thùng hay hòm (trong có đựng chai) lấy để mở ra phải theo đúng như bảng sau:

Số lượng đơn vị bao gói	Số lượng thùng lấy để mở ra	Số lượng hòm lấy để mở ra
Dưới 10 đơn vị	20% (không ít hơn 2 đơn vị)	20% (không ít hơn 2 đơn vị)
11-50 đơn vị, phần tăng thêm.	15%	10%
50-100 đơn vị, phần tăng thêm.	10%	8%
Trên 100 đơn vị, phần tăng thêm	5%	5%

Ở mỗi thùng lấy ra chừng 100g tinh dầu. Đối với hòm thì tùy theo số lượng mà lấy ra một số chai nhưng không ít hơn một chai ở mỗi hòm : ở mỗi chai lấy ra chừng 50g tinh dầu.

Tất cả các mẫu bằng nhau lấy ở các thùng (hay ở các chai) đem trộn với nhau thì được mẫu trung bình.

9- Cách lấy mẫu như sau: Sau khi mở thùng (hoặc chai) trước tiên phải kiểm tra xem có tạp chất không rồi khuấy đều rồi dùng ống hút để lấy mẫu. Tất cả mẫu lấy đều cho vào một cốc thủy tinh khô và sạch. Dùng đũa thủy tinh khuấy đều tinh dầu trong cốc. Sau đó chia tinh dầu ra hai phần bằng nhau và đổ vào hai lọ thủy tinh màu, khô ráo, sạch sẽ rồi nút kín. Bọc nút bằng giấy nhựa rồi buộc bằng chỉ bền và niêm phong.

Chú thích: Nếu tinh dầu bị đông đặc phải làm loãng rồi theo cách thức trộn mà lấy mẫu.

10- Trên mỗi lọ đựng mẫu tinh dầu có dán nhãn ghi:

- Tên bộ, Tổng cục hay cơ quan mà cơ sở sản xuất trực thuộc
- Tên cơ sở sản xuất
- Tên sản phẩm

- Ngày sản xuất
- Khối lượng lô hàng
- Ngày và nơi lấy mẫu
- Tên họ người lấy mẫu
- Ký hiệu và số hiệu tiêu chuẩn của sản phẩm.

11- Một lọ được đưa đến phòng thí nghiệm để phân tích sản phẩm, một lọ được giữ lại để phòng khi cần phân tích lại. Lọ để lại do cơ quan lấy mẫu giữ.

12- Nếu kết quả phân tích không được thỏa đáng (có nghi vấn...) thì tiến hành kiểm nghiệm lại. Nếu không có sự thống nhất ý kiến giữa bên sản xuất và bên nhận hàng về chất lượng của sản phẩm thì cần phải phân tích trọng tài.

13- Cơ quan được chọn làm trọng tài phải được sự đồng ý của các bên hữu quan. Cách lấy mẫu để phân tích trọng tài cũng theo như trình tự trên.

Kết luận của cơ quan trọng tài là kết quả cuối cùng.

XÁC ĐỊNH CHỈ TIÊU CẢM QUAN

14- Xác định dạng bên ngoài và màu sắc: Xác định dạng bên ngoài và màu sắc của tinh dầu bằng cách quan sát một mẫu dầu có thể tích là $20ml$ đựng trong ống nghiệm bằng thủy tinh không màu đường kính từ $20\div25mm$. Chú ý nhận xét tinh dầu trong hay đục.

15- Xác định vị. Xác định vị của tinh dầu bằng cách trộn một giọt dầu với $1g$ đường kính rồi nếm.

16- Xác định mùi. Xác định mùi của tinh dầu bằng cách nhỏ vài giọt tinh dầu lên một mảnh giấy thấm rồi ngửi cứ 15 phút một lần trong khoảng 1 giờ.

XÁC ĐỊNH CHỈ TIÊU LÝ- HÓA

Đối với những thuốc thử và vật liệu dùng để xác định các chỉ tiêu lý - hóa của tinh dầu loại "tinh khiết loại I" ứng với loại "x.4."

của Liên Xô và loại “p.a” (*purity analys*) của các nước khác, loại “tinh khiết loại II” ứng với loại “4.a” của Liên Xô và loại “c.p” (*chemiacl purity*) của các nước khác.

Nếu không có các quy định cụ thể thì có thể dùng thuốc thử và vật liệu loại nào cũng được.

17- Xác định tỷ trọng. Tỷ trọng của tinh dầu là tỷ số của khối lượng tinh dầu ở 25°C với khối lượng của cùng một thể tích nước cất cũng ở nhiệt độ 25°C.

Dụng cụ vật liệu và thuốc thử cần dùng

- Bình tỷ trọng có ngấn chuẩn dung tích 25ml hoặc 50ml
- Nhiệt kế chia tới 0,2°C
- Cân phân tích chính xác đến 0,001g
- Phễu có cuống nhỏ hoặc ống tiêm kéo thành phễu (ống tiêm loại 20ml đem đốt trên loại đèn cồn hoặc đèn hơi rồi kéo thành một phễu có cuống nhỏ khớp với cổ của bình tỷ trọng)
- Tú sấy hoặc hòn có bầu cao su
- Giấy lọc hay giấy thấm cắt thành dải nhỏ có thể luồn vào cổ của bình tỷ trọng
- Môi trường ổn nhiệt có thể giữ nước ở nhiệt độ 25°C
- Nước cất mới
- Hỗn hợp sunfocromic
- Axeton hay cồn và ete.

Cách xác định

Lấy lọ đo tỷ trọng có ngấn chuẩn dung tích 25ml hoặc 50ml đem rửa sạch bằng hỗn hợp sulfocromic, tráng kỹ bằng nước cất rồi tráng lại bằng axeton hay bằng cồn và ete. Lau khô bên ngoài rồi sấy khô bên trong ở nhiệt độ 40°C hay dùng bơm có bầu cao su bơm không khí vào trong lọ để làm bay hơi hết axeton và ete.

Đặt lọ và nút đã khô, ngược lên dĩa cân bên phải của một cân phân tích cùng với một số* quả cân có khối lượng G đủ để cân bằng một bì cỗ định đã đặt ở dĩa cân bên trái. G xác định chính xác đến 0,001g.

Lấy lọ ra, rót nước cất vào cho đầy quá ngán chuẩn một chút, chú ý đừng để cho bọt khí bám vào thành lọ. Đặt lọ vào môi trường ổn nhiệt ở 25°C cho ngập đến cổ lọ. Để trong khoảng 20÷30 phút cho nhiệt độ của nước đạt đến 25°C rồi lấy giấy lọc hay giấy thấm đã cắt thành dải nhỏ thấm đỡ nước thừa để mực nước trong lọ vừa đúng đến ngán chuẩn. Lau khô cổ lọ kể cả phần phía trên ngán chuẩn rồi đây nút kín rồi lấy lọ ra khỏi môi trường điều nhiệt. Lau khô bên ngoài lọ và để yên lọ trong khoảng 15÷20 phút cho nhiệt độ trở lại bình thường.

Sau đó đặt lọ lên đĩa cân bên phải cùng với một số lượng quả cân có khối lượng G_1 đủ để cân bằng với bì cố định đã đặt ở đĩa cân bên trái. G_1 xác định với độ chính xác như đối với G ở trên.

Lại lấy lọ ra đổ hết nước đi, vẩy cho khô, tráng lại bằng axeton hay bằng cồn và ete rồi làm cho khô như đã chỉ dẫn ở trên. Qua phễu có cuống nhỏ (hoặc ống tiêm kéo thành phễu) đổ tinh dầu vào lọ cho đầy quá ngán chuẩn một chút, chú ý đừng để tinh dầu dây vào phần cổ lọ ở trên ngán chuẩn và đừng để có bọt khí bám vào thành lọ. Đặt lọ vào môi trường điều nhiệt ở 25°C trong 20÷30 phút, điều chỉnh mức tinh dầu cho đến đúng ngán chuẩn, lấy ra lau khô, đem cân, tất cả đều làm như chỉ dẫn ở trên. Khối lượng các quả cân dùng làm lần này G_2 cũng với độ chính xác như trên.

Tính kết quả

Tỷ trọng (d) tính bằng công thức:

$$d = \frac{G - G_2}{G - G_1}$$

trong đó:

G - khối lượng của các quả cân ứng với khi cân lọ không, tính bằng (g)

G_1 - khối lượng các quả cân ứng với khi cân lọ có đựng nước, tính bằng (g)

G_2 - khối lượng các quả cân ứng với khi cân lọ có đựng tinh dầu, tính bằng (g)

Sai lệch giữa hai lần xác định liên tiếp không được quá 0,001. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của kết quả hai lần xác định liên tiếp. Tính chính xác đến 0,0001.

Chú thích: Nếu không thể xác định tỷ trọng của tinh dầu ở nhiệt độ 25°C thì xác định tỷ trọng ở nhiệt độ ghi trong bảng tiêu chuẩn về tinh dầu đó.

18- Xác định chỉ số khúc xạ

Chỉ số khúc xạ xác định ở 25°C theo phương pháp đo góc giới hạn bằng khúc xạ kế kiểu Abbe có đèn natri hay các bộ phận bổ chính triệt tiêu hiện tượng tán sắc.

Dụng cụ, vật liệu và thuốc thử cần dùng

- Khúc xạ kế kiểu Abbe
- Bông hút nước hay vải mềm
- Ete hoặc aceton
- Nước cất.

Cách xác định

Điều chỉnh máy: Cho một dòng nước có nhiệt độ thích hợp chảy qua bộ lăng kính để nhiệt kế của máy chỉ nhiệt độ ổn định là 25°C. Mở hộp lăng kính, lấy bông hút nước hay vải mềm tẩm ete hoặc axeton lau sạch mặt lăng kính. Nhỏ hai đến ba giọt nước cất lên mặt lăng kính mờ bên dưới, nhanh tay và nhẹ nhàng nâng lăng kính này lên áp vào lăng kính bên trên rồi khóa lại. Khi nhiệt kế chỉ đúng 25°C vặn núm xoay bộ lăng kính và vành chia độ cho đến khi số 1.3325 của vành chia độ trùng với vật chuẩn. Nhìn vào thị kính, nếu không có đèn natri mà dùng ánh sáng thường thì sẽ có hiện tượng tán sắc, khi đó vặn núm xoay bộ phận bổ chính nhằm triệt tiêu hiện tượng đó để thấy rõ ranh giới giữa hai miền sáng và tối của thị trường. Rồi xoay thị kính để nhìn thấy thật sắc nét vạch chuẩn chữ thập giữa thị trường. Nếu ranh giới giữa hai miền sáng và tối của thị trường cắt đúng giao điểm

của vạch chữ thập thì là máy tốt. Nếu cắt chưa đúng dùng chìa khóa riêng kèm theo máy cắm vào trụ vuông nhỏ ở sườn ống ngắm và vặn từ từ đưa ranh giới hai miền sáng và tối cắt đúng giao điểm của vạch chữ thập. Rút chìa khóa cắt đi. Như thế là máy đã điều chỉnh xong.

Đo chỉ số khúc xạ: Mở hộp lăng kính, lấy bông hút nước (hay vải mềm) lau khô mặt lăng kính rồi lại lấy bông hút nước tẩm ete hoặc axeton lau lại một lần nữa. Rót 2-3 giọt tinh dầu lên mặt lăng kính mờ bên dưới rồi áp lăng kính này vào lăng kính bên trên như đã chỉ dẫn. Khi nhiệt kế chỉ đúng 25°C nhìn vào thị kính, sửa hiện tượng tán sắc nếu có rồi từ từ vặn núm xoay bộ lăng kính để đưa ranh giới giữa hai miền sáng và tối cắt đúng giao điểm của vạch chữ thập. Nhìn sang vành chia độ và đọc chỉ số khúc xạ ở ngang vạch chuẩn. Xác định lại vị trí của ranh giới sáng và tối và đọc chỉ số ba lần. Lấy trị số trung bình làm kết quả.

Sai số cho phép của kết quả là 0,0002.

19- Xác định góc quay cực

Góc quay cực được xác định ở nhiệt độ phòng.

Dụng cụ, vật liệu cần dùng

- Phân cực kẽ bán ảnh có đèn natri hay có kính lọc màu vàng da cam chỉ cho tia sáng D đi qua cùng với ống dài 100mm để đựng tinh dầu

Nước cắt.

Cách xác định

Điều chỉnh máy: Đổ nước cắt vào đầy ống của phân cực kẽ, chú ý tránh có bọt khí bên trong. Vặn chặt nắp đầy ống. Đặt ống vào máng của phân cực kẽ đã bật đèn sáng. Nhìn vào thị kính, lúc đó sẽ thấy thị trường chia thành những miền sáng không đều nhau. Xoay thị kính cho vừa mắt để nhìn ranh giới giữa các miền cho thật sắc nét. Xoay dĩa chia độ (tức là xoay kính phân tích) cho những miền

của thị trường sáng đều nhau. Xem vạch chuẩn trên vành chia độ để xác định sai lệch của điểm 0° so với điểm 0 của du xích.

Đo góc quay cực: Lấy ống trong máy ra, tháo nước đi và lau ống cho thật khô. Đổ tinh dầu vào đầy ống và tiếp tục làm như khi điều chỉnh máy. Sau khi đã chia dĩa chia độ cho những miền của thị trường sáng đều nhau xem vạch chuẩn trên vành chia độ và đọc kết quả. Hiệu chỉnh với độ sai lệch của điểm 0° so với điểm 0 của du xích (kết quả khi điều chỉnh máy) để được trị đúng của góc quay cực.

Chú thích: Khi quay dĩa chia độ sẽ có hai vị trí ứng với khi các miền củ thị trường có cường độ sáng bằng nhau: một vị trí ở đó hai miền mờ mờ như nhau và một vị trí ở đó hai miền sáng rõ như nhau. Phải xác định góc α ứng với vị trí ở đó hai miền mờ mờ như nhau.

Sau khi đo được góc α , để xác định hướng quay cực là phải hay trái dùng một ống mới có chiều dài bằng nửa chiều dài ống đã dùng và đo góc quay cực $\alpha/2$ với tinh dầu như trước hoặc là dùng ống cũ nhưng đo với tinh dầu đã đo pha loãng ra gấp đôi bằng rượu $90\pm95\%$. Góc quay cực α' đo được phải bằng $\alpha/2$. Hướng của góc α' đó là hướng quay cực cần xác định.

Góc quay cực của phần lớn các loại tinh dầu biến thiên rất ít theo nhiệt độ, do đó có thể xác định ở nhiệt độ trong phòng mà sai số cũng không đáng kể.

Nếu dùng một ống đựng tinh dầu có chiều dài l để đo thì tính góc quay cực α theo độ bằng công thức:

$$\alpha = \frac{\alpha'}{l}$$

trong đó: α' - góc quay cực đo theo độ (đã hiệu chỉnh) khi dùng ống có chiều dài l ;

i - chiều dài của ống tính bằng dm .

Nếu tinh dầu có màu sẫm quá dùng rượu 90% hòa tan rồi đo góc quay cực α đo theo độ bằng công thức:

$$\alpha = \frac{100.\alpha_1}{p.l}$$

trong đó: α_1 - góc quay cực đo theo độ (đã hiệu chỉnh) của dung dịch
 p - nồng độ của dung dịch tính bằng ml tinh dầu chứa trong $100ml$
dung dịch

l - chiều dài của ống tính bằng dm .

20- Xác định độ hòa tan trong etanol

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Ống đo dung tích $20ml$, ống nghiệm có nút mài hay bình nón dung tích $50ml$

- Pipet có ngấn chuẩn hay có chia vạch
- Buret
- Etanol, dung dịch 95%, 90% và 70%, tỷ trọng và cách pha như sau:

Etanol, % (theo thể tích)	95%	90%	70%
Tỷ trọng $25^{\circ}\text{C} / 25^{\circ}\text{C}$	$0,8083 \pm 0,8090$	$0,8263 \pm 0,8269$	$0,8828 \pm 0,8833$

Cách pha: Muốn pha etanol 90% lấy $948ml$ etanol 95%, muốn pha etanol 70% lấy $737ml$ etanol 95% rồi pha loãng bằng nước cất cho tới một lít, đo tỷ trọng và điều chỉnh.

Cách xác định

Ngâm lọ đựng tinh dầu cần thử cho đến khi tinh dầu có nhiệt độ 25°C . Dùng pipet có ngấn chuẩn hay có chia vạch hút $1ml$ tinh dầu cho vào một ống nghiệm hay một ống đo dung tích $20ml$ có chia vạch và có nút mài. Nếu không có ống chia vạch có thể dùng một bình nón dung tích $50ml$.

Từ buret nhỏ dần dần etanol có nồng độ xác định vào ống đựng tinh dầu. Ống này phải ngâm trong nước có nhiệt độ 20°C . Sau mỗi lần nhỏ khoảng $0,2ml$ vào đậy nút lại và lấy ống ra lắc đều cho tan hết tinh dầu rồi lại ngâm vào nước ở 25°C . Tiếp tục

nhỏ etanol và làm như trên cho đến khi được một dung dịch trong suốt. Ghi lượng etanol đã dùng.

Để đỡ mất thì giờ có thể thử sơ bộ bằng cách cho mỗi lần 0,5 hay 1ml etanol để biết độ hòa tan ở khoảng nào. Sau đó làm lại để xác định độ hòa tan chính xác đến 0,2ml.

Trường hợp nhiệt độ trong phòng trên 25°C có thể hòa tan một cách bình thường nghĩa là không cần phải ngâm ống sau mỗi lần nhỏ dung môi. Chỉ sau khi dung dịch trở nên trong suốt mới cần ngâm ống vào nước có nhiệt độ thích hợp để nhiệt độ của dung dịch trở về 25°C. Nếu không có hiện tượng đục trở lại thì coi là được và ghi lượng etanol đã dùng.

21- Xác định điểm đông

Dụng cụ và vật liệu cần dùng

Băng điểm kế gồm những bộ phận sau: một ống thử (a) có đường kính khoảng 15÷20mm, dài 150÷180mm, có nút có hai lỗ để luồn nhiệt và que khuấy; một nhiệt kế (t) chia tới 0,1 độ và đã kiểm tra; một que khuấy (k); một ống thử (b) có đường kính khoảng 30÷40mm, dài 130÷150mm và có nút mềm; một cốc vại (c) có dung tích khoảng 1l, chiều cao khoảng 150mm, một nhiệt kế (t'). Hỗn hợp làm lạnh: nước đá hoặc nước đá và muối.

Cách xác định

Lấy khoảng 10ml tinh dầu đã làm khan nước rót vào ống (a) đã rửa sạch và sấy khô.

Cho nhiệt kế (t) và que khuấy (k) và ống qua nút dây. Nhiệt kế phải để sao cho bầu thủy ngân cắm vào giữa khối tinh dầu và cách đáy ống ít nhất là 0,5cm. Đặt ống (a) vào ống (b) qua nút của ống (b) sao cho hai ống không chạm vào nhau, muốn truyền nhiệt được nhanh có thể đổ vào ống (b) một ít rượu 90%. Sau đó đặt tất cả vào cốc vại (c) và cho hỗn hợp làm lạnh vào cốc. Dùng nhiệt kế (t') để theo dõi nhiệt độ của hỗn hợp.

Theo dõi nhiệt độ ở nhiệt kế (t). Nhiệt độ hạ từ từ và xuống thấp qua điểm đông dự kiến. Khi xuống quá $2 \div 3^{\circ}\text{C}$ thì bắt đầu khuấy mạnh và cọ que khuấy vào thành ống để kích thích sự đông. Nhiệt độ lúc đó tăng lên nhanh, đạt đến cực đại, dừng ở đó một lúc rồi lại bắt đầu hạ xuống từ từ. Nhiệt độ cực đại đó là điểm đông.

Đối với loại tinh dầu khó kết tinh khi nhiệt độ xuống quá điểm đông dự kiến có thể cho vào ống (a) một ít tinh thể tinh dầu để kích thích sự đông.

Sau khi đã xác định được điểm đông làm tinh dầu chảy ra và xác định lại điểm đông lần thứ hai. Sai lệch giữa kết quả hai lần xác định không được lớn hơn $0,1^{\circ}\text{C}$. Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của kết quả hai lần xác định.

22- Xác định giới hạn sôi

Dụng cụ và vật liệu cần dùng

- Bình cầu dung tích khoảng 50ml , cổ bình dài 125mm ; đường kính trong của cổ là $16 \pm 1\text{mm}$, bình có một ống ngang ở lưng chừng cổ bình chúc xuống theo một góc $75 \pm 2^{\circ}$ so với cổ bình, dài khoảng 100mm

- Nút của bình cầu có lỗ để cắm nhiệt kế. Ống làm lạnh thẳng dài khoảng 600mm đầu cuối bẻ theo một góc 105°

- Nhiệt kế chia tới $0,5^{\circ}\text{C}$ và đã kiểm tra
- Ống đo dung tích 50ml có khắc vạch
- Tấm amiăng hay tấm sắt uốn cong bao quanh bình cầu để giữ nhiệt
- Giá của bình cầu và giá của ống làm lạnh
- Đá bột sạch hay ống mao quản bằng thủy tinh hàn kín một đầu.

Cách xác định

Dùng ống đo rót 50ml tinh dầu vào bình cầu. Chú ý tránh để tinh dầu rơi vào ống ngang của bình. Nút bình cầu bằng một nút có mang nhiệt kế. Chú ý để cho bầu thủy ngân của nhiệt kế ở dưới miệng ống ngang 1cm .

Đặt bình cầu lên tấm amiăng trên giá đun, nối bình với ống làm lạnh qua ống ngang của bình. Đặt ống đo để hứng dịch cất.

Để tránh sôi đột ngột cần cho vào bình vài mảnh đá bọt sạch hay vài ống mao quản bằng thủy tinh hàn kín một đầu.

Cho nước vào ống làm lạnh và đun sôi tinh dầu.

Điều chỉnh ngọn lửa vừa đủ để có thể cất được trong mỗi phút chừng 5ml tinh dầu. Sau khi đã cất được 5 giọt, đọc và ghi lấy nhiệt độ trong bình. Đó là độ sôi đầu của tinh dầu. Tiếp tục đun cho đến khi cất được 95% tinh dầu. Đọc và ghi lấy nhiệt độ trong bình khi đó. Đó là độ sôi cuối của tinh dầu.

23- Xác định hàm lượng acid

Phương pháp xác định dựa trên sự trung hòa acid tự do trong chất thử bằng dung dịch kiềm:



Từ lượng kiềm đã dùng, biết khối lượng của phân tử acid, tính ra được lượng acid.

Hàm lượng acid hoặc biểu thị bằng chỉ số acid nghĩa là lượng mg kali hydroxyt cần để trung hòa acid trong 1g chất thử hoặc biểu thị bằng phần trăm.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Bình cầu để xà phòng hóa dung tích từ 100÷200ml có ống làm lạnh bằng không khí dài 1m, đường kính dài 1cm
- Buret
- Pipet
- Cân phân tích
- Phenolphthalein, dung dịch trung tính 0,2g trong 100ml etanol
- Kali hydroxyt, dung dịch 0,1N và 0,5N trong rượu
- Etanol 95% ở 20°C, trung hòa bằng dung dịch kali hydroxyt 0,1N trong rượu.

Cách xác định

Cân 2g tinh dầu không lẫn nước chính xác đến 0,0005g, cho vào một bình cầu để xà phòng hóa dung tích từ 100÷200ml có ống làm lạnh bằng không khí dài 1m, đường kính 1cm. Cho vào 10ml etanol trung tính 95% ở 20°C, nhổ vào 10 giọt dung dịch phenolphthalein trung tính 0,2g trong 100ml etanol. Chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxyt 0,1N trong rượu cho đến khi xuất hiện màu hồng vững bền trong khoảng 30 giây.

Tính kết quả

Chỉ số acid (X_1) tính theo công thức:

$$X_1 = \frac{v.5,61}{G}$$

trong đó: v - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,1N trong rượu đã dùng để chuẩn độ tính bằng (ml)

G - lượng chất thử đã cân tính bằng (g)

5,16 - lượng kali hydroxyt có trong 1ml dung dịch kali hydroxyt đúng 0,1N trong rượu tính bằng (mg).

Hàm lượng acid theo phần trăm (X_2) tính bằng công thức:

$$X_2 = \frac{v.M.100}{10.G.1000.b} = \frac{v.M}{G.100.b}$$

trong đó: v - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,1N trong rượu đã dùng để chuẩn độ tính bằng (ml)

M - khối lượng phân tử của acid; b - độ bázơ của acid

G - lượng chất thử đã cân tính bằng (g).

Chú thích: Nếu phải dùng quá 10ml dung dịch rượu kali hydroxyt 0,1N để chuẩn độ thì phải làm lại. Cân 1g tinh dầu hòa tan trong 10ml etanol trung tính 95% ở 20°C và chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu. X_1 và X_2 theo phần trăm tính bằng công thức:

$$X_1 = \frac{v.28}{G}$$

$$X_2 = \frac{v.M.100}{2.G.1000.b} = \frac{v.M}{B.20.b}$$

trong đó: 28 - lượng kali hydroxyt có trong $1ml$ dung dịch kali hydroxyt đúng $0,5N$ trong rượu tính bằng mg

v, M, b, G - xem ở trên.

24- Xác định hàm lượng este và chỉ số este

Phương pháp xác định dựa trên sự xà phòng hóa este bằng dung dịch kali hydroxyt trong rượu:



Từ lượng kali hydroxyt đã dùng, biết khối lượng phân tử của este kiểm nghiệm, tính ra được lượng este.

Hàm lượng este tính theo phần trăm còn chỉ số este biểu thị lượng mg kali hydroxyt cần để xà phòng hóa $1g$ chất thử.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Cân phân tích
- Bình cầu để xà phòng hóa dung tích $100\div200ml$ có ống làm lạnh bằng không khí dài $1m$, đường kính $1cm$
- Buret
- Bếp cách thủy
- Kali hydroxyt, dung dịch $0,1N$ và $0,5N$ trong rượu
- Acid sunfuric, dung dịch $0,5N$ hay acid clohydric, dung dịch $0,5N$
- Etanol 95% ở $20^{\circ}C$ trung hòa bằng dung dịch kali hydroxyt $0,1N$ trong rượu
- Phenolphthalein, dung dịch 2% và 0,2% trong etanol 95% ở $20^{\circ}C$.

Cách xác định

Cân $2g$ tinh dầu không lẫn nước chính xác đến $0,0005g$ trong bình cầu để xà phòng hóa dung tích $100\div200ml$ có ống làm lạnh bằng không khí. Cho $10ml$ etanol trung tính 95% ở $20^{\circ}C$ vào để hòa tan tinh dầu. Cho 10 giọt dung dịch phenolphthalein 0,2% trong etanol 95% ở $20^{\circ}C$ và chuẩn độ bằng dung dịch kali hydroxyt $0,1N$ cho đến khi xuất hiện màu hồng. Nhờ kết quả chuẩn độ này có thể biết luôn được độ acid của este kiểm nghiệm.

Dùng buret cho $20ml$ dung dịch kali hydroxyt $0,5N$ trong rượu vào lượng chất thử đã trung hòa. Lắp ống làm lạnh bằng không khí và đun cách thủy cho sôi nhỏ trong khoảng 1 giờ.

Cùng một lúc trong một bình cầu khác kiểm tra song song một mẫu trắng gồm $10ml$ etanol và $20ml$ dung dịch kali hydroxyt $0,5N$ trong rượu.

Đun xong để nguội, cho vào cả hai bình cầu mỗi bình 5 giọt chỉ thị màu phenolphthalein 2% trong etanol 95% ở $20^\circ C$ và chuẩn độ bằng dung dịch acid sunfuric hay acid clohydric $0,5N$.

Tính kết quả

Chỉ số este (X_3) tính bằng công thức:

$$X_3 = \frac{(v - v_1) 28}{G}$$

trong đó: v, v_1 - lượng acid sunfuric hay acid clohydric $0,5N$ đã dùng để chuẩn độ cho mẫu phân tích và mẫu trắng, tính bằng (ml).

G - lượng chất thử đã cân tinh bìng (g).

28 - lượng kali hydroxyt trong $1ml$ dung dịch kali hydroxyt đúng $0,5N$ trong rượu tính bằng (mg).

Hàm lượng este theo phần trăm (X_4) tính bằng công thức:

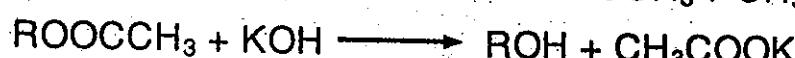
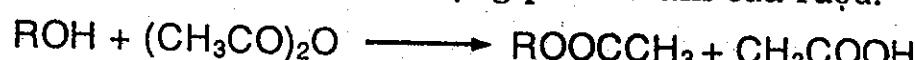
$$X_4 = \frac{(v - v_1) M \cdot 100}{G \cdot 2.1000.B} = \frac{(v - v_1) M}{G \cdot 20.B}$$

trong đó: M - khối lượng phân tử của este

B - độ bazơ của rượu; v, v_1 - xem trên.

25- Xác định hàm lượng rượu tự do

Phương pháp xác định dựa trên sự chuyển hóa rượu thành axetic este bằng cách đun nóng với anhydrit axetic, tách và xà phòng hóa este rồi xác định hàm lượng phần trăm của rượu.



Phương pháp này áp dụng với rượu bậc một và rượu bậc hai.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Bình hình trái xoan có ống làm lạnh bằng không khí dài $100 \div 110\text{cm}$ và có nút mài
- Bếp cách thủy
- Bếp cách cát, đèn khí hay bếp điện
- Phễu tách dung tích 250ml
- Anhydric axetic $98 \div 100\%$
- Natri axetat mới nung chảy và nghiền thành bột
- Natri clorua, dung dịch bão hòa
- Natri cacbonat, dung dịch 2% trong NaCl bão hòa
- Natri sunfat khan
- Cacbon disunfur
- Phenolphthalein, dung dịch 0.2% trong etanol 95% ở 20°C
- Các dụng cụ và thuốc thử để xác định chỉ số este: giống như đã chỉ dẫn ở điều 25.

Cách xác định

Axetyl hóa

Cho khoảng 10ml tinh dầu khan nước, 15ml anhydric axetic $98 \div 100\%$ và 2g natri axetat mới nung chảy và nghiền thành bột vào một bình hình trái xoan có ống làm lạnh bằng không khí dài $100 \div 110\text{cm}$ và có nút mài.

Đun đến sôi nhẹ trong 2 giờ trên bếp cách cát, trên đèn khí đốt nhỏ hay trên bếp điện. Để nguội. Qua ống làm lạnh thêm vào bình 20ml nước để phân hủy anhydric axetic dư. Đun cách thủy trong 15 phút, lắc bình luôn khi đun.

Để nguội, lấy ống làm lạnh ra, đổ dung dịch vào phễu tách dung tích 250ml . Rửa bình axetyl hóa bằng 2 lần 10ml nước cất và cũng đổ nước rửa đó vào phễu.

Để yên cho chất lỏng phân thành lớp. Bỏ lớp acid ở dưới, gạn lớp dầu ở trên vào một phễu tách khác. Rửa bằng 50ml dung dịch natri clorua bão hòa và bằng dung dịch natri cacbonat 2% trong

nước muối bão hòa có mặt dung dịch phenolphthalein 0,2% cho đến khi được màu hồng không mất. Cuối cùng rửa bằng 20ml nước cất.

Trong khoảng 15 phút lắc nhiều lần tinh dầu đã axetyl hóa cùng với 3g natri sunfat khan để hút nước của tinh dầu. Sau đó lấy một giọt tinh dầu nhỏ vào 10 giọt cacbon disulfua. Nếu không có vẩn đục là chứng tỏ tinh dầu đã hết nước. Cuối cùng đem lọc.

Xà phòng hóa

Cân 2g tinh dầu đã axetyl hóa chính xác đến 0,0005g rồi xà phòng hóa và xác định chỉ số este như đã chỉ dẫn ở điều 25 (dùng 40ml dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu để xà phòng hóa).

Cũng trong điều kiện trên tiến hàng xà phòng hóa và xác định chỉ số este của sản phẩm ban đầu.

Tính kết quả

Hàm lượng rượu tự do tính theo phần trăm (X_5) bằng công thức:

$$X_5 = \frac{(E_2 - E_1) M}{(561 - 0,42 E_2) O}$$

trong đó: E_1 - chỉ số este trước khi axetyl hóa

E_2 - chỉ số este sau khi axetyl hóa

M - khối lượng phân tử của rượu

O - số nhóm hydroxyt của rượu.

26- Xác định hàm lượng rượu bậc ba bằng clorua axetyl và dimetylanilin (*linalool*)

Cho clorua axetyl & dimetylanilin tác dụng với rượu bậc ba (*linalool*) ở nhiệt độ bậc thấp để este hóa hoàn toàn rượu một cách nhẹ nhàng, làm như thế rượu bậc ba không bị phá mất nước như khi axetyl hóa bằng anhydric axetic.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Bình nón dung tích 100ml có nút mài
- Phễu tách
- Tủ sấy
- Dimetylanilin không lẫn monometylanilin, khan nước

- Clorua axetyl tinh khiết loại I
- Anhydric axetic, dung dịch không dưới 96%
- Natri sunfat khan
- Acid sunfuric, dung dịch 5%
- Natri cacbonat, dung dịch 10%
- Nước đá
- Nước muối bão hòa
- Các dụng cụ và thuốc thử cần dùng để xác định chỉ số este: giống như đã chỉ dẫn ở điều 25.

Cách xác định

Cho 10ml tinh dầu khan nước vào một bình nón dung tích 100ml có nút mài, làm lạnh bằng nước đá trong 10 phút. Cho thêm 20ml dimetylanilin vào bình. Lắc đều, làm lạnh bằng nước đá trong 15 phút. Sau đó cho thêm 8ml clorua axetyl tinh khiết loại 1 và loại 5ml anhydric axetic. Tiếp tục làm lạnh trong 10 phút.

Để yên ở nhiệt độ 20°C trong nửa giờ, rồi để trong tủ sấy hay ngâm trong nước ấm ở nhiệt độ 40 + 1°C trong 3 giờ.

Chuyển sang phễu tách, rửa bằng 3 lần 75ml nước đá và 3 lần 25ml acid sunfuric 5% để loại hết dimetylanilin. Rửa tiếp bằng một lần 10ml dung dịch natri cacbonat 10%, 2 lần 10ml nước muối bão hòa và cuối cùng bằng 2 lần 10ml nước cất.

Làm khô tinh dầu bằng natri sunfat khan. Lọc. Cân 2g tinh dầu đã axetyl hóa như ở trên rồi xà phòng hóa và xác định chỉ số este như đã chỉ dẫn ở điều 25.

Tính kết quả

Hàm lượng rượu bậc ba (*linolool*) theo phần trăm (X_6) tính bằng công thức:

$$X_6 = \frac{(v - v_1) 154.14}{20[G - (v - v_1) 0,021]}$$

trong đó: G - lượng tinh dầu đã axetyl hóa tính bằng g

v - lượng dung dịch acid sunfuric hay acid clohydric 0,5 dùng để chuẩn độ mẫu trắng tính bằng ml

v - lượng dung dịch acid sunfuric hay acid clohydric 0,5 dùng để chuẩn độ lượng chất thử đã cân tính bằng ml

Nếu tinh dầu có lân este linalyl axetat hàm lượng linalool theo phần trăm (X_7) tính bằng công thức:

$$X_7 = \frac{(v - v_1) 77,07 (1 - E \cdot 0,0021)}{G - (v - v_1) 0,021}$$

trong đó: E - hàm lượng este trong tinh dầu ban đầu tính theo %

G, v, v_1 - xem trên.

27- Xác định hàm lượng aldehyt và xeton

Phương pháp natri sunfit (aldehyt cinnamic)

Phương pháp này dựa trên phản ứng cộng giữa aldehyt hay xeton của tinh dầu với natri sunfit trung tính để cho một hợp chất cộng tan trong nước và trong dung dịch natri sunfit. Phần không phải là aldehyt trong dầu tách riêng ra. Từ đó tính ra được lượng aldehyt hay xeton có trong dầu.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Pipet
- Bếp cách thủy
- Bình dung tích 150ml, cổ bình có ghi từ 0-6ml và chia tới 0,1ml
- Natri sunfit, dung dịch bão hòa 40% mới pha
- Natri hydro sunfit, tinh khiết loại I, dung dịch 30% mới pha hay acid axetic, dung dịch 1/2
- Phenolphthalein, dung dịch 1% trong rượu 95% ở 20°C.

Cách xác định

Hút 10ml tinh dầu cho vào bình dung tích 150ml. Cho thêm vào bình 50ml dung dịch bão hòa natri sunfit và 2 giọt chỉ thị màu phenolphthalein 1%. Để bình trên bếp cách thủy sôi và lắc. Khi xuất hiện nhỏ dung dịch natri hydro sunfit từng giọt một cho đến khi mất màu. Cứ để bình trên bếp cách thủy sôi và thỉnh thoảng lại lắc. Nếu không thấy xuất hiện màu hồng cho thêm vài giọt chỉ

thị màu phenolphthalein và nếu vẫn không thấy xuất hiện màu hồng thì coi như được.

Nếu còn thấy xuất hiện màu hồng lại cho thêm natri hydro sunfit cho đến khi mất màu hồng thì thôi. Lại tiếp tục làm như trên cho đến khi dù cho thêm vài giọt chỉ thị màu phenolphthalein dung dịch vẫn không có màu hồng trở lại.

Để đảm bảo cho phản ứng thật hoàn toàn tiếp tục đun cách thủy trong 15 phút nữa. Sau đó đem bình ra và để nguội. Sau khi lớp dầu không phản ứng phân ly hoàn toàn với dung dịch natri sunfit vào để lớp dầu nổi hoàn toàn lên cổ bình.

Tính kết quả

Hàm lượng aldehyt hay xeton theo phần trăm (X_8) tính bằng công thức:

$$X_8 = \frac{12 - v_2}{10} 100$$

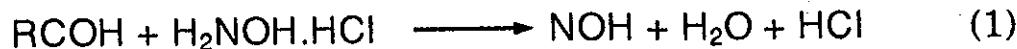
Trong đó: 10 - lượng tinh dầu lấy để xác định tính bằng ml

v_1 - lượng tinh dầu không phản ứng tính bằng ml.

Chú thích: Đối với tinh dầu có dưới 40% aldehyt hay xeton thì dùng bình nhỏ dung tích 100ml.

Phương pháp oxy hóa bằng hydroxyamin clohydrat

Phương pháp này dựa trên sự tạo thành oxy do tác dụng của hydroxyamin clohydrat với các hợp chất có nhóm cacbonyl, đồng thời có giải phóng ra một lượng đương lượng acid clohydrat theo phản ứng:



Aldehyt và xeton tham gia trong phản ứng oxy hóa với những tốc độ khác nhau và trong những điều kiện khác nhau.

Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Bình cầu để xà phòng hóa dung dịch từ 100ml ÷ 150ml, có ống làm lạnh bằng không khí dài 1m, đường kính 1cm.

- Cân phân tích
- Ống đo
- Buret
- Bếp cách thủy
- Hydroxylamin clohydrat, dung dịch 0,5N trong etanol 60%, không có aldehyt.

Cách xác định và tính kết quả

Xác định hàm lượng aldehyt (citral, citronellal...):

Cân một lượng tinh dầu khan nước chính xác đến 0,0005g có chứa khoảng 0,4÷0,8g aldehyt cho vào bình cầu để xà phòng hóa. Dùng ống đo rót vào bình 15ml dung dịch Hydroxylamin clohydrat 0,5N, đối với aldehyt có khối lượng phân tử thấp thì rót vào khoảng 20÷25ml. Sau đó cho vào bình 8÷10 giọt bromophenol xanh.

Chuẩn độ ngay lượng acid clohydric thoát ra bằng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu cho đến khi dung dịch có màu trung tính của bromophenol (lục vàng).

Sau đó để yên bình trong 1 giờ, nếu lại xuất hiện màu vàng thì phải chuẩn độ lại. Kiểm nghiệm đồng thời một mẫu trắng.

Hàm lượng aldehyt theo phần trăm (X_9) tính bằng công thức:

$$X_9 = \frac{(v - v_1) M}{20.G}$$

trong đó: v - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu dùng để chuẩn độ mẫu thử tính bằng ml

v_1 - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu dùng để chuẩn độ mẫu trắng tính bằng ml

M - khối lượng phân tử của aldehyt cần xác định

G - lượng tinh dầu đã cân tính bằng g.

28- Xác định hàm lượng xeton (menton, cacvon, tuyon)

Cân một lượng tinh dầu khan trong nước chính xác đến 0,0005g có chứa khoảng 0,5÷0,6g xeton đem cho vào bình cầu để xà phòng hóa. Dùng ống đo rót vào bình 20ml dung dịch hydroxylamin clohydrat 0,5N. Cho 8÷10 giọt bromophenol xanh. Để yên trong 10 phút.

Chuẩn độ lượng acid clohydric thoát ra bằng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu cho đến khi dung dịch có màu trung tính của bromophenol (lục vàng).

Lắp ống làm lạnh vào bình và đun cách thủy trong 10 phút. Để nguội rồi lại chuẩn độ lần thứ hai bằng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu.

Làm như trên nhiều lần cho đến khi dung dịch giữ được màu cố định lục vàng mà không chuyển lại thành màu vàng.

Kiểm nghiệm đồng thời một mẫu trắng.

Hàm lượng xeton theo phần trăm (X_{10}) tính bằng công thức:

$$X_{10} = \frac{(v - v_1) M}{20.G}$$

trong đó: v - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu dùng để chuẩn độ mẫu thử tính bằng ml

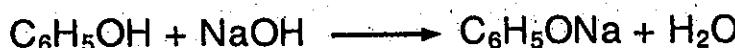
v_1 - lượng dung dịch kali hydroxyt 0,5N trong rượu dùng để chuẩn độ mẫu trắng tính bằng ml

M - khối lượng phân tử của xeton cần xác định

G - lượng tinh dầu đã cân tính bằng g.

29- Xác định hàm lượng phenol theo độ hòa tan trong kiềm (*eugenol*)

Phương pháp xác định dựa trên phản ứng của phenol kiềm thành một phenolat hòa tan trong nước:



Dụng cụ và thuốc thử cần dùng

- Bình cầu dung tích 100ml, cổ cao 150mm, đường kính 8mm, có thang đo chia tới 0,1ml

- Pipet

- Bếp cách thủy

- Natri hydroxyt, dung dịch 3% trong nước.

Cách xác định

Dùng pipet cho 5ml tinh dầu cần xác định và 50ml dung dịch natri hydroxyt 3% vào một bình cầu dung tích 100ml, cổ cao

150ml, đường kính 8mm, có thang đo chia đến 0,1ml. Để bình lên bếp cách thủy nóng trong 15 phút, thỉnh thoảng lắc đều. Sau đó để nguội. Cho thêm dung dịch natri hydroxyt để đưa phần dầu không phản ứng lên cổ bình có chia độ.

Gõ nhẹ vào cổ bình cho các hạt dầu còn lại nổi lên cổ bình.

Sau khi để yên dầu trong phần cổ vách chia của cổ bình đọc và ghi thể tích dầu không phản ứng.

Tính kết quả

Hàm lượng phenol tính theo phần trăm thể tích (X_{11}) bằng công thức:

$$X_{11} = \frac{(5 - v) 100}{5}$$

trong đó: v - lượng dầu không phản ứng tính bằng ml

30 - Xác định phần còn lại không bay hơi

Dụng cụ cần dùng

- Cân kỹ thuật
- Cốc dung tích 50ml
- Bếp cách thủy.

Cách xác định

Cân 5g tinh dầu chính xác đến 0,01g trong một cốc dung tích 50ml đã biết trước khối lượng. Làm bay hơi tinh dầu trên bếp cách thủy sôi cho đến khối lượng không đổi. Sau đó đem cân lại cốc có chứa phần tinh dầu còn lại cũng với độ chính xác như trên.

Tính kết quả

Hàm lượng phần còn lại không bay hơi tính theo phần trăm khối lượng (X_{12}) bằng công thức:

$$X_{12} = \frac{(G_1 - G_o) 100}{G}$$

trong đó: G - khối lượng tinh dầu dùng để xác định tính bằng g

G_o - khối lượng cốc tính bằng g

G_1 - khối lượng cốc và phần còn lại không bay hơi tính bằng g.

Phụ lục 3

MỘT SỐ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ĐƯỢC SỬ DỤNG NHIỀU TRONG PHỐI CHẾ DẦU GỘI

Trong công thức dầu gội, không có loại chất hoạt động bề mặt nào đáp ứng hoàn toàn mọi yêu cầu, do vậy người ta thường phối chế nhiều chất hoạt động bề mặt và sử dụng thêm các chất phụ gia thích hợp.

1- Các chất hoạt động bề mặt anionic

a- Các loại xà phòng vô cơ (Na, K) và hữu cơ (alkanolamid)

Ưu điểm

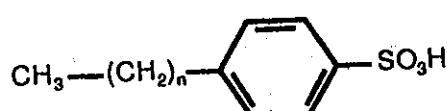
- Ít nguy hiểm đối với mắt
- Không lấy đi quá nhiều chất dầu mỡ
- Làm tóc mềm mại và dễ dàng chải
- Rẻ tiền.

Khuyết điểm

- Tạo pH kiềm, gây ăn da.
- Bị ảnh hưởng khi dùng nước cứng (tạo kết tủa làm tóc mất bóng, giảm khả năng gội sạch và làm giảm bọt).

b- Các chất sulfonat

LAS (Linear Alkylbenzen Sulfonat)

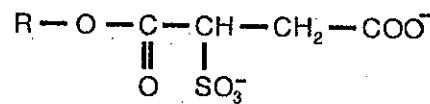


Ưu điểm

- Khả năng lấy chất dầu cao (3÷4% đối với dầu gội cho tóc dầu)
- Không thủy phân trong kiềm
- Rẻ tiền.

Alpha olefin sulfonat***Ưu điểm:***

- Ổn định tốt với pH thấp
- Có thể sử dụng nước cứng
- Khả năng tạo bọt cao khi có chất nhờn
- Độ đục thấp
- Hòa tan tốt, ít màu sắc, ít mùi
- Tác động lên da ở mức vừa phải.

Sulfosuccinat***Ưu điểm:***

- Có đặc tính tẩy rửa tốt
- Có khả năng tạo bọt tốt

Tác động nhẹ lên da và không làm cay mắt.

Khuyết điểm: Nhóm ester của chúng dễ bị thủy phân do đó nên sử dụng trong vùng pH: 6 ÷ 8 (tốt nhất là 6,5).

Sulfo alkyl amid của acid béo

- Chất thường dùng: N - acyltaurit và N - methyl taurit
- Phân tán tốt các xà phòng canxi, chống kết tủa.

Acyl isethionat

- Các đặc tính tương đương với sulfosuccinat
- Ít hòa tan trong nước lạnh: thường được ưu tiên sử dụng trong các dầu gội đục.

c- Các chất sulfat

Alkylsulfat pas (dây dài): LS Na, natri laurylsulfat: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$

- Tẩy rửa tốt
- Nhũ tương hóa và làm hòa tan tốt.

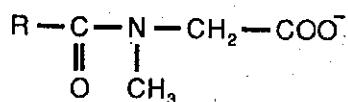
Alkyl ete sulfat: LES, R: $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$: $\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{SO}_3^{2-}$, n từ 2 ÷ 3...

- Độ hòa tan giảm trong nước lạnh (OE yếu)
- Khả năng tạo bọt tốt.

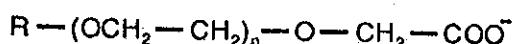
Sulfat diglycolamid: Ổn định tốt trong dung dịch nước

*d- Các carboxylat**N - acyl aminoacid*

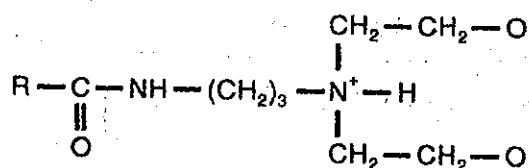
Ví dụ: acylsarcosinat



- Khả năng tạo bọt tốt
- Có đặc tính tẩy rửa tốt.
- Hòa tan trong H₂O cứng dễ hơn xà phòng
- Không hại da và tóc
- Tạo cho tóc và da cảm giác mềm mại và mượt.

Polyoxyetylen carboxylat

- Có đặc tính tẩy rửa tốt
- Khả năng phân tán các xà phòng canxi tốt
- Dễ xả
- Dễ hòa tan ở pH thấp
- Ít tạo bọt hơn LES
- Có đặc tính của N - acyl aminoacid
- Khi n cao, chúng tương hợp tốt với các cationnic.

2- Các chất hoạt động bề mặt cationic

- Tác dụng làm mềm tóc sau khi gội
- Hoạt động như các chất ngưng kết (khả năng tẩy giặt yếu)
- Gây cay ngứa (trừ các amin este có dây dài và các chất có nhiều nhóm OH ít gây cay, ngứa).

3- Các chất hoạt động bề mặt luồng tính

- Chất thường dùng alkylamidobetain.
- Khả năng tác động trực tiếp mạnh (được dùng trong các dầu gội đầu tóc bạc và tóc nhuộm).

- Các chất lưỡng tính ít độc và ít làm rát da hơn các chất cationic đồng đẳng của chúng.

- Thường kết hợp với các chất hoạt động bề mặt khác (chất anionic và nonionic) để làm dầu gội dầu dịu nhẹ (dầu dành cho trẻ sơ sinh).

4. Các chất hoạt động bề mặt non ionic (NI)

Chất alkanolamid

- Monoethanolamid gia tăng hiệu năng tạo bọt và làm ổn định các công thức dựa trên alkylsulfat.

- Diethanolamid [stearylethanolamid]: CDEA dietanolamid của dầu dừa được dùng như chất làm đặc và tạo óng ánh, oleyl ethanolamid cũng để dùng để làm muối tóc.

Các dẫn xuất polyethoxy hóa

- Rượu béo ethoxy hóa: đặc tính tẩy rửa tốt (ít tạo bọt n = 2, 3 C trong R; mạch carbon càng dài càng ít gây rát da).

- Các este polyol: các este béo polyethoxy hóa thành phần cơ bản của dầu gội dầu dành cho trẻ em sơ sinh (rất dịu), rất ít gây rát da. Rất thích hợp với da và khả năng tạo bọt tốt.

Các acid amin [hợp chất cationic chủ yếu trong môi trường acid]

- Đa chức năng: ổn định bọt, điều chỉnh độ nhờn, có tác dụng làm muối tóc.

- Có tiềm năng chống làm rát da.

Đối với nhà sản xuất, người ta thường sử dụng hai loại chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt chính. Ví dụ, lauryl ete sulfat [LES]

- Không độc hại, tẩy rửa tốt, tạo bọt tốt, ít rát da, không sắc, không mùi, dễ mua, giá trung bình.

Chất đồng hoạt động bề mặt. Ví dụ, coco amido propylbetaein [CAPB]

- Gia tăng bọt khi có vết bẩn

- Gia tăng độ nhờn

- Cải thiện độ dịu (hiệu quả yếu), làm giảm hiện tượng khô da.

Trên thực tế ngoài hai chất trên, trong dầu gội còn có phối thêm một số chất hoạt động bề mặt khác để đáp ứng yêu cầu đa dạng của người tiêu dùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. GS. TS Trần Kim Quy, *Kỹ thuật các chất mùi*, NXB Khoa học Kỹ thuật, 1987.
2. Nguyễn Năng Vinh, *Kỹ thuật thao tác và sơ chế tinh dầu*, NXB Khoa học Kỹ thuật, 1978.
3. Nguyễn Thị Tâm, *Những tinh dầu lưu hành trên thị trường*, NXB Khoa học và Kỹ Thuật, 2003.
4. H. W. Hibbott, *Hand book of Cosmetic science*, New York, 1963.
5. W. W. Myddleton, *Cosmetic materials*, New York, 1963.
6. J. B. Wilkinson & R. I. Moore, *Harry's Cosmeticology*, Long Man Scientific & Technical.
7. Louis Hồ Tấn Tài, *Các sản phẩm tẩy rửa và chăm sóc cá nhân - Lý thuyết và ứng dụng*, Công ty Liksin TP HCM, 1999.
8. M. S. Balsam, M. M. Rieger & S. J. Strianse, *Cosmetic science and technology Vol 1, 2, 3*, Krieger publishing company, Malabar Florida, 1992.
9. *The Essential oil*, Vol 1, 2, 3, 4 New York, 1982,