

P-ISSN 1859-4794 * E-ISSN 2615-9929

TẬP 66, SỐ 8, THÁNG 8 NĂM 2024
VOLUME 66, NUMBER 8, AUGUST 2024

TẠP CHÍ & KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch

Châu Văn Minh - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Thành viên

Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng, Việt Nam

Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp miền Nam, Việt Nam

Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam, Việt Nam

Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Việt Nam

Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trương Nam Hải - Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải, Việt Nam

Phạm Gia Khánh - Hội Ghép tạng Việt Nam, Việt Nam

Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Bành Tiến Long - Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam

Lê Quan Nghiêm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trần Hữu Phúc - Hội đồng Giáo sư Nhà nước, Việt Nam

Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Tổng biên tập

Nguyễn Thị Hương Giang - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Phó Tổng biên tập

Phạm Thị Minh Nguyệt - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ban biên tập

Phí Công Thường - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Vũ Văn Hưng - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ninh Văn Diện - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Lê Thị Bắc - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Tăng Xuân Bình - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Lê Thị Tuyết Hạnh - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Trương Thị Thảo Dương - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

EDITORIAL BOARD

Chairman

Chau Van Minh - Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Members

Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering, Vietnam

Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam, Vietnam

Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology, Vietnam

Tran Tho Dat - National Economics University, Vietnam

Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Vu Minh Giang - VNU, Hanoi, Vietnam

Truong Nam Hai - Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Tran Thanh Hai - Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Pham Huy Khang - University of Transport and Communications, Vietnam

Pham Gia Khanh - Vietnam Society of Organ Transplantation, Vietnam

Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam

Nguyen Thi My Loc - University of Education, VNU, Hanoi, Vietnam

Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology, Vietnam

Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City, Vietnam

Mai Trong Nuan - VNU, Hanoi, Vietnam

Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship, Vietnam

Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University, Vietnam

Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Pham Hung Viet - University of Science, VNU, Hanoi, Vietnam

Editor-in-Chief

Nguyen Thi Huong Giang - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Deputy Editor-in-Chief

Pham Thi Minh Nguyệt - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Managing Editors

Phi Cong Thuong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Vu Van Hung - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Ninh Van Dien - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Bac - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Tang Xuan Binh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Tuyen Hanh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Truong Thi Thao Duong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội - Việt Nam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021

Số 50/GP-BTTTT ngày 01/02/2023

Giá: 18000^d

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi - Vietnam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

Ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt tầng móng và nền đường tới nhiệt độ lớp bê tông nhựa trên đường ô tô khu vực Đồng bằng Bắc Bộ

Nguyễn Mạnh Hùng*

Trường Đại học Giao thông Vận tải, Phân hiệu tại TP Hồ Chí Minh,
450-451 Lê Văn Việt, phường Tăng Nhơn Phú A, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 26/4/2023; ngày chuyển phản biện 28/4/2023; ngày nhận phản biện 19/5/2023; ngày chấp nhận đăng 22/5/2023

Tóm tắt:

Sử dụng mô hình dự báo trường nhiệt độ áo đường bê tông nhựa trên đường ô tô khu vực Đồng bằng Bắc Bộ (trong đó, giả thiết tầng móng và nền đường là một lớp vật liệu tương đương có chiều dày bán vô hạn, gọi chung là lớp móng), tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt của lớp móng tới trường nhiệt độ lớp bê tông nhựa. Kết quả cho thấy, nhiệt độ lớn nhất lớp bê tông nhựa không chịu ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt lớp móng. Nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất có thể giảm tới 5,41°C (11,04%) khi hệ số dẫn nhiệt lớp móng tăng từ 0,8 lên tới 2,0 W/(m.K). Nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa lớn nhất giảm khi hệ số dẫn nhiệt lớp móng tăng, mức độ giảm có liên quan đến bề dày lớp bê tông nhựa, khi lớp bê tông nhựa có chiều dày 7 cm thì mức độ giảm là lớn nhất, đạt 3,59°C (5,69%). Trong trường hợp lớp móng có hệ số dẫn nhiệt 2,0 W/(m.K) thì nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa lớn nhất có thể giảm tới 10°C bằng cách sử dụng lớp bê tông nhựa có bề dày 18 cm.

Từ khóa: bê tông nhựa, Đồng bằng Bắc Bộ, hệ số dẫn nhiệt, lớp móng, nền đường, trường nhiệt độ.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.1

Impact of thermal conductivity of base layers and subgrade on temperature distribution in asphalt pavement on highways in Northern delta

Manh Hung Nguyen*

University of Transport and Communications, Campus in Ho Chi Minh City,
450-451 Le Van Viet Street, Tang Nhon Phu A Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 26 April 2023; revised 19 May 2023; accepted 22 May 2023

Abstract:

By using the model to predict the temperature distribution of asphalt pavement on highways in the Northern delta region, which has been built by the author in which the base layer and subgrade are assumed to be an equivalent layer of material with the semi-infinite thickness, known as the base layer, the impact of the thermal conductivity coefficient (TCC) of the foundation layer on the asphalt concrete layer (AC) temperature distribution is included in the study. The results show that the maximum temperature of the AC layer is not affected by the TCC of the base layer. The maximum temperature at the bottom of the AC layer can be reduced by 5.41°C (11.04%) when the base layer TCC increases from 0.8 to 2.0 W/(m.K). The maximum average temperature of the AC layer decreases when the base layer TCC increases, the degree of reduction is related to the thickness of the AC; when the AC layer is 7 cm thick, the reduction is the largest, reaching 3.59°C (5.69%). In the case of the base layer, TCC is 2.0 W/(m.K), and the maximum average temperature of the AC layer can be reduced by about 10°C by using an AC layer with a thickness of 18 cm.

Keywords: asphalt pavement, base layers, Northern delta, subgrade, temperature distribution, thermal conductivity.

Classification numbers: 1.3, 2.1

*Email: hungnm_ph@utc.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Việc nghiên cứu ảnh hưởng của các thông số nhiệt vật lý nói riêng cũng như việc nghiên cứu tìm ra giải pháp cho các vấn đề liên quan đến nhiệt nói chung nhằm đưa ra các khuyến cáo cho việc thiết kế, thi công, khai thác, bảo dưỡng áo đường mềm trên đường ô tô (sau đây gọi là lớp bê tông nhựa mặt đường) hiện đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1-10]. Theo tìm hiểu của tác giả, hiện chưa có công trình nghiên cứu nào đề cập đến ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt tầng móng và nền đường đến trường nhiệt độ lớp bê tông nhựa trên đường ô tô thuộc khu vực Đồng bằng Bắc Bộ, nơi có mật độ đường ô tô tương đối lớn.

Theo tài liệu nghiên cứu tổng quan về các giải pháp giảm nhiệt độ mặt đường bê tông nhựa công bố năm 2023, các giải pháp có thể được thực hiện bằng cách đưa vào các vật liệu và cấu trúc mới [6]. Các giải pháp này có thể được phân chia thành 3 nhóm: ngăn nhiệt xâm nhập vào mặt đường, hấp thụ nhiệt bên trong mặt đường và giải phóng nhiệt bên trong mặt đường [6]. Như vậy, hướng nghiên cứu trong bài báo này thuộc về nhóm thứ 3.

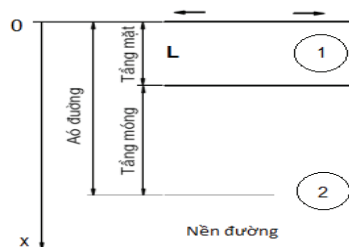
2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Trường nhiệt độ lớp bê tông nhựa trên đường ô tô khu vực Đồng bằng Bắc Bộ là khu vực mà tác giả đã xây dựng điều kiện biên cho bài toán truyền nhiệt chung cho cả vùng dựa trên dữ liệu điều kiện tự nhiên về khí hậu [11] và tiếp đó là mô hình dự báo trường nhiệt độ qua các lớp mặt đường có kiểm chứng bằng thực nghiệm [12], trong đó lớp bê tông nhựa có hệ số hấp thụ bề mặt 0,9, bề dày từ 7 đến 18 cm, hệ số dẫn nhiệt từ 1,6 đến 2,0 W/(m.K), tương ứng với các loại bê tông nhựa phổ biến và trường hợp đặc biệt đạt tới 3,4 W/(m.K) [7]. Như đã nêu trên, nền đường và tầng móng [10] được xem như là một lớp, gọi là lớp móng có bề dày bán vô hạn, hệ số dẫn nhiệt từ 0,8 đến 2,0 W/(m.K) [7-9]. Hệ số dẫn nhiệt độ (hoặc hệ số khuếch tán nhiệt độ) a của lớp bê tông nhựa và lớp móng được coi là không đổi và có giá trị lần lượt là $0,639 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, $0,847 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ [7-9].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu được sử dụng là phương pháp nghiên cứu lý thuyết trên cơ sở sử dụng các kết quả nghiên cứu của chính tác giả [11]. Theo đó, mô hình toán học mô tả bài toán truyền nhiệt qua các lớp mặt đường ô tô khu vực Đồng bằng Bắc Bộ cùng các giả thiết đã được xây dựng. Trong đó, lớp bê tông nhựa là lớp thứ nhất, nền đường và tầng móng tương đương một lớp (hình 1) và là lớp còn lại có chiều dày bán vô hạn. Nghiệm giải tích của mô hình



Hình 1. Các lớp mặt đường ô tô [10].

toán học thu được nhờ phép biến đổi Laplace. Từ đó, tác giả đã đề xuất mô hình rút gọn dự báo trường nhiệt độ lớp bê tông nhựa và đối sánh với các kết quả thực nghiệm.

Mô hình dự báo trường nhiệt độ cho khu vực Đồng bằng Bắc Bộ được sử dụng ở đây là:

$$\theta_1(x, \tau) = \int_0^\tau f_1(\tau - \tau^*) \sum_{i=0}^n \gamma_i \frac{\sqrt{a_i}}{H} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\pi \tau}} \exp\left(-\frac{(2iL+x)^2}{4a_i \tau}\right) - \frac{\sqrt{a_i}}{H} \exp\left(\frac{2iL+x}{H} + \frac{a_i}{H^2} \tau\right) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{2iL+x}{2\sqrt{a_i \tau}} + \frac{\sqrt{a_i}}{H}\right) \right\} d\tau^* + (m \cdot x + n) \quad (1)$$

trong đó: τ^* : là biến số tích phân; H : tham số xác định theo (2); x : toạ độ theo chiều sâu mặt đường, m (hình 1); τ : thời gian, giây; a_1, a_2 : hệ số dẫn nhiệt độ của các lớp vật liệu, m^2/s ; $\theta_1(x, t)$: nhiệt độ trong lớp 1, $^\circ\text{C}$; L : bề dày lớp vật liệu thứ nhất, m ; λ_1, λ_2 : hệ số dẫn nhiệt các lớp vật liệu; α_1 : hệ số trao đổi nhiệt tương đương tại bề mặt trên lớp vật liệu thứ nhất, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$; $f_1(\tau)$: hàm điều kiện biên đã xác định [12]; $F(x, 0)$: hàm điều kiện ban đầu, $F(x, 0) = m \cdot x + n$ với $m=0,0238$ và $n=29,714$ [12];

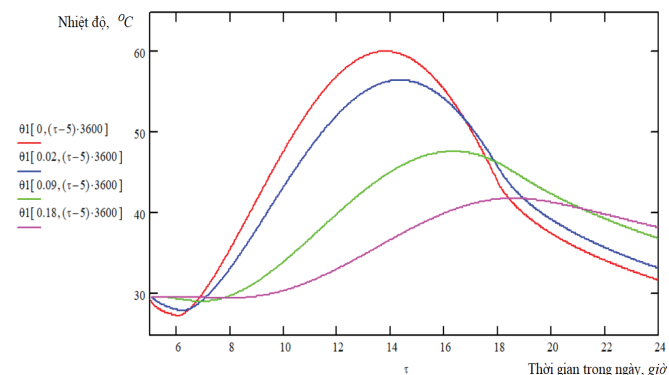
$$\text{và } \mu = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}; k = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{1}{\mu} > 0; H = \frac{\lambda_1}{\alpha_1}; \gamma = \frac{1-k}{1+k} \quad (2)$$

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Trường nhiệt độ trong lớp bê tông nhựa

Hình 2 là sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian trong ngày tại các điểm trong lớp bê tông nhựa dày 18 cm, bao gồm tại bề mặt (tức ứng với $x=0$), tại vị trí có độ sâu 2 cm, 9 cm - điểm giữa và mặt dưới lớp bê tông nhựa có độ sâu 18 cm. Hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa là 1,6 W/(m.K) và lớp móng là 1,2 W/(m.K).

Về cơ bản, phân bố nhiệt độ tại các điểm trong lớp bê tông nhựa theo thời gian trong ngày có dạng hình sin. Quy luật này đã được thể hiện trong nhiều công bố về trường nhiệt độ trong lớp bê tông nhựa của các tác giả trên thế giới và Việt Nam. Nhiệt độ các



Hình 2. Sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian trong ngày tại các điểm trong lớp bê tông nhựa dày 18 cm. Hệ số dẫn nhiệt của lớp bê tông nhựa là 1,6 W/(m.K) và của lớp móng là 1,2 W/(m.K); với $\theta_1[0, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ mặt trên, $\theta_1[0.02, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ điểm cách bề mặt 20 mm, $\theta_1[0.09, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ điểm giữa và $\theta_1[0.18, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa.

điểm trong lớp bê tông nhựa tăng nhanh chóng theo thời gian trong ngày sau khi có ánh nắng mặt trời sau 6 giờ sáng. Nhiệt độ bề mặt trên đạt cực đại (60,08°C) vào 13 giờ 45 phút. Nhiệt độ điểm có độ sâu 20 mm đạt cực đại (56,51°C) vào 14 giờ 20 phút. Nhiệt độ mặt dưới của lớp bê tông nhựa (ứng với bề dày $L=0,18$ m) đạt cực đại 41,88°C vào lúc 18 giờ 33 phút.

3.2. Ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt lớp móng đến nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa

Kết quả xác định nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa ứng với các trường hợp bề dày và hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa, hệ số dẫn nhiệt lớp móng được thể hiện trong bảng 1. Kết quả cho thấy, nhiệt độ lớn nhất chính là nhiệt độ tại mặt trên ($x=0$). Trường hợp hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa như nhau thì trị số nhiệt độ lớn nhất là như nhau. Như vậy, có thể xem như nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa không chịu ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt lớp móng. Thời điểm đạt nhiệt độ lớn nhất nằm trong khoảng từ 13 đến 14 giờ trong ngày. Kết quả bảng 1 cũng cho thấy, trong phạm vi nghiên cứu của bài báo, nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa phụ thuộc vào hệ số dẫn nhiệt của chính lớp bê tông nhựa.

Bảng 1. Nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa và thời điểm đạt được trong ngày ứng với các trường hợp bề dày, hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa và lớp móng.

Thứ tự	Bề dày lớp bê tông nhựa (cm)	Hệ số dẫn nhiệt bê tông nhựa (W/m.K)	Hệ số dẫn nhiệt lớp móng (W/m.K)	Nhiệt độ lớn nhất lớp bê tông nhựa (°C)	Thời điểm đạt được trong ngày (giờ)
1	18, 12, 7	2,0	2,0	56,40	13,90
2			1,6	56,40	13,90
3			1,2	56,40	13,90
4			0,8	56,40	13,90
5		1,6	2,0	60,08	13,76
6			1,6	60,08	13,76
7			1,2	60,08	13,76
8			0,8	60,08	13,76

3.3. Ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt lớp móng đến nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất

Kết quả xác định nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất $\theta_{L,max}$ và thời điểm đạt được trong ngày ứng với các trường hợp bề dày và hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa, lớp móng được thể hiện ở bảng 2.

Kết quả cho thấy, khi hệ số dẫn nhiệt của lớp móng tăng từ 0,8 lên 2,0 W/(m.K) thì $\theta_{L,max}$ giảm, cụ thể:

- Với lớp bê tông nhựa có chiều dày 7 cm, $\theta_{L,max}$ giảm 5,28°C (9,78%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 1,6 W/(m.K), tương ứng giảm 4,13°C (7,96%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 2,0 W/(m.K).

- Với lớp bê tông nhựa có chiều dày 12 cm, $\theta_{L,max}$ giảm 5,41°C (11,04%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 1,6 W/(m.K), tương ứng giảm 4,43°C (9,29%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 2,0 W/(m.K).

Bảng 2. Nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất và thời điểm đạt được trong ngày.

Thứ tự	Bề dày lớp bê tông nhựa (cm)	Hệ số dẫn nhiệt bê tông nhựa (W/m.K)	Hệ số dẫn nhiệt lớp móng (W/m.K)	Nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất $\theta_{L,max}$ (°C)	Thời điểm đạt được trong ngày (giờ)
1	18	2,0	2,0	39,25	18,76
2			1,6	40,20	18,73
3			1,2	41,36	18,70
4			0,8	42,80	18,66
5		1,6	2,0	39,41	18,61
6			1,6	40,50	18,59
7			1,2	41,88	18,56
8			0,8	43,65	18,53
9	12	2,0	2,0	43,22	17,08
10			1,6	44,43	17,02
11			1,2	45,89	16,97
12			0,8	47,65	16,85
13		1,6	2,0	43,59	16,99
14			1,6	45,02	16,93
15			1,2	46,78	16,85
16			0,8	49,00	16,75
17	07	2,0	2,0	47,75	15,70
18			1,6	48,95	15,59
19			1,2	50,32	15,47
20			0,8	51,88	15,33
21		1,6	2,0	48,69	15,67
22			1,6	50,18	15,55
23			1,2	51,92	15,42
24			0,8	53,97	15,26

- Với lớp bê tông nhựa có chiều dày 18 cm, $\theta_{L,max}$ giảm 4,24°C (9,71%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 1,6 W/(m.K), tương ứng giảm 3,55°C (8,29%) khi hệ số dẫn nhiệt của bê tông nhựa là 2,0 W/(m.K).

Về thời điểm, khi tăng hệ số dẫn nhiệt lớp móng thì thời điểm đạt được $\theta_{L,max}$ trễ hơn.

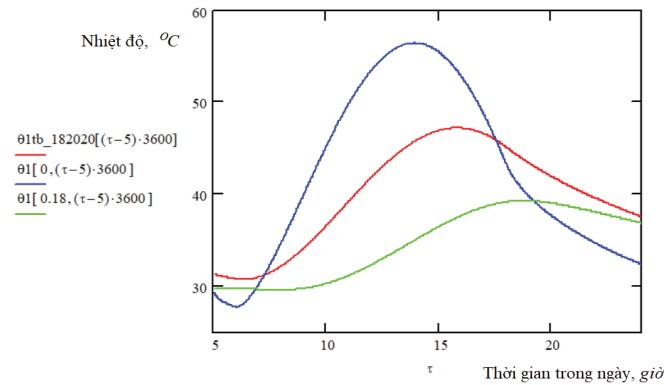
3.4. Ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt lớp móng tới nhiệt độ trung bình trong lớp bê tông nhựa

Nhiệt độ trung bình của lớp bê tông nhựa được xác định theo phương pháp như sau: chia lớp bê tông nhựa thành các lớp có bề dày 1 mm, đồng thời coi nhiệt độ của tất cả các điểm trong từng lớp đó là như nhau. Nhiệt độ trung bình của lớp bê tông nhựa là giá trị trung bình nhiệt độ tất cả các lớp:

$$\theta_{tb}(\tau) = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} \theta_i(0,01.i,\tau)}{n} \quad (3)$$

trong đó, $\theta_i(0,01.i,\tau)$ là nhiệt độ của lớp thứ i , cũng đồng thời là nhiệt độ trong lớp bê tông nhựa ở độ sâu 0,01 i mm; n là số lớp bê tông nhựa dày 1 mm ($n=L/0,01$).

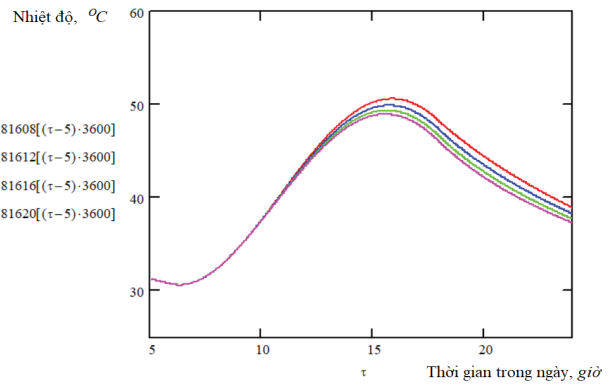
Hình 3 thể hiện sự biến thiên nhiệt độ trung bình trong ngày của lớp bê tông nhựa ứng với chiều dày 18 cm, hệ số dẫn nhiệt của lớp bê tông nhựa và lớp móng đều bằng 2,0 W/(m.K). Nhiệt độ trung bình lớn nhất trong ngày là 47,16°C, đạt được vào lúc 15 giờ 47 phút.



Hình 3. Sự thay đổi nhiệt độ trung bình trong ngày của lớp bê tông nhựa dày 18 cm, hệ số dẫn nhiệt của lớp bê tông nhựa và lớp móng là 2,0 W/(m.K). $\theta_1[0, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ bề mặt trên, $\theta_1[0.18, (\tau-5).3600]$ là nhiệt độ bề mặt dưới và $\theta_{1tb_182020}[(\tau-5).3600]$ là nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa.

Hình 4 thể hiện sự biến thiên nhiệt độ trung bình trong ngày của lớp bê tông nhựa dày 18 cm, hệ số dẫn nhiệt 1,6 W/(m.K), hệ số dẫn nhiệt của lớp móng thay đổi từ 0,8 đến 2,0 W/(m.K). Có thể nhận thấy, khi hệ số dẫn nhiệt lớp móng tăng thì nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa giảm.

Bảng 3 là kết quả xác định giá trị nhiệt độ lớn nhất trong ngày của biến thiên nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa $\theta_{tb,max}$ ứng với các trường hợp hệ số dẫn nhiệt của bê tông



Hình 4. Sự thay đổi nhiệt độ trung bình trong ngày của lớp bê tông nhựa dày 18 cm, hệ số dẫn nhiệt 1,6 W/(m.K), hệ số dẫn nhiệt của lớp móng thay đổi từ 0,8 đến 2,0 W/(m.K). $\theta_{1tb_181608}[(\tau-5).3600]$, $\theta_{1tb_181612}[(\tau-5).3600]$, $\theta_{1tb_181616}[(\tau-5).3600]$ và $\theta_{1tb_181620}[(\tau-5).3600]$ lần lượt là nhiệt độ trung bình trong lớp bê tông nhựa ứng với các trường hợp hệ số dẫn nhiệt của lớp móng lần lượt là 0,8, 1,2, 1,6 và 2,0 W/(m.K).

nhựa và lớp móng thay đổi từ 0,8 lên đến 2,0 W/(m.K). Kết quả bảng 3 cho thấy, hệ số dẫn nhiệt của lớp móng tăng thì $\theta_{tb,max}$ giảm. Khi chiều dày lớp bê tông nhựa là 18 cm, hệ số dẫn nhiệt là 2,0 W/(m.K), mức giảm $\theta_{tb,max}$ chỉ ở giá trị 1,42°C (2,92%). Khi chiều dày lớp bê tông nhựa là 12 cm, hệ số dẫn nhiệt là 1,6 W/(m.K), mức giảm $\theta_{tb,max}$ đạt 2,97°C (5,26%). Khi chiều dày lớp bê tông nhựa là 7 cm,

Bảng 3. Nhiệt độ trung bình lớn nhất trong lớp bê tông nhựa $\theta_{tb,max}$ và thời điểm đạt được trong ngày.

Thứ tự	Bề dày lớp bê tông nhựa (cm)	Hệ số dẫn nhiệt bê tông nhựa (W/m.K)	Hệ số dẫn nhiệt lớp móng (W/m.K)	Nhiệt độ trung bình lớn nhất $\theta_{tb,max}$		Chênh lệch nhiệt độ giữa 2 trường hợp hệ số dẫn nhiệt lớp móng là 0,8 và 2,0 (W/m.K) (°C)	Tỷ lệ giảm tương ứng (%)
				Giá trị (°C)	Thời điểm đạt được trong ngày (giờ)		
1	18	2,0	2,0	47,16	15,78	1,42	2,92
2			1,6	47,53	15,86		
3			1,2	47,99	15,95		
4			0,8	48,58	16,06		
5		1,6	2,0	48,87	15,55	1,66	3,28
6			1,6	49,28	15,63		
7			1,2	49,82	15,73		
8			0,8	50,53	15,85		
9		2,0	2,0	51,58	15,32	2,48	4,59
10			1,6	52,24	15,37		
11			1,2	53,05	15,43		
12			0,8	54,06	15,48		
13	12	1,6	2,0	53,45	15,12	2,97	5,26
14			1,6	54,22	15,18		
15			1,2	55,18	15,24		
16			0,8	56,42	15,22		
17		2,0	2,0	57,31	14,82	2,28	4,69
18			1,6	58,12	14,81		
19			1,2	59,05	14,79		
20			0,8	60,13	14,75		
21	07	1,6	2,0	59,55	14,68	3,59	5,69
22			1,6	60,56	14,67		
23			1,2	61,74	14,66		
24			0,8	63,14	14,63		

hệ số dẫn nhiệt là $1,6 \text{ W/(m.K)}$, mức giảm $\theta_{tb,max}$ đạt $3,59^\circ\text{C}$ ($5,69\%$), độ giảm theo tỷ lệ tăng hệ số dẫn nhiệt là $3,59/(2,0-0,8)=2,99^\circ\text{C/(W/(m.K))}$.

Về thời điểm đạt được $\theta_{tb,max}$, có thể thấy thời điểm phổ biến đều xuất hiện xung quanh mốc 15 giờ. Trị số hệ số dẫn nhiệt lớp móng ảnh hưởng không nhiều đến thời điểm này, nhất là khi bề dày lớp bê tông nhựa nhỏ.

Trong trường hợp lớp móng có hệ số dẫn nhiệt $2,0 \text{ W/(m.K)}$ thì $\theta_{tb,max}$ có thể giảm tới khoảng 10°C bằng cách tăng chiều dày lớp bê tông nhựa. Cụ thể:

- Khi hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa là $1,6 \text{ W/(m.K)}$ và tăng chiều dày lớp bê tông nhựa từ 7 lên 18 cm thì $\theta_{tb,max}$ giảm từ $59,55$ xuống còn $48,87^\circ\text{C}$, tức giảm được $10,68^\circ\text{C}$ ($17,93\%$);

- Khi hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa là $2,0 \text{ W/(m.K)}$ và tăng chiều dày lớp bê tông nhựa từ 7 lên 18 cm thì $\theta_{tb,max}$ giảm từ $57,31$ xuống còn $47,16^\circ\text{C}$, tức giảm được $10,15^\circ\text{C}$ ($17,71\%$).

Như vậy, nên sử dụng vật liệu móng có hệ số dẫn nhiệt lớn kết hợp với bề dày lớp bê tông nhựa lớn trong phạm vi cho phép để có thể giảm được nhiệt độ trung bình max lớp bê tông nhựa nhiều hơn.

3.5. Trường hợp hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa và lớp móng đạt ngưỡng trên trong phạm vi vật liệu hiện có đang sử dụng

Theo L. Sun (2016) [7], hệ số dẫn nhiệt của lớp bê tông nhựa có thể đạt tới $3,5 \text{ W/(m.K)}$ trong một số trường hợp theo yêu cầu thiết kế. Trong phần này, sẽ tiến hành xác định đặc điểm trường nhiệt độ với trường hợp hệ số dẫn nhiệt lớp móng đạt ngưỡng trên là $2,0 \text{ W/(m.K)}$ cùng với bề dày lớp bê tông nhựa 18 cm, là trường hợp có thể nhiệt độ thấp nhất trong phạm vi bề dày lớp bê tông nhựa theo kết quả đã xác định ở các phần trên.

Với trường hợp lớp bê tông nhựa có thông số bề dày 18 cm, hệ số dẫn nhiệt $3,4 \text{ W/(m.K)}$ - tiệm cận với giá trị max của hệ số dẫn nhiệt nêu trên, hệ số dẫn nhiệt lớp móng là $2,0 \text{ W/(m.K)}$, thì nhiệt độ lớp bê tông nhựa lớn nhất chỉ là $48,4^\circ\text{C}$ vào lúc 14,02 giờ; nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất là $38,04^\circ\text{C}$ vào lúc 19,08 giờ; giá trị $\theta_{tb,max}$ là $43,11^\circ\text{C}$ vào lúc 16,27 giờ. Trong khi đó, các giá trị nhiệt độ tương ứng với trường hợp hệ số dẫn nhiệt bê tông nhựa và lớp móng đều bằng $2,0 \text{ W/(m.K)}$ lần lượt là $56,40^\circ\text{C}$, $39,25^\circ\text{C}$, $47,16^\circ\text{C}$. Tỷ lệ giảm tương ứng giữa các giá trị nhiệt độ trong 2 trường hợp là:

- Nhiệt độ lớn nhất: $14,18\%$.
- Nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất: $3,08\%$.
- Nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa lớn nhất: $8,58\%$.

Đây là gợi ý khá tốt cho việc tìm kiếm, sử dụng các vật liệu có thông số nhiệt vật lý mới trong thiết kế áo đường mềm.

4. Kết luận

Hệ số dẫn nhiệt lớp móng xem như không ảnh hưởng tới nhiệt độ lớn nhất trong lớp bê tông nhựa. Nhìn chung, khi hệ số dẫn nhiệt của lớp móng tăng thì nhiệt độ mặt dưới và

nhiệt độ trung bình lớn nhất lớp bê tông nhựa giảm. Nhiệt độ mặt dưới lớp bê tông nhựa lớn nhất có thể giảm tới $5,41^\circ\text{C}$ ($11,04\%$) khi hệ số dẫn nhiệt lớp móng tăng từ 0,8 lên tới 2,0 W/(m.K) . Nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa lớn nhất giảm khi hệ số dẫn nhiệt lớp móng tăng, mức độ giảm có liên quan đến bề dày lớp bê tông nhựa, khi lớp bê tông nhựa có chiều dày 7 cm thì mức độ giảm là lớn nhất, đạt $3,59^\circ\text{C}$ ($5,69\%$). Khi kết hợp tăng hệ số dẫn nhiệt lớp móng với việc tăng bề dày lớp bê tông nhựa từ 7 lên 18 cm thì nhiệt độ trung bình lớn nhất lớp bê tông nhựa có thể giảm tới khoảng hơn 10°C .

Trường hợp sử dụng bê tông nhựa dày 18 cm có hệ số dẫn nhiệt đạt tới $3,4 \text{ W/(m.K)}$ kết hợp với lớp móng có hệ số dẫn nhiệt $2,0 \text{ W/(m.K)}$ thì nhiệt độ trung bình lớp bê tông nhựa lớn nhất có thể giảm tới $8,58\%$ so với trường hợp hệ số dẫn nhiệt lớp bê tông nhựa là $2,0 \text{ W/(m.K)}$ và đạt tới trị số tương đối thấp $43,11^\circ\text{C}$. Đây là những gợi ý nhất định cho việc nghiên cứu, sử dụng vật liệu có thông số nhiệt vật lý mới cho các vấn đề về nhiệt trong áo đường mềm trên đường ô tô.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Yavuzturk, K. Ksaibati, A.D. Chiasson (2005), "Assessment of temperature fluctuations in asphalt pavements due to thermal environmental conditions using a two-dimensional, transient finite-difference approach", *Journal of Materials in Civil Engineering*, **17**(4), DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:4(465).
- [2] V.T. Tran (2017), *Research on The Influence of Air Temperature in The Southern Region on The Design and Exploitation of Asphalt Concrete Pavement Structures*, Doctoral Thesis in Engineering, University of Transport and Communications (in Vietnamese).
- [3] D. Wang (2015), "Simplified analytical approach to predicting asphalt pavement temperature", *J. Mater. Civ. Eng.*, **27**(12), DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000826.
- [4] Y. Qin (2016), "Pavement surface maximum temperature increases linearly with solar absorption and reciprocal thermal inertial", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **97**, pp.391-399, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.02.032.
- [5] Q.P. Nguyen, T.H. Pham, X.C. Luong (2015), "Temperature analysis in asphalt concrete road layers in Hanoi", *Transport and Communications Science Journal*, **11**, pp.24-29 (in Vietnamese).
- [6] X. Gong, Q. Liu, S. Chen, et al. (2023), "A systematic review on the strategies of reducing asphalt pavement temperature", *Case Studies in Construction Materials*, **18**, DOI: 10.1016/j.cscm.2023.e01852.
- [7] L. Sun (2016), *Structural Behavior of Asphalt Pavements*, Elsevier, 1st Edition, 1070pp.
- [8] Y. Qin, J.E. Hiller (2011), "Modeling temperature distribution in rigid pavement slabs: Impact of air temperature", *Construction and Building Materials*, **25**(9), pp.3753-3761, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.015.
- [9] O.T. Farouki (1981), "Thermal properties of soils", *CRREL Monograph 81-1*, United States army corps of engineers, cold regions research and engineering laboratory, Hanover, New Hampshire.
- [10] Vietnam Ministry of Transport (2022), *Decision No.2243/QĐ-TCĐBVN on Making Standard Facility Layouts, TCCS 38:2022/TCĐBVN, Flexible Pavement - Design Requirements and Instructions* (in Vietnamese).
- [11] M.H. Nguyen (2020), "Research on building a model to predict the temperature field of asphalt concrete pavement on motorways in the Northern Delta region using analytical methods", *Proceedings of The XXII Science and Technology Conference*, Transport Publishing House, pp.637-648 (in Vietnamese).
- [12] M.H. Nguyen (2019), "Research on evaluating boundary conditions of heat transfer problem through asphalt pavement in Red river delta", *Transport and Communications Science Journal*, **70**(2), pp.132-142, DOI: 10.25073/tcsj.70.2.36 (in Vietnamese).

Xác định điểm hội tụ của chùm laser với độ chính xác cao bằng xử lý ảnh tạo bởi ma trận vi thấu kính

Nguyễn Đức Dương^{1,2}, Thái Vũ Yên Nhi², Tào Đăng Khoa², Nguyễn Thị Phương Anh², Nguyễn Thị Kim Cúc², Cao Xuân Bình^{2*}

¹Viện Khoa học và Công nghệ, Bộ Công an, 30 Trần Bình Trọng, phường Nguyễn Du, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Cơ khí, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 7/8/2023; ngày chuyển phản biện 10/8/2023; ngày nhận phản biện 4/9/2023; ngày chấp nhận đăng 6/9/2023

Tóm tắt:

Gia công vật liệu không tiếp xúc bằng laser đã được ứng dụng nhiều trong thực tế. Đây là kỹ thuật hội tụ năng lượng ánh sáng công suất cao vào một diện tích nhỏ trên bề mặt chi tiết hay còn được gọi là phương pháp gia công cắt laser, hàn laser hoặc quét bề mặt. Một trong những mục tiêu chính của việc xác định điểm hội tụ đó là hệ thống có thể phát hiện nhanh và chính xác điểm hội tụ trên bề mặt chi tiết gia công. Để nâng cao độ chính xác và hiệu quả của việc phát hiện điểm hội tụ trong gia công laser, nghiên cứu này mô phỏng hệ phát hiện điểm hội tụ chùm tia laser bằng cách sử dụng ma trận vi thấu kính. Nghiên cứu sử dụng quang hình học để khảo sát ảnh hưởng của ma trận vi thấu kính tới vị trí điểm hội tụ, sau đó dùng phương pháp xử lý ảnh kiểm tra lại bằng mô phỏng trong OpticStudio. Phát hiện của chúng tôi cho thấy, độ chính xác vị trí điểm hội tụ của chùm tia laser dựa trên ma trận vi thấu kính khá cao, với sai số 2,9% so với tính toán lý thuyết. Đồng thời, mô hình mô phỏng là một tham khảo có giá trị để tinh chỉnh các thông số của hệ quang học trong các ứng dụng cần đo chính xác vị trí tiêu cự.

Từ khóa: điểm hội tụ laser, ma trận vi thấu kính, tìm điểm hội tụ.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.3, 2.11

High-precision detection of laser focal position based on image processing forming by microlens array

Duc Duong Nguyen^{1,2}, Vu Yen Nhi Thai², Dang Khoa Tao², Thi Phuong Anh Nguyen², Thi Kim Cuc Nguyen², Xuan Binh Cao^{2*}

¹Institute of Science and Technology, Ministry of Public Security, 30 Tran Binh Trong Street, Nguyen Du Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²School of Mechanical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 7 August 2023; revised 4 September 2023; accepted 6 September 2023

Abstract:

Many practical uses have been proven by purposely controlling light propagation to achieve adequate non-contact effects on materials. Delivering high-power light into a small region on the materials' surfaces, known as light focusing, allows us to perform several processing methods, such as laser cutting, welding, or scanning. One of the major goals in laser focusing includes the ability of the system to attain fast and precise focusing on the target surface. To enhance the precision and efficiency of focal point detection in laser processing, a simulation study of laser beam focusing with the use of a microlens array is presented. The effects of the microlens array on laser beam focusing are examined by applying geometrical optics to calculations and then verified by image processing simulated data in OpticStudio. Our findings show that microlens array-based laser beam focusing increases laser system performance significantly with a simulated result of up to 2.9% different from the calculations, and that simulation modelling can be a valuable tool for refining optical models in laser focusing.

Keywords: focal point detection, laser focus, microlens array.

Classification numbers: 1.3, 2.3, 2.11

*Tác giả liên hệ: Email: binh.caouxuan@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Ngành kỹ thuật quang - cơ hiện nay đang dành sự quan tâm lớn cho việc phát triển các phương pháp tìm điểm hội tụ tự động trong gia công vật liệu bằng laser. Xác định được vị trí hội tụ với sai số nhỏ là yếu tố mấu chốt để đạt đến độ chính xác cao trong các quá trình gia công. Ma trận vi thấu kính là một quang cụ đa năng có nhiều ứng dụng, như: dùng trong tạo hình chùm tia laser, thông tin viễn thông, tích hợp trong các cảm biến và đo đặc mặt sóng, ví dụ như trong quá trình đo Shack-Hartmann [1]; dùng trong cải thiện chất lượng hình ảnh nhờ khả năng khử quang sai ánh sáng đơn sắc và tăng thị giới của hệ quang học. Trong tạo ảnh 3D, ma trận vi thấu kính tăng hiệu suất ánh sáng phát ra từ các thiết bị như các tấm nền diode phát sáng hữu cơ (OLED) hay tấm pin mặt trời [2]. Công nghệ này cũng được chú ý tới bởi tiềm năng trong đo đặc bán kính của các mặt phi cầu [3] và hệ quét [4]. Tuy nhiên, hiện nay lại chưa có công trình nghiên cứu nào về các hệ tự động xác định điểm hội tụ có sử dụng các tính chất đặc biệt của quang cụ này.

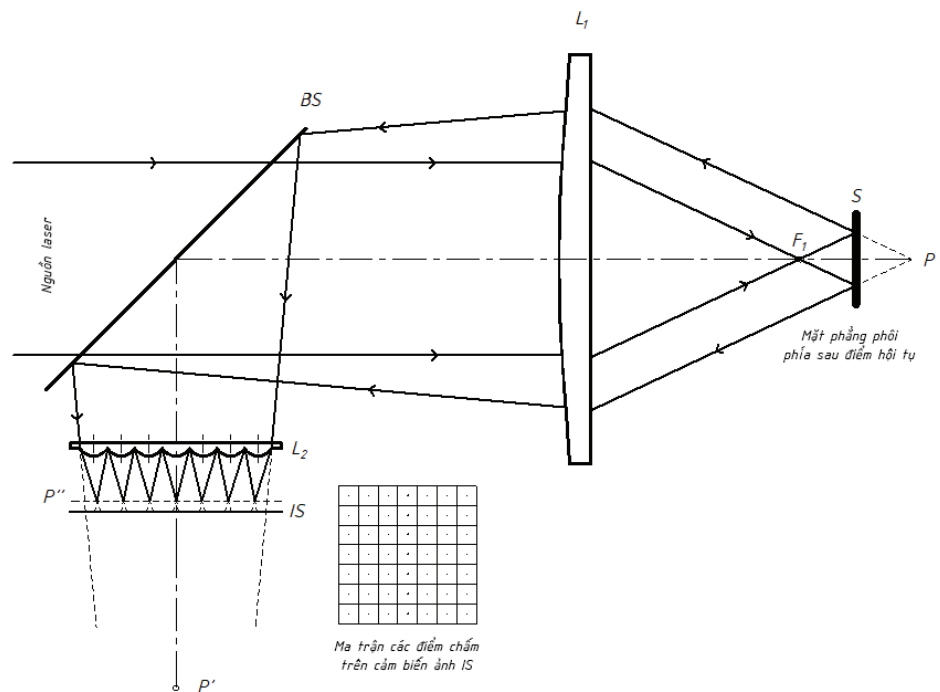
Trong 2 thập kỷ qua, nhiều phương pháp tìm điểm hội tụ tự động đã và đang được phát triển nhưng thường gặp phải các vấn đề liên quan đến độ chính xác và hiệu suất làm việc. Trong gia công có sử dụng laser, điểm hội tụ là vị trí trên bề mặt phôi mà tia laser có thể đạt đường kính nhỏ nhất với năng lượng cực đại. Nó đảm bảo cho độ chính xác cao nhất khi gia công. Khi xét một hệ gia công laser bất kỳ, một phương pháp tìm điểm hội tụ sẽ được đánh giá thông qua hai tiêu chí: độ chính xác và tốc độ nhận diện điểm hội tụ. Nhiều giải pháp được đưa ra đã tiếp cận việc tự động hội tụ bằng cách lợi dụng các tín hiệu của quá trình gia công, ví dụ như tín hiệu quang học [5-10], tín hiệu âm học [11, 12]. Các phương pháp này đã được ứng dụng trong một số phương pháp gia công và đo lường của các lĩnh vực có sử dụng chùm tia laser [13-18], đặc biệt là các lĩnh vực quan trọng như chế tạo mạch in, khoan, cắt và kiểm tra vi cấu trúc cấp nano. Việc chú ý tới những hệ quang tìm điểm hội tụ tự động đã dẫn tới phát triển nhiều hệ thống tìm điểm hội tụ tiên tiến trong nghiên cứu chuyên sâu. Những hệ này, bằng nhiều cách khác nhau, tận dụng nhiều dạng tín hiệu, đã góp phần giúp các quá trình gia công laser chính xác và hiệu quả hơn. Tuy nhiên, các phương pháp đã đề cập ở trên đều có hạn chế, đó là vấn đề về cân bằng giữa độ chính xác và hiệu suất. Với các hệ có cấu tạo đơn giản, chúng cho ra kết quả

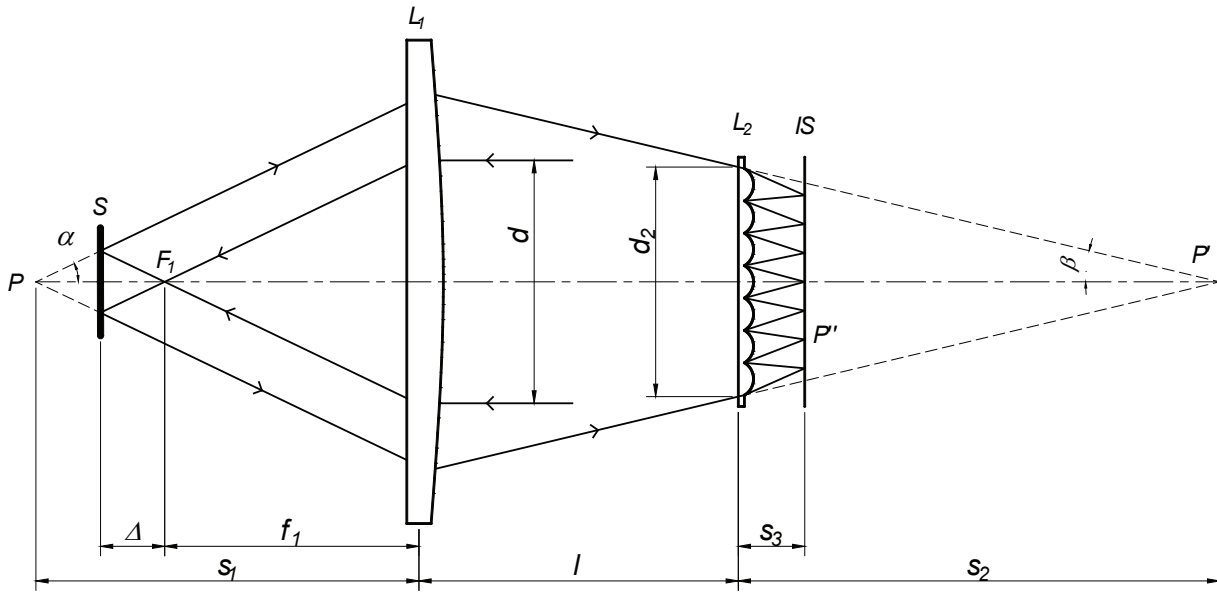
trong thời gian ngắn nhưng lại thiếu tính chính xác [13-15]. Những hệ cho kết quả chính xác hơn lại thường yêu cầu thiết lập phức tạp hoặc tốn nhiều thời gian hơn để cho ra kết quả [16, 18]. Hệ thống được xây dựng trong bài báo này chỉ sử dụng một ma trận vi thấu kính duy nhất để xác định điểm hội tụ. Vì thế, quang sai của hệ được giảm xuống mức rất nhỏ và có thể chủ động loại bỏ thông qua tính toán. Do kích thước nhỏ của từng mắt thấu kính, hệ cũng rất nhạy khi phát hiện sự thay đổi của bề mặt phôi gia công.

Nghiên cứu này đưa ra mô hình lý thuyết và tính toán cần thiết để tiến hành xây dựng hệ quang. Cùng với đó, nhóm nghiên cứu tiến hành thí nghiệm trên phần mềm OpticStudio để thu thập dữ liệu, so sánh và xác nhận mô hình lý thuyết. Bài báo cũng đưa ra nhận xét và bàn luận về kết quả thu được.

2. Phân tích lý thuyết

Phần này trình bày sơ đồ của hệ quang được thiết kế cho việc phát hiện độ lệch điểm hội tụ so với bề mặt gia công - gọi là Δ . Chùm tia laser từ nguồn đi qua gương bán mạ (BS) tới thấu kính L_1 và hội tụ tại bề mặt phôi (S). Bề mặt phôi được xem như gương phẳng phản xạ lại, chùm tia phản xạ qua L_1 lần thứ 2, qua gương bán mạ tới ma trận vi thấu kính L_2 tạo thành ảnh trên cảm biến hình ảnh (IS) (hình 1). Hệ quang điều chỉnh ban đầu sao cho chùm tia là song song khi đi tới L_2 , tạo thành một ma trận các điểm chấm trên IS (tức là IS được đặt tại tiêu diện của L_2). Dựa vào sự thay đổi vị trí của các điểm chấm trên IS để có thể tính ra độ lệch của S so với điểm hội tụ F_1 .





Hình 2. Nguyên tắc hoạt động của hệ quang.

Để tiện cho các tính toán, hình 2 mô tả nguyên lý hoạt động của hệ quang và các ký hiệu toán học. Nguồn laser chiếu từ phải sang trái với đường kính là d .

Do bề mặt S được coi là một gương phẳng phản xạ hoàn toàn ánh sáng chiếu tới nên $PS = F_1 S$. Khoảng cách từ điểm P tới thấu kính L_1 là s_1 được tính bằng công thức sau:

$$s_1 = 2\Delta - f_1 \quad (1)$$

Theo quy ước dấu, tiêu cự của thấu kính hội tụ L_1 dương ($f_1 > 0$) trong khi khoảng cách s_1 tính về phía bên trái nên $s_1 < 0$, góc α phía trên trục quang ngược kim đồng hồ nên $\alpha > 0$.

$$\tan \alpha = \frac{d}{2f_1} \quad (2)$$

Ở đây, tiêu cự thấu kính L_1 là f_1 ; Δ là khoảng lệch khỏi điểm hội tụ so với S (với $\Delta=0$ là hội tụ chính xác trên bề mặt, $\Delta<0$ là hội tụ phía trước bề mặt phôi, $\Delta>0$ là hội tụ phía sau bề mặt phôi).

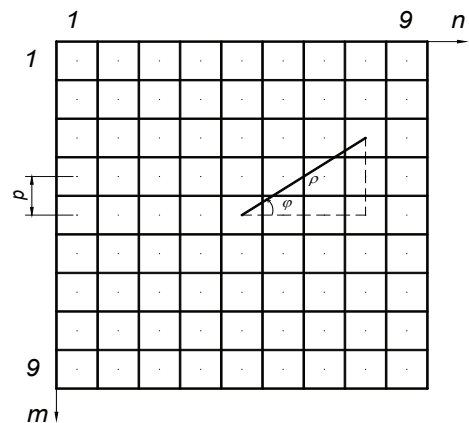
Áp dụng công thức Gauss [19] cho thấu kính L_1 :

$$\frac{1}{l+s_2} = \frac{1}{s_1} + \frac{1}{f_1} \Leftrightarrow s_2 = \frac{s_1 f_1}{s_1 + f_1} - l \quad (3)$$

với s_2 là khoảng cách từ P' tới thấu kính L_2 ; l là tổng khoảng cách từ L_1 tới L_2 . Ở đây, ta coi như là thấu kính mỏng để tính toán bởi kích thước chùm laser nhỏ hoạt động ở vùng gần trục quang.

Giá trị s_2 được tính bằng cách thế s_1 từ phương trình (1):

$$s_2 = \frac{f_1(2\Delta - f_1)}{2\Lambda} - l \quad (4)$$



Hình 3. Ma trận vi thấu kính kích thước $m \times n$.

Vì thấu kính L_2 thực tế là một cụm các vi thấu kính, vị trí của từng thấu kính có thể được ký hiệu dựa theo một ma trận cỡ $m \times n$ (hình 3). Vị trí quang tâm ρ_{mn} của mỗi vi thấu kính được xác định bằng cách sử dụng hệ tọa độ cực:

$$\rho_{mn} = p \times \sqrt{\left(\frac{M+1}{2} - m\right)^2 + \left(\frac{N+1}{2} - n\right)^2} \quad (5)$$

$$\tan \varphi = \frac{\left| \frac{M+1}{2} - m \right|}{\left| \frac{N+1}{2} - n \right|} \quad (6)$$

với ρ_{mn} là vị trí quang tâm của vi thấu kính tại hàng m ; cột n , p là bước vi thấu kính; φ là tọa độ góc; M và N lần lượt là số hàng và số cột của ma trận vi thấu kính (ví dụ, ở hình 3, $M=N=9$).

Đường kính chùm laser d_2 đảm bảo kích thước nhỏ hơn thấu kính L_1 được tính theo quan hệ:

$$d_2 = -2 \cdot s_2 \cdot \tan \beta$$

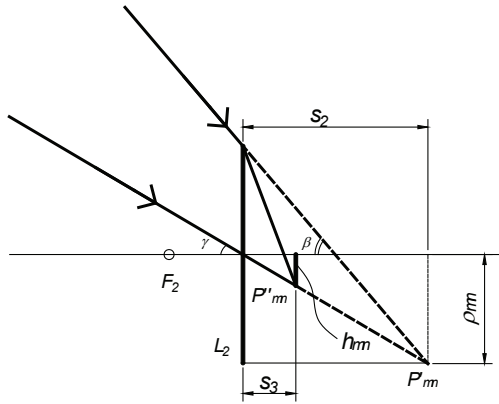
Mặt khác, quan hệ tỷ số:

$$\frac{\tan \beta}{\tan \alpha} = \frac{s_1}{l + s_2} = \frac{2\Delta - f_1}{l + \left[\frac{f_1(2\Delta - f_1)}{2\Delta} - l \right]} = \frac{2\Delta}{f_1} \quad (8)$$

Thay (2) vào (8) ta tính được:

$$\tan \beta = \frac{2\Delta}{f_1} \times \frac{d}{2f_1} = \frac{d\Delta}{f_1^2} \quad (9)$$

Biết s_2 , $\tan \beta$ và khoảng lệch khỏi điểm hội tụ Δ ta tính được d_2 , từ đó có kích thước hợp lý của vi thấu kính L_2 , đảm bảo vết laser nằm hoàn toàn trên thấu kính L_2 .



Hình 4. Sơ đồ tạo ảnh qua vi thấu kính.

Chùm tia chuẩn trực tới thấu kính L_2 với góc lệch $\beta=0$ bị chia tách thành $M \times N$ điểm hội tụ trên IS, với khoảng cách giữa hai điểm hội tụ liên tiếp $P''_{\beta=0} = p$. Xét một chùm tia bất kỳ với $\beta \neq 0$ tới L_2 , vị trí hội tụ trên IS có khoảng dịch h_{mn} so với điểm $P''_{\beta=0} = p$ (hình 4):

$$h_{mn} = \frac{s_3}{s_2} \rho_{mn} = \frac{f_2}{s_2 + f_2} \rho_{mn} \quad (10)$$

Tại $\rho_{mn}=0$, ở quang tâm ban đầu của vi thấu kính, ảnh được tạo luôn cố định, trong khi với các vi thấu kính càng xa vị trí trung tâm, độ dịch chuyển của điểm hội tụ càng lớn. Khi f_2 tăng, h_{mn} cũng tăng, dẫn đến tăng độ phân giải trong quá trình xác định Δ .

Áp dụng các phép tính toán tương tự L_1 cho L_2 :

$$s_3 = \frac{s_2 \cdot f_2}{s_2 + f_2} \quad (11)$$

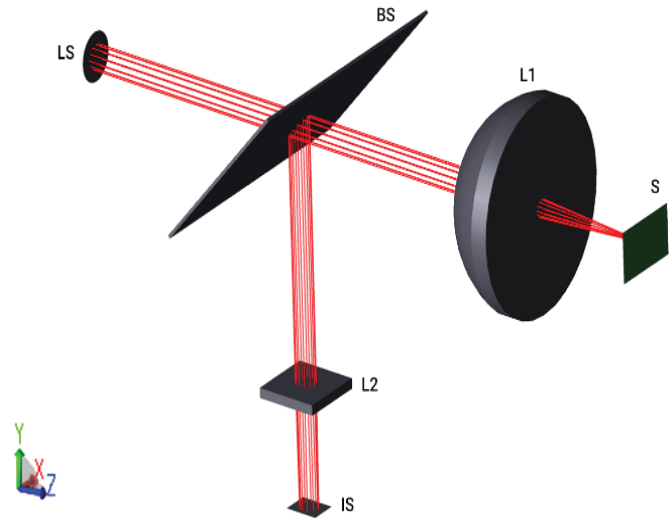
Thế phương trình (4) và (11) vào phương trình (10), thu được Δ :

$$\Delta = \frac{f_1^2}{2 \times \left(f_1 - f_2 - l - \frac{\rho_{mn}}{h_{mn}} f_2 \right)} \quad (12)$$

Bằng cách tính khoảng cách h_{mn} trên vi thấu kính thứ $(m \times n)$ tại IS, ta xác định được độ dịch Δ (sử dụng phương trình (12)).

3. Kết quả và bàn luận

Để kiểm tra mô hình lý thuyết, ta tiến hành mô phỏng trên phần mềm OpticStudio (hình 5). Nguồn laser được sử dụng có bước sóng 635 nm, chùm tia có độ phân kỳ 0,6 mrad. Ma trận vi thấu kính L_2 có dạng hình vuông, kích cỡ 10×10 mm, tiêu cự $f_2=14,225$ mm, khoảng cách quang tâm giữa các vi thấu kính 300 μ m. Bảng 1 liệt kê chi tiết thông số đầu vào của các quang cụ trong hệ quang.

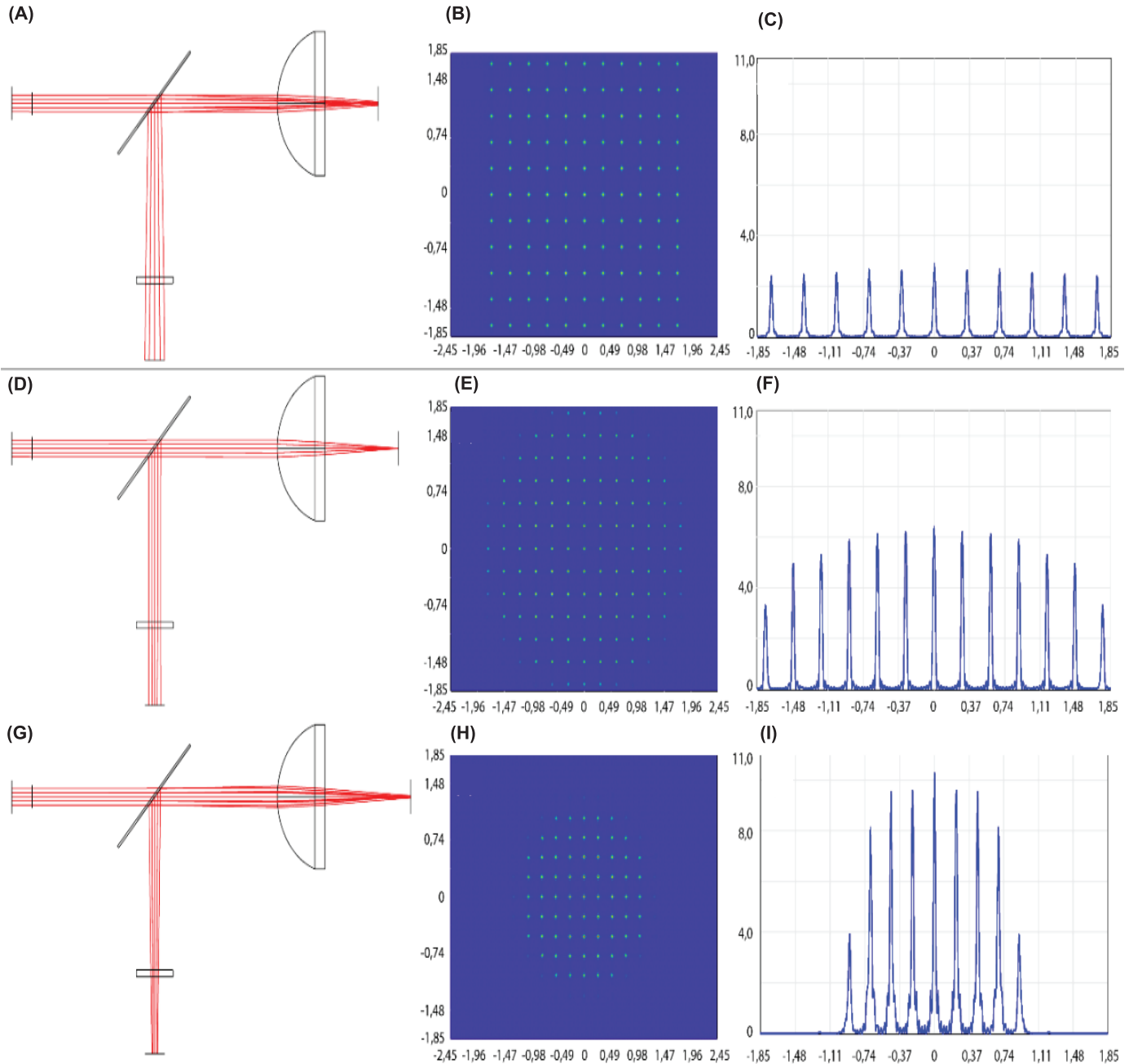


Hình 5. Sơ đồ mô tả hệ quang mô phỏng tìm điểm hội tụ trên phần mềm OpticStudio. LS: nguồn laser; BS: gương bán mạ; L_1 : vật kính; L_2 : ma trận vi thấu kính; IS: cảm biến hình ảnh; S: bề mặt vật mẫu.

Bảng 1. Các thông số được sử dụng trong quá trình mô phỏng.

Nguồn laser	$\lambda=635$ nm
	$d=4,0$ mm
Vật kính (L_1)	Độ phân kỳ của chùm tia: 0,6 mrad
	$R_{\text{trái}}=13,1$ mm
Ma trận vi thấu kính (L_2)	$R_{\text{phải}}$ phẳng
	Độ dày=11,7 mm
	Vật liệu: N-BK7
	$f_1=25,436$ mm
Khoảng cách giữa các thấu kính	$\Phi=25$ mm
	Vật liệu: Thạch anh
Khoảng cách giữa các thấu kính	Tiêu cự f_2 : 14,225 mm
	Khoảng cách (p): 300 μ m
	Kích cỡ: 10×10 mm, dạng vuông
Khoảng cách giữa các thấu kính	$L_1=30$ mm (L_1 tới BS)
	$L_2=30$ mm (L_2 tới BS)

Nguồn: Các thông số do nhóm thực hiện mô phỏng đề xuất, phù hợp với các lĩnh vực sẵn có của lab.



Hình 6. Mô phỏng vị trí các điểm chấm trên cảm biến tại các vị trí khác của thấu. (A, B, C) Hội tụ phía trước thấu; (D, E, F) Hội tụ trên bề mặt thấu; (G, H, I) Hội tụ phía sau thấu.

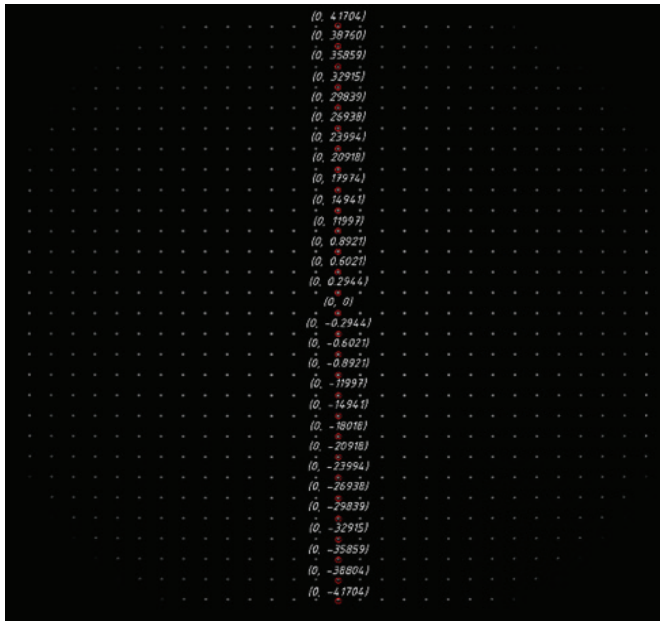
Xét vị trí của mặt phẳng thấu nằm tại tiêu diện của thấu L_1 , chùm tia tới đi qua ma trận vi thấu kính L_2 , tạo thành các điểm chấm cách nhau 0,3 mm (hình 6D, 6E và 6F). Dịch mặt phẳng thấu về phía L_1 ($\Delta > 0$), khiến chùm tia đi tới L_2 phân kỳ, tạo thành chùm tia có đường kính lớn hơn d, khoảng cách giữa các điểm chấm là $0,3 + h_{mn}$ (hình 6A, 6B và 6C). Tương tự, với $\Delta < 0$, khoảng cách giữa các chấm là $0,3 - h_{mn}$ (hình 6G, 6H và 6I).

Với các thông số đầu vào $f_1 = 25,436$ mm, $f_2 = 14,225$ mm, $l = l_1 + l_2 = 60,000$ mm, áp dụng phương trình (12) cho giá trị Δ là:

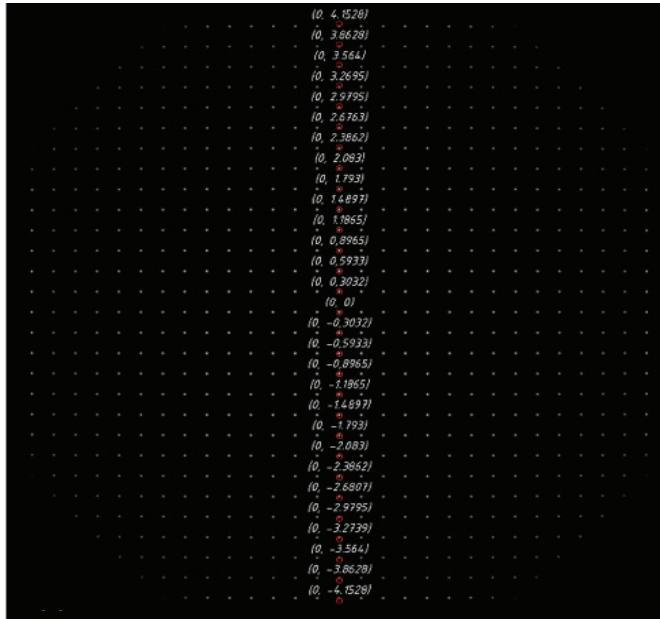
$$\Delta = \frac{646,99}{-97,578 - 28,45 \times \Gamma} \quad (13)$$

Với $\Gamma = \frac{\rho_{mn}}{h_{mn}}$ là hệ số phóng đại, ρ_{mn} được tính với $M = N = 29$.

(A)



(B)



Hình 7. Vị trí các điểm chấm với $\Delta=0$ (A) và $\Delta=-0,1$ (B).

Đầu tiên, điều chỉnh phôi trùng với mặt phẳng tiêu diện của L_1 (vị trí 1) và chụp ảnh các điểm chấm; sau đó lại dịch phôi ra xa -0,1 mm (vị trí 2) và cũng chụp ảnh các điểm chấm. Như vậy, sau hai lần dịch chuyển phôi có hai hình ảnh phân bố cường độ trên cảm biến tại vị trí 1 và 2 (hình 7). Không mất tính tổng quát và để đơn giản hóa tính toán, ta có thể khảo sát sự thay đổi các điểm chấm tại cột trung tâm ở hai vị trí 1 và 2. Sự thay đổi này là h chính là hiệu các tọa độ tại hai vị trí và được ghi lại trên bảng 2.

Bảng 2. Tọa độ và khoảng thay đổi.

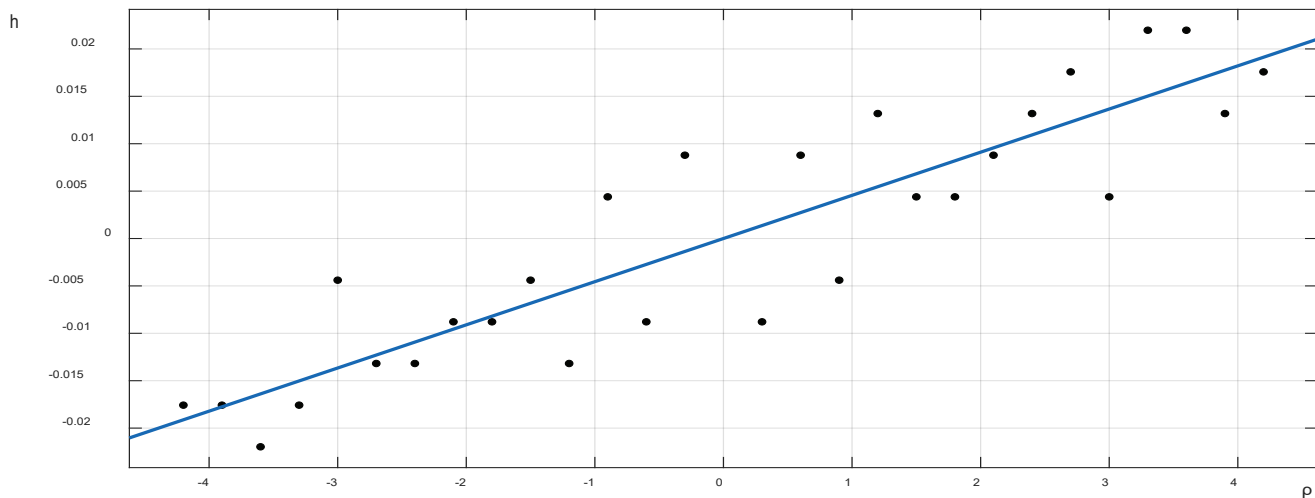
Hàng số	Tọa độ điểm chấm tại cột trung tâm ở vị trí 1	Tọa độ các điểm chấm tại cột trung tâm ở vị trí 2	h
1	(0; 4,1704)	(0; 4,1528)	0,0176
2	(0; 3,8760)	(0; 3,8628)	0,0132
3	(0; 3,5859)	(0; 3,5640)	0,0220
4	(0; 3,2915)	(0; 3,2695)	0,0220
5	(0; 2,9839)	(0; 2,9795)	0,0044
6	(0; 2,6938)	(0; 2,6763)	0,0176
7	(0; 2,3994)	(0; 2,3862)	0,0132
8	(0; 2,0918)	(0; 2,0830)	0,0088
9	(0; 1,7974)	(0; 1,7930)	0,0044
10	(0; 1,4941)	(0; 1,4897)	0,0044
11	(0; 1,1997)	(0; 1,1865)	0,0132
12	(0; 0,8921)	(0; 0,8965)	-0,0044
13	(0; 0,6021)	(0; 0,5933)	0,0088
14	(0; 0,2944)	(0; 0,3032)	-0,0088
15	(0; 0)	(0; 0)	0
16	(0; -0,2944)	(0; -0,3032)	0,0088
17	(0; -0,6021)	(0; -0,5933)	-0,0088
18	(0; -0,8921)	(0; -0,8965)	0,0044
19	(0; -1,1997)	(0; -1,1865)	-0,0132
20	(0; -1,4941)	(0; -1,4897)	-0,0044
21	(0; -1,8018)	(0; -1,7930)	-0,0088
22	(0; -2,0918)	(0; -2,0830)	-0,0088
23	(0; -2,3994)	(0; -2,3862)	-0,0132
24	(0; -2,6938)	(0; -2,6807)	-0,0132
25	(0; -2,9839)	(0; -2,9795)	-0,0044
26	(0; -3,2915)	(0; -3,2739)	-0,0176
27	(0; -3,5859)	(0; -3,5640)	-0,0220
28	(0; -3,8804)	(0; -3,8628)	-0,0176
29	(0; -4,1704)	(0; -4,1528)	-0,0176

Đơn vị: mm.

Dựa theo quan hệ tuyến tính giữa h và ρ (hình 8), sử dụng phép hồi quy tuyến tính để tìm hàm quan hệ giữa $h=f(\rho)$.

$$h=0,004553\rho \quad (14)$$

Để xác nhận lại kết quả này, chọn một giá trị ρ bất kỳ, ở đây lấy $\rho=2,6832$ (vị thấu kính tại vị trí (11,7)), tính được kết quả $\Delta=-0,1029$, sai khác 2,9% so với mô phỏng.



Hình 8. Biểu đồ thể hiện quan hệ tuyến tính giữa h và ρ .

4. Kết luận

Hệ quang được trình bày trong bài báo và kết quả mô phỏng trên phần mềm OpticStudio cho thấy khả năng định vị nhanh điểm hội tụ trên bề mặt phôi. Kết quả thu được chứng minh đây là một phương pháp đáng tin cậy với khả năng đo chính xác, có thể đo được khoảng cách tới bề mặt phôi theo cả hai chiều. Thông qua mô phỏng, ta có thể đánh giá được mô hình trước khi đưa vào hệ quang thực trong phòng thí nghiệm, với sai khác của hệ mô phỏng chỉ 2,9% so với tính toán lý thuyết. Hệ thống này đã chứng minh được độ nhạy phát hiện khi điểm hội tụ của tia laser trên bề mặt phôi thay đổi. Đồng thời, qua mô phỏng có thể đánh giá và kiểm nghiệm mô hình lý thuyết trước khi đưa vào sử dụng thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.03-2020.48. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Daly (2000), *Micro Lens Arrays*, 1st Edition, CRC Press, New York, 248pp.
- [2] S. Cai, Y. Sun, H. Chu, et al. (2021), "Microlenses arrays: Fabrication, materials, and applications", *Microsc. Res. Tech.*, **84**(11), pp.2784-2806, DOI: 10.1002/jemt.23818.
- [3] J. Chen, M. Chen, H. Wu, et al. (2022), "Distortion spot correction and center location base on deep neural network and MBAS in measuring large curvature aspheric optical element", *Optics Express*, **30**(17), pp.30466-30479, DOI: 10.1364/OE.462482.
- [4] Z. Ge, Z. Liu, Y. Huang, et al. (2023), "Analysis and design of a microlens array scanning system based on spherical aberration", *Applied Optics*, **62**(1), pp.227-234, DOI: 10.1364/AO.468180.
- [5] Y.J. Chang, C.Y. Wang, J.C. Hsu, et al. (2019), "Real-time laser-induced plasma monitoring in percussion pulsed laser material processing", *Measurement*, **135**, pp.905-912, DOI: 10.1016/j.measurement.2018.12.042.
- [6] C.C. Ho, J.J. He (2014), "On-line monitoring of laser-drilling process based on coaxial machine vision", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **15**, pp.671-678, DOI: 10.1007/S12541-014-0386-x.

- [7] C.C. Ho, Y.J. Chang, J.C. Hsu, et al. (2016), "Optical emission monitoring for defocusing laser percussion drilling", *Measurement*, **80**, pp.251-258, DOI: 10.1016/j.measurement.2015.10.031.
- [8] D.D. Vallejo, D. Ashkenasi, H.J. Eichler (2013), "Monitoring of focus position during laser processing based on plasma emission", *Phys. Procedia*, **41**, pp.911-918, DOI: 10.1016/j.phpro.2013.03.166.
- [9] B.X. Cao, P.L. Hoang, S. Ahn, et al. (2018a), "Real-time laser focusing system for high-precision micromachining using diffractive beam sampler and advanced image sensor", *Opt. Lasers Eng.*, **107**, pp.13-20, DOI: 10.1016/j.optlaseng.2018.03.002.
- [10] S. Ahn, B.X. Cao, P.H. Le, et al. (2017), "Automatic real-time focus control system for laser processing using dynamic focusing optical system", *Optics Express*, **25**(23), pp.28427-28441, DOI: 10.1364/OE.25.028427.
- [11] A. Kacaras, M. Bächle, M. Schwabe, et al. (2019), "Acoustic emission-based characterization of focal position during ultra-short pulse laser ablation", *Procedia CIRP*, **81**, pp.270-275, DOI: 10.1016/j.procir.2019.03.047.
- [12] Y. Cai, N.H. Cheung (2011), "Photoacoustic monitoring of the mass removed in pulsed laser ablation", *Microchemical Journal*, **97**(2), pp.109-112, DOI: 10.1016/j.microc.2010.08.001.
- [13] B.X. Cao, P.L. Hoang, S. Ahn, et al. (2017), "In-situ real-time focus detection during laser processing using double-hole masks and advanced image sensor software", *Sensors*, **17**(7), DOI: 10.3390/S17071540.
- [14] B.X. Cao, P.L. Hoang, S. Ahn, et al. (2018b), "Measurement of focal length based on laser-beam-spot tracking system using diffractive beam sampler", *Measurement*, **122**, pp.135-140, DOI: 10.1016/j.measurement.2018.03.011.
- [15] B.X. Cao, M. Bae, H. Sohn, et al. (2016), "Design and performance of a focus-detection system for use in laser micromachining", *Micromachines*, **7**(1), DOI: 10.3390/M17010002.
- [16] M. Chen, S. Takahashi, K. Takamasu (2016), "Multi-beam angle sensor for flatness measurement of mirror using circumferential scan technology", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, **17**, pp.1093-1099, DOI: 10.1007/S12541-016-0133-6.
- [17] C.Y. Jiang, W.S. Lau, T.M. Yue, et al. (1993), "On the maximum depth and profile of cut in pulsed Nd: YAG laser machining", *CIRP Annals*, **42**(1), pp.223-226, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)62430-5.
- [18] M. Chen, S. Takahashi, K. Takamasu (2015), "Development of high-precision micro-roundness measuring machine using a high-sensitivity and compact multi-beam angle sensor", *Precis. Eng.*, **42**, pp.276-282, DOI: 10.1016/j.precisioneng.2015.05.009.
- [19] W.J. Smith (2000), *Modern Optical Engineering*, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 617pp.

Nghiên cứu hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu ammonium polyphosphate được bao bọc bởi nhựa urea-melamine-formaldehyde và khả năng ứng dụng chế tạo composite chống cháy trên nền nhựa polypropylene

Nguyễn Thị Nhiệm¹, Đoàn Thị Hải¹, Hắc Thị Nhung¹, Hoàng Mai Hà^{1,2}, Nguyễn Văn Tuyền^{1,2}, Ngô Quốc Anh^{1,2}, Trần Quang Vinh^{1,2*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/8/2023; ngày chuyển phản biện 17/8/2023; ngày nhận phản biện 11/9/2023; ngày chấp nhận đăng 16/9/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, ammonium polyphosphate (APP) được nghiên cứu biến tính bằng phương pháp bọc với urea-melamine-formaldehyde (UMF) và ứng dụng làm chất độn chống cháy cho nhựa polypropylene (PP). APP đã được bọc thành công bằng UMF với hình thái thay đổi rõ rệt từ các khối đa diện APP 5-10 μm trở thành các hạt APP-UMF dạng khối cầu 0,5-1 μm . Vật liệu PP composite sử dụng 30% APP-UMF đạt mức V-0 (theo phương pháp UL-94V) và chỉ số ôxy tới hạn (LOI) đạt trên 27%, trở thành vật liệu có khả năng tự dập tắt lửa. Không những thế, với sự kết hợp APP-UMF (22,5%) và chất tạo than dipentaerythritol (DPER, 7,5%), vật liệu PP composite tạo thành có chỉ số LOI lên tới 34,57%. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TG-DTG cho thấy, vật liệu PP composite sử dụng APP-UMF kết hợp với DPER có độ bền nhiệt tốt hơn và lượng chất rắn còn lại lớn hơn so với vật liệu PP composite sử dụng APP không biến tính. Tính chất cơ lý thể hiện qua độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composite có sử dụng chất chống cháy đều giảm so với nhựa PP ban đầu, đặc biệt là khả năng đàn hồi, thể hiện qua thông số độ giãn dài khi đứt.

Từ khóa: ammonium polyphosphate, composite chống cháy, polypropylene, urea-melamine-formaldehyde.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Study of the morphology, structure, and properties of ammonium polyphosphate materials encapsulated by urea-melamine-formaldehyde resin, and the potential for manufacturing fire-resistant polypropylene composites

Thi Nham Nguyen¹, Thi Hai Doan¹, Thi Nhung Hac¹, Mai Ha Hoang^{1,2}, Van Tuyen Nguyen^{1,2}, Quoc Anh Ngo^{1,2}, Quang Vinh Tran^{1,2*}

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 14 August 2023; revised 11 September 2023; accepted 16 September 2023

Abstract:

In this study, ammonium polyphosphate (APP) has been functionalised through encapsulation with urea-melamine-formaldehyde (UMF) resin, imparting fire-resistant properties to enhance the flame retardancy of polypropylene (PP) plastic. The results revealed that the successful encapsulation of APP with UMF resulted in a significant morphological transformation from large polyhedral APP particles (5-10 micrometers) to small spherical APP-UMF particles (0.5-1 micrometer). A PP composite material comprising 30% APP-UMF achieved a V-0 rating (according to the UL-94 method) and a limiting oxygen index (LOI) value exceeding 27%, indicating self-extinguishing capabilities. Furthermore, by incorporating APP-UMF (22.5%) and dipentaerythritol (DPER, 7.5%), the LOI of the PP composite material reached a remarkably high value of 34.57%. The thermogravimetric analysis revealed that the PP composite incorporating the APP-UMF fire-retardant system in combination with DPER exhibited superior thermal stability and a significantly higher residue content compared to the composite with unmodified APP. The mechanical properties, as demonstrated through tensile strength and elongation at break, of composite materials using flame retardants show a decrease compared to the original PP plastic, particularly in terms of elasticity, as indicated by the elongation at break measurement.

Keywords: ammonium polyphosphate, fire-resistant composite, polypropylene, urea-melamine-formaldehyde.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: vinhqt79@gmail.com

1. Đặt vấn đề

APP là một chất độn chống cháy thương mại có công thức $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n(\text{OH})_2$. Đây là một trong các chất chống cháy chứa photpho được sử dụng để thay thế các chất chống cháy chứa halogen đang dần bị cấm sử dụng do những tác hại gây ra đối với môi trường và sức khỏe con người. APP thường được sử dụng trong một số loại nhựa nhiệt dẻo như polypropylene, polyethylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, polyethylene terephthalate hay nhựa nhiệt rắn như epoxy, polyurethane [1-5]. Để tăng hiệu quả sử dụng, vật liệu APP được nghiên cứu giúp tăng khả năng phân tán và tương hợp tốt với nền polyme bằng phương pháp biến tính với một số tác nhân như 3-amino-propyltrimethoxysilane, glycidyl methacrylate, butyl methacrylate, melamine-formaldehyde, polyurethane... [6-10]. Các kết quả đều cho thấy, so với APP ban đầu, APP biến tính với các tác nhân nêu trên có thể được phân tán tốt trong nền polyme và có độ hòa tan trong nước thấp hơn. Vật liệu polyme được chế tạo sử dụng APP biến tính có khả năng chống cháy cao hơn so với sử dụng APP không biến tính.

Urea-formaldehyde và melamine-formaldehyde là những vật liệu thường được sử dụng để biến tính, bọc các vật liệu khác, như photpho đỏ hay nhựa epoxy [11, 12] và urea-formaldehyde được chứng minh rất hữu ích trong việc tạo ra lớp than bảo vệ polyme trong quá trình cháy [13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp biến tính bao bọc vật liệu APP sử dụng vật liệu UMF tạo ra vật liệu có cấu trúc lõi-vỏ (APP-UMF) và sử dụng kết hợp với phụ gia dipentaerythritol tạo thành hệ chống cháy để chế tạo vật liệu nhựa PP có khả năng chống cháy. Các mẫu vật liệu được đặc trưng hình thái cấu trúc và tính chất bền nhiệt, chống cháy bằng các phương pháp phổ hồng ngoại, kính hiển vi điện tử quét, phân tích nhiệt, phương pháp đo LOI và phương pháp UL-94.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp thực nghiệm

2.1. Nguyên vật liệu

Nhựa polypropylene (1102K, ShenHua Chemical, Trung Quốc); Ammonium polyphosphate (Chanfeng chem, Trung Quốc); melamine ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); ethanol ($\geq 97\%$, Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd, Trung Quốc); Acid acetic ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Na_2CO_3 ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Ure ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Mỹ); Formaldehyde (36,5-38%, Sigma-Aldrich, Mỹ); Dipentaerythritol (technical grade, Sigma-Aldrich, Mỹ).

2.2. Chế tạo vật liệu ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde

Vật liệu APP-UMF được chế tạo bằng phương pháp insitu polyme hóa hai giai đoạn. Giai đoạn 1 chế tạo dung dịch chứa chất tiền polyme (prepolymer): Hòa tan lần lượt

10 g urea và 10 g melamine trong 50 ml dung dịch pha sẵn chứa nước cất và formaldehyde (với tỷ lệ mol là 3:1). Bổ sung thêm dung dịch Na_2CO_3 10% vào hỗn hợp trên đến khi dung dịch đạt giá trị pH trong khoảng 8-9. Tiếp tục khuấy và gia nhiệt ở 80°C trong 1 giờ thu được dung dịch chứa chất tiền polyme UMF.

Giai đoạn hai chế tạo vật liệu APP biến tính với UMF: Cho 40 g APP vào 100 ml ethanol, khuấy từ 15 phút, sau đó rung siêu âm 70°C trong 20 phút thu được hỗn hợp A. Nhỏ từ từ dung dịch UMF đã chuẩn bị ở trên vào hỗn hợp A, bổ sung thêm acid acetic đến khi pH dung dịch nằm trong khoảng 4-5 thu được dung dịch B. Đun hồi lưu có khuấy dung dịch B thu được trong 3 giờ ở nhiệt độ 80°C để thực hiện quá trình biến tính APP với UMF. Kết thúc quá trình xử lý thủy nhiệt, chất rắn được thu lại bằng cách lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và sấy chân không trong 6 giờ ở 40°C , thu được sản phẩm là APP-UMF.

2.3. Chế tạo vật liệu nhựa polypropylene có khả năng chống cháy bằng phương pháp trộn nóng chảy

Trước khi trộn, tất cả các vật liệu được sấy khô trong tủ sấy chân không ở 80°C trong 12 giờ. 50 g nhựa PP được đun nóng chảy trong 15 phút đầu tiên với tốc độ 50 vòng/phút ở 180°C trong máy trộn kín Brabender. Vật liệu APP-UMF với các hàm lượng khác nhau và DPER được thêm vào nhựa PP đã nóng chảy và tiếp tục trộn trong 4 phút.

Các mẫu thu được sau quá trình trộn nóng chảy được chuyển sang khuôn ép nóng trong máy đúc Brabender và được làm nóng ở 190°C , sau đó được ép ở áp lực 10 MPa trong 10 phút và làm nguội đến nhiệt độ phòng trong khi duy trì áp lực để thu được tấm composite.

2.4. Các phương pháp đặc trưng vật liệu

Vật liệu được đặc trưng các tính chất bằng các phương pháp như: kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800, Nhật Bản), phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR, Nicolet IMPACT-410, Canada, ở nhiệt độ phòng, số sóng $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), phân tích nhiệt (TG-DTG, Labsys TG, SETARAM, Pháp, được thực hiện trong khoảng nhiệt độ $0\text{-}800^\circ\text{C}$ dưới dòng khí argon và tốc độ nâng nhiệt là $10^\circ\text{C}/\text{phút}$).

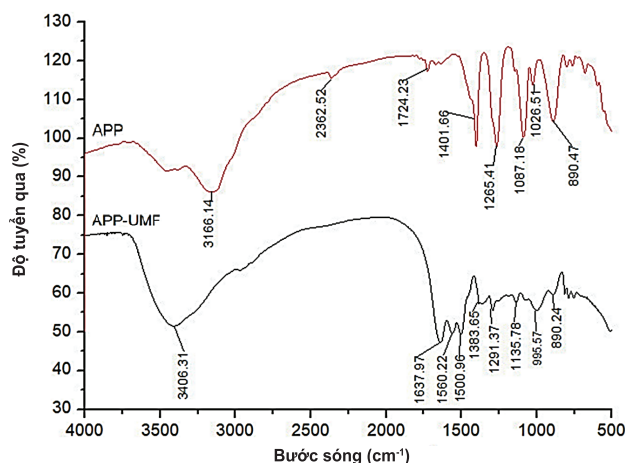
Khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu được đánh giá bằng phương pháp UL-94-V được thực hiện theo ASTM D 3801-96 trên thiết bị đo cháy Atlas Electric HVUL-94 (Atlas Electric Devices Co. Ltd, Mỹ) và phân tích LOI trên thiết bị JF-3 (Jiangning Analytical Instrument Factory, Trung Quốc) theo tiêu chuẩn GB/T 10707-2008 với độ dày của tấm composite là 3,4 mm.

Tính chất cơ lý độ bền kéo của các mẫu vật liệu được đánh giá sử dụng phương pháp thử theo ISO 527 trên thiết bị thử nghiệm cơ lý vật liệu đa năng AGX-50kNVD, SHIMADZU, Nhật Bản.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả đặc trưng vật liệu ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde

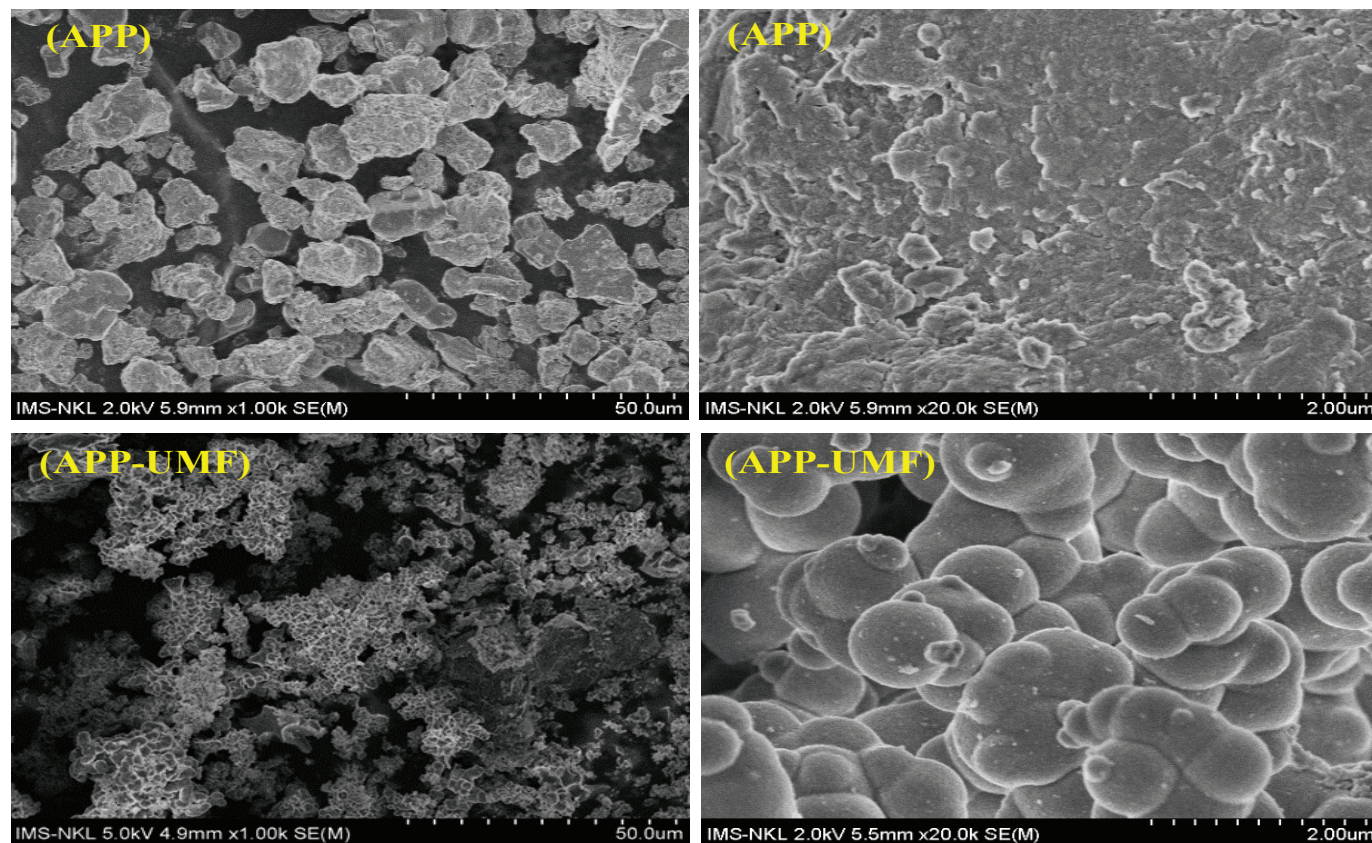
Phổ FT-IR của mẫu APP và APP-UMF được đưa ra trong hình 1. Các peak đặc trưng của APP tại các số sóng bao gồm 3166 cm^{-1} (N-H), $1265,41\text{ cm}^{-1}$ (P=O), $1087,18\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng P-O), $890,47\text{ cm}^{-1}$ (dao động không



Hình 1. Phổ FT-IR của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

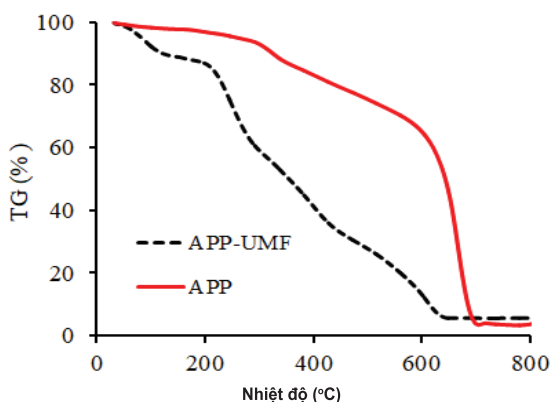
đối xứng P-O) và $1026,51\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng của PO_2 và PO_3) [14]. Đối với phổ FT-IR của mẫu APP-UMF, các peak chính đặc trưng cho APP bị thay đổi khá nhiều về vị trí và có cường độ thấp hơn rất nhiều, tương ứng là các peak ở số sóng $1291,27\text{ cm}^{-1}$ (P=O); $1135,78\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng P-O); $890,24\text{ cm}^{-1}$ (dao động không đối xứng P-O) và $995,57\text{ cm}^{-1}$ (dao động đối xứng của PO_2 và PO_3). Đây có thể là kết quả của hiện tượng các hạt APP bị bọc kín bởi UMF làm thay đổi các peak đặc trưng của APP. Ngoài ra, Phổ FT-IR của APP-UMF còn có các peak đặc trưng cho melamine và urea. Peak ở số sóng 1560 cm^{-1} là dao động của liên kết C=C trong vòng thơm của melamine [14, 15], và peak ở số sóng $1637,97\text{ cm}^{-1}$ là dao động của liên kết C=O trong urea [14, 15]. Kết quả này cho thấy sự có mặt của UMF trên vật liệu APP-UMF.

Hình 2 thể hiện ảnh SEM của vật liệu APP thương mại và vật liệu APP đã được biến tính bằng bọc với UMF. Có thể quan sát được rằng, các hạt APP thương mại là các khối đa diện với kích thước không đồng đều từ 5-20 micromet. Việc biến tính bằng hợp chất UMF ảnh hưởng lớn tới hình thái học và bề mặt của vật liệu. Vật liệu APP-UMF có hình thái biến đổi rõ rệt, xuất hiện dưới dạng các hạt nhỏ dạng cầu có bề mặt nhẵn mịn dính kết với nhau, kích thước khá đồng đều khoảng 0,5-1,0 micromet. Các hạt dạng hình cầu nhỏ này chính là các hạt APP-UMF với lớp vỏ UMF bao bọc các hạt APP. Ngoài ra, kết quả ảnh SEM cũng cho thấy, các khối đa



Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

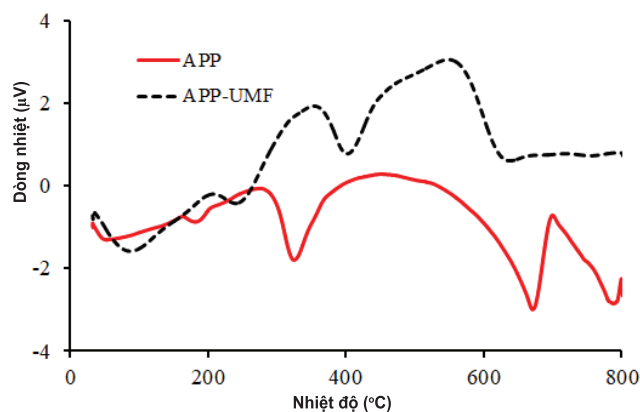
diện APP có kích thước lớn này ban đầu có thể là tập hợp của các hạt nhỏ kết tụ với nhau tạo thành. Quá trình biến tính làm phá vỡ các khối đa diện, tạo thành các hạt nhỏ và được bao bọc bởi UMF trong quá trình biến tính, tạo thành vật liệu APP-UMF có cấu trúc lõi-vỏ. Các kết quả SEM kết hợp với FT-IR đã chứng tỏ rằng APP được biến tính thành công bằng phương pháp bọc với UMF.



Hình 3. Đường TG của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

Giản đồ phân tích nhiệt TG-DTG của APP và APP-UMF được chỉ ra trên hình 3 và 4. Quan sát đường TG và DTG của mẫu cho thấy APP gần như không giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 30-200°C. Tuy nhiên, đường cong DTG vẫn cho thấy sự xuất hiện peak thu nhiệt nhỏ ở 184,61°C. Giá trị nhiệt độ này đồng thời cũng là nhiệt độ nóng chảy của APP. Do vậy, peak này được hình thành bởi quá trình thu nhiệt nóng chảy của APP. Theo báo cáo trong các nghiên cứu đã thực hiện thì quá trình phân hủy nhiệt của APP gồm hai giai đoạn [16, 17]. Giai đoạn 1 là quá trình phân hủy APP trong khoảng nhiệt độ 200-500°C giải phóng NH_3 , H_2O , tạo thành acid polyphosphoric dẫn đến sự giảm 24,65% khối lượng. Giai đoạn này thể hiện đỉnh thu nhiệt trên đường cong DTG ở nhiệt độ 324,65°C. Sự phân hủy này còn dẫn đến hình thành cấu trúc mạng lưới liên kết không gian ba chiều P-O-P giúp bền nhiệt tốt hơn [18]. Quá trình thứ hai diễn ra trong khoảng 500-700°C, đây là quá trình phân hủy nhiệt chính của APP kèm theo sự sụt giảm khối lượng lên tới 71,66% và đỉnh peak thu nhiệt ở 670,52°C. Sự sụt giảm khối lượng lớn này là do quá trình phân hủy acid poly phosphoric tạo thành axit poly metaphosphoric, trong khi đó acid metaphosphoric dễ dàng bay hơi. Phần còn lại là cấu trúc mạng lưới liên kết chéo không gian ba chiều P-O-P sẽ bị phân hủy nhiệt tạo thành lớp bột than P, đây chính là lớp bột than có tác dụng cách ly không bắt cháy để bảo vệ vật liệu composite khỏi nguồn nhiệt.

Giản đồ phân tích nhiệt của APP biến tính với UMF (APP-UMF) khác với giản đồ phân tích nhiệt của APP. Ngoài hai peak thu nhiệt chính 403,7 và 635,9°C (tương ứng với hai quá trình phân hủy nhiệt của APP) còn có sự xuất hiện hai peak thu nhiệt nhỏ ở 88,06 và 247,52°C (hình 4). Sự xuất hiện của UMF làm cho quá trình phân hủy nhiệt



Hình 4. Đường DTG của vật liệu ammonium polyphosphate và ammonium polyphosphate-urea-melamine-formaldehyde.

của APP ở giai đoạn thứ nhất xảy ra chậm hơn thể hiện ở peak thu nhiệt ở 403,7°C (so với APP không biến tính là 324,65°C). Bên cạnh đó, quan sát trên hình 3 có thể thấy tốc độ phân hủy nhiệt của APP-UMF ở giai đoạn đầu xảy ra nhanh hơn so với mẫu APP không biến tính (trong khoảng trước 500°C), nhưng từ 500°C trở đi thì quá trình này xảy ra chậm hơn. Kết thúc quá trình phân hủy nhiệt thì lượng cặn còn lại của hai mẫu là khá giống nhau.

Từ các phân tích trên cho thấy, vật liệu APP-UMF có sự sụt giảm khối lượng xảy ra sớm và với tốc độ nhanh hơn. Điều này dẫn đến khả năng sớm tạo ra lớp than ở nhiệt độ thấp, bảo vệ được vật liệu khi nhiệt độ tăng lên. Ngoài ra việc phân hủy ở nhiệt độ thấp giúp sớm tạo ra các tác nhân diệt gốc tự do như NH_3 hay tác nhân làm loãng nồng độ oxi như NH_3 và H_2O . Đây chính là kết quả của sự tương tác giữa APP và UMF.

3.2. Kết quả tính chất nhiệt của vật liệu composite

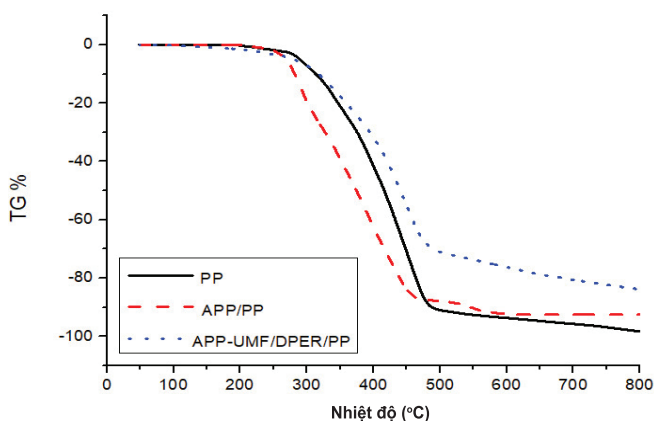
Bảng 1. Kết quả đánh giá khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu trên nền nhựa polypropylene.

Thứ tự	Mẫu	Thành phần các chất (%)				UL-94	LOI (%)
		PP	APP	APP-UMF	DPER		
1	PP	100	0	0	0	NR	NR
2	APP/PP	70	30,0			NR	19,00
3	APP-UMF/PP	70		30,0		V-0	27,23
4	APP-UMF/DPER/PP	70		22,5	7,5	V-0	34,57

NR: no rating (không đánh giá được).

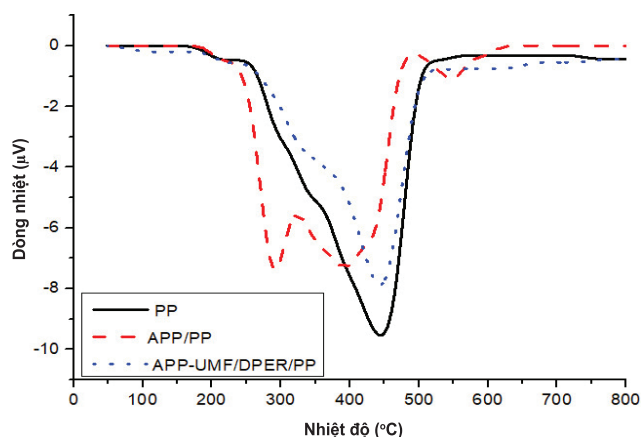
Kết quả đánh giá khả năng chống cháy của các mẫu vật liệu PP composite chế tạo được bằng phương pháp đo LOI và UL-94 được trình bày ở bảng 1. Vật liệu nhựa PP khi chưa thêm chất chống cháy hoàn toàn không có khả năng chống cháy. Sau khi thêm chất chống cháy APP và APP-UMF khả năng chống cháy của vật liệu tăng lên rõ rệt. Kết quả cho thấy, khả năng cải thiện khả năng chống cháy đối với vật liệu PP composite của chất chống cháy APP-UMF tốt hơn rất nhiều so với APP không biến tính. Với việc sử

dùng APP-UMF, vật liệu PP composite thu được đạt mức chống cháy V-0 (mức chống cháy cao nhất theo phương pháp UL-94) và giá trị LOI đạt 27,23%, đạt mức vật liệu có khả năng tự dập cháy (chỉ số LOI bằng 27% là giá trị cần thiết để vật liệu có khả năng tự dập tắt [19, 20]).



Hình 5. Đường TG của vật liệu polypropylene, ammonium polyphosphate/polypropylene, ammonium polyphosphate-UMF/DPER/polypropylene.

Các đường cong TG và DTG của nhựa PP nguyên chất và vật liệu vật liệu PP composite có khả năng chống cháy được thể hiện trong hình 5 và hình 6. Có thể thấy rõ rằng, PP nguyên chất bắt đầu phân hủy ở khoảng 200°C và gần như phân hủy hoàn toàn ở 500°C. Giá trị T_{max} của quá trình là 444,67°C, như quan sát trong hình 6. Vật liệu APP/PP cho khả năng phân hủy ở nhiệt độ thấp sớm hơn. Quá trình phân hủy tách thành 3 giai đoạn, tương ứng với các giá trị T_{max} lần lượt là 287,24°C (phân hủy APP), 385,76°C (phân hủy composite) và 542,36°C (phân hủy than), tương tự như đối với quá trình phân hủy nhiệt của vật liệu PP composite sử dụng APP biến tính với melamine formaldehyde (MF) phối hợp với pentaerythritol (PER) [15].



Hình 6. Đường DTG của vật liệu polypropylene, ammonium polyphosphate/polypropylene, ammonium polyphosphate-UMF/DPER/polypropylene.

So với vật liệu composite APP/PP, quá trình phân hủy của vật liệu composite APP-UMF/DPER/PP diễn ra ở nhiệt độ rất sớm dưới 200°C. Khi nhiệt độ tăng trên 200°C, đường cong TG của vật liệu APP-UMF/DPER/PP cũng được mở rộng về phía nhiệt độ cao hơn và chỉ có quá trình phân hủy một giai đoạn như nhựa PP nguyên chất. Lượng than còn lại ở 800°C của vật liệu APP-UMF/DPER/PP là 14,71%, cao hơn nhiều so với của vật liệu APP/PP và PP chỉ lần lượt là 7,43 và 0,07% (bảng 2) cho thấy khả năng bền nhiệt tốt hơn rất nhiều của vật liệu APP-UMF/DPER/PP so với các vật liệu còn lại. Kết quả này có thể cho phép đưa ra nhận xét hệ chất chống cháy APP-UMF, chất phụ gia DPER và nhựa PP đã tạo thành một liên kết thống nhất, các thành phần chất chống cháy, phụ gia được phân tán đều trên nhựa nền PP.

Bảng 2. Lượng chất rắn còn lại tính toán từ kết quả TG-DTG của các vật liệu.

Thứ tự	Mẫu	Chất rắn còn lại (% khối lượng)
1	PP	0,07
2	APP/PP	7,43
3	APP-UMF/DPER/PP	14,71

DPER là chất phụ gia giúp tăng nhanh quá trình cacbon hóa theo nhiệt độ tạo thành lớp than bảo vệ polyme nền. Trong nghiên cứu này, để cải thiện cao hơn nữa khả năng chống cháy của vật liệu PP composite, DPER đã được thêm vào vật liệu nhựa PP composite cùng với chất chống cháy APP-UMF, tạo thành hệ chất chống cháy phòng nổ hoàn thiện bao gồm 3 thành phần: chất phòng nổ (APP), chất thổi tạo khí (UMF) và chất than hóa (DPER). Ngoài ra, thành phần UMF cũng có khả năng làm tăng nhanh quá trình than hóa do tác dụng của UF [13]. Kết quả thu được cho thấy, khả năng chống cháy của vật liệu APP-UMF/DPER/PP tăng đáng kể so với APP-UMF/PP, với giá trị LOI tăng từ 27,23% lên giá trị rất cao 34,57%.

3.3. Kết quả độ bền kéo của vật liệu composite

Các chất chống cháy APP-UMF và DPER đưa lên nhựa PP đã làm tăng đáng kể khả năng chống cháy của vật liệu composite thu được. Tuy nhiên, tính chất cơ lý của các vật liệu composite thu được đều đã bị giảm so với nhựa PP ban đầu, thể hiện qua thông số tính chất cơ lý độ bền kéo (ứng suất kéo) và độ giãn dài khi đứt của các mẫu composite thu được so với nhựa PP ban đầu được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3. Tính chất cơ lý (độ bền kéo, độ giãn dài khi đứt) của các vật liệu.

Thứ tự	Mẫu	Độ bền kéo (Mpa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
1	PP	35,15	65,26
2	APP/PP	23,63	29,29
3	APP-UMF/PP	25,12	35,13
4	APP-UMF/DPER/PP	32,81	14,85

APP được biến tính với UMF làm tăng khả năng tương hợp và phân tán của vật liệu APP-UMF trên PP so với APP không biến tính. Kết quả cho thấy, không những khả năng chống cháy của vật liệu composite trên nền PP sử dụng APP-UMF (mẫu APP-UMF/PP) tốt hơn so với sử dụng APP không biến tính (mẫu APP-UMF/PP) (bảng 1), mà các thông số độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt cũng tăng lên (bảng 3). Độ bền kéo tăng từ 23,63 lên 25,12 Mpa, độ giãn dài khi đứt tăng từ 29,29 lên 35,13%. Tuy nhiên, các tính chất cơ lý này của các mẫu composite thấp hơn đáng kể so với của nhựa PP ban đầu, đặc biệt là độ giãn dài khi đứt.

Hơn thế nữa, khi thay thế một phần (7,5%) APP-UMF bằng DPER (mẫu APP-UMF/DPER/PP), thông số độ bền kéo tiếp tục được cải thiện, đạt 32,81 Mpa, gần đạt ngưỡng độ bền kéo của nhựa PP ban đầu (35,15 Mpa). Tuy nhiên, thông số độ giãn dài khi đứt của mẫu APP-UMF/DPER/PP chỉ đạt 14,85%, tiếp tục giảm sâu hơn nữa so với mẫu không có DPER (APP-UMF/PP; 35,13%). Kết quả này cho thấy việc bổ sung DPER mặc dù giúp vật liệu APP-UMF/DPER/PP tăng khả năng chống cháy lên đáng kể (bảng 1) và có thể đã làm tăng khả năng tương tác giữa các thành phần trong vật liệu composite (tăng độ bền kéo) nhưng lại làm cho vật liệu bị giảm đi nhiều tính dẻo dai, khả năng kéo dãn so với nhựa PP ban đầu.

4. Kết luận

Vật liệu APP biến tính bằng phương pháp bọc với UMF và vật liệu composite APP-UMF/PP và APP-UMF/DPER/PP có khả năng chống cháy đã được nghiên cứu chế tạo thành công. Quá trình biến tính APP với UMF đã làm thay đổi hoàn toàn hình thái cấu trúc của vật liệu APP, tạo thành chất chống cháy có khả năng tương hợp tốt hơn với nhựa polyme nền thể hiện qua khả năng chống cháy của các vật liệu composite trên cơ sở nhựa nền PP đã chế tạo được. Vật liệu composite APP-UMF/PP và APP-UMF/DPER/PP có khả năng chống cháy tốt hơn rất nhiều so với nhựa nền PP và vật liệu sử dụng phụ gia chưa biến tính là APP. Tất cả các mẫu composite sử dụng UMF-APP và DPER đều có khả năng tự dập tắt lửa với mức V-0 theo phương pháp UL-94 và chỉ số LOI đạt cao hơn 27%. Tuy nhiên, tính chất cơ lý độ bền kéo và độ giãn dài khi đứt của các vật liệu composite đều giảm đáng kể so với vật liệu nhựa PP ban đầu, đặc biệt là độ giãn dài khi đứt. Mặc dù vậy, việc biến tính APP với UMF đã làm tăng khả năng phân tán, tương hợp của vật liệu APP-UMF trên nền PP, giúp cải thiện hơn tính chất cơ lý của vật liệu composite thu được (APP-UMF/PP) so với vật liệu APP/PP sử dụng vật liệu APP không biến tính.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài mã số TĐPCCC.04/21-23. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Z.B. Shao, C. Deng, Y. Tan, et al. (2014), "Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene", *J. Mater. Chem. A*, **2**, pp.13955-13965, DOI: 10.1039/C4TA02778G.
- [2] M. Pan, C. Mei, G. Li, et al. (2014), "Ammonium polyphosphate improving physicochemical properties of rice straw-high density polyethylene composites", *Trans. of The Chin. Soc. Agric. Eng.*, **30**(16), pp.328-333.
- [3] D. Yang, Q.Q. Cao, X.H. Huang, et al. (2014), "Influence of morphology on the flame retardancy of polystyrene/nylon-6/ammonium polyphosphate/clay blends", *Journal Indexing and Metrics*, **26**(5), pp.507-516, DOI: 10.1177/0954008314520789.
- [4] H. Ding, K. Huang, S. Li, et al. (2017), "Flame retardancy and thermal degradation of halogen-free flame-retardant biobased polyurethane composites based on ammonium polyphosphate and aluminium hypophosphite", *Polymer Testing*, **62**, pp.325-334, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.07.017.
- [5] J. Long, B. Liang, Z. Wang (2020), "Enhanced mechanical properties of APP flame-retardant epoxy resin by phosphorus-modified graphene oxide", *Macromol. Eng.*, **49**, pp.91-100, DOI: 10.1080/14658011.2019.1710067.
- [6] H. Lin, H. Yan, B. Liu, et al. (2011), "The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites", *Polym. Degrad. Stab.*, **96**(7), pp.1382-1388, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.016.
- [7] J.C. Liu, M.J. Xu, T. Lai, et al. (2015), "Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy, water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**(40), pp.9733-9741, DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01670.
- [8] Q. Tang, B. Wang, G. Tang, et al. (2014), "Preparation of microcapsulated ammonium polyphosphate, pentaerythritol with glycidyl methacrylate, butyl methacrylate and their synergistic flame-retardancy for ethylene vinyl acetate copolymer", *Polym. Adv. Technol.*, **25**(1), pp.73-82, DOI: 10.1002/pat.3207.
- [9] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, et al. (2005), "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part I: Coacervation technique", *React. Funct. Polym.*, **64**(3), pp.127-138, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.004.
- [10] D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, et al. (2006), "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II: Interfacial polymerization technique", *React. Funct. Polym.*, **66**(10), pp.1118-1125, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.02.001.
- [11] Q. Wu, J. Lu, B. Qu (2003), "Preparation and characterization of microcapsulated red phosphorus and its flame-retardant mechanism in halogen-free flame retardant polyolefins", *Polym. Int.*, **52**(8), pp.1326-1331, DOI: 10.1002/pi.1115.
- [12] L. Yuan, G. Liang, J. Xie, et al. (2006), "Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", *Polym.*, **47**(15), pp.5338-5349, DOI: 10.1016/j.polymer.2006.05.051.
- [13] B. Garba, A.N. Eboatu, F.W. Abdulrahman (1996), "Effect of dimethylol urea as a flame retardant formulation on some cellulosic fabric materials", *Fire Mater.*, **20**(3), pp.155-157, DOI: 10.1002/(SICI)1099-1018(199605)20:3<155::AID-FAM557>3.0.CO;2-R.
- [14] N.H. Dinh, T.T. Da (1999), *Application of Some Spectroscopic Methods to Study Molecular Structure*, Education Publishing House, 352pp (in Vietnamese).
- [15] K. Wu, Z.A. Wang, H.J. Liang (2007), "Microencapsulation of ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene", *Polym. Composites*, **29**(8), pp.854-860, DOI: 10.1002/pc.20459.
- [16] A.S. Marwa, A.H. Adly, A.S. Alaa (2014), "Synthesis and characterization of nanosized ammonium polyphosphate", *Canadian J. Appl. Sci.*, **3**(4), pp.94-99.
- [17] J.W. Gu, G.C. Zhang, S.L. Dong, et al. (2007), "Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings", *Surf. Coat. Technol.*, **201**(18), pp.7835-7841, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.03.020.
- [18] Q. Wu, B.J. Qu (2001), "Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flame-retardant polypropylene", *Polym. Degrad. Stab.*, **74**(2), pp.255-261, DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00155-0.
- [19] M. Easson, B. Condon, M.Y. Tarver (2011), "Cyanuric chloride derivatives for cotton textile treatment-synthesis, analysis, and flammability testing", *AATCC Review*, **11**(6), pp.60-66.
- [20] B. Scharfel (2010), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, 2nd Edn. Boca Raton, FL: CRC Press, 853pp.

Nghiên cứu tăng cường khả năng sinh astaxanthin ở nấm men *Rhodospiridium toruloides* sử dụng tác nhân gây đột biến benomyl và đánh giá hoạt tính bắt gốc tự do ABTS của astaxanthin

Trần Thị Tuyết Nhung^{1,2}, Ngô Đại Nghiệp^{1*}

¹Khoa Sinh học - Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Tôn Đức Thắng, 19 Nguyễn Hữu Thọ, phường Tân Phong, quận 7, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/11/2022; ngày chuyển phản biện 3/12/2022; ngày nhận phản biện 28/12/2022; ngày chấp nhận đăng 10/1/2023

Tóm tắt:

Astaxanthin là một xanthophyll carotenoid, có giá trị về mặt kinh tế khi được dùng làm chất tạo màu trong thực phẩm cũng như ứng dụng trong y dược. Nghiên cứu này sử dụng tác nhân ngẫu nhiên là chất diệt nấm benomyl để tăng cường sinh tổng hợp astaxanthin từ chủng nấm men *Rhodospiridium toruloides*. Benomyl đã cho hiệu quả gây đột biến tăng cường sinh astaxanthin ở các nồng độ thử nghiệm. Trong số các chủng đột biến được sàng lọc, chủng nấm men đã đột biến B18 (1138,51 µg/l) cho khả năng tích lũy astaxanthin cao hơn 3,1 lần so với chủng bố mẹ. Chủng B18 có thời gian pha lag ngắn khoảng 5 giờ nuôi cấy và đi vào pha cân bằng sau 33 giờ, kéo dài trong 30 giờ và vào pha suy tàn sau 63 giờ lên men. Sau 96 giờ lên men là thời điểm hàm lượng astaxanthin tích lũy cao nhất, đạt 1138 µg/l. Kết quả thể hiện cao chiết astaxanthin thu được từ chủng B18 đột biến có khả năng dập tắt gốc tự do 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) ($IC_{50}=8,531$ µg/ml) cao gấp 6,2 lần so với vitamin E.

Từ khoá: astaxanthin, benomyl, *Rhodospiridium toruloides*, 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid).

Chỉ số phân loại: 1.6, 2.8

Study on the effect of benomyl on the ability to enhance astaxanthin production of *Rhodospiridium toruloides* and evaluate the free radical scavenging activity ABTS of astaxanthin

Thi Tuyet Nhung Tran^{1,2}, Dai-Nghiep Ngo^{1*}

¹Faculty of Biology - Biotechnology, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, 19 Nguyen Huu Tho Street, Tan Phong Ward, District 7, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 29 November 2022; revised 28 December 2022; accepted 10 January 2023

Abstract:

Astaxanthin is a xanthophyll carotenoid and it has economic value when it has been used as a colorant in food as well as when applied in medicine. This work aimed to attain *Rhodospiridium toruloides* mutants for enhanced astaxanthin accumulation using a benomyl agent. Benomyl treatment was shown to be efficient at different investigated concentrations for enhanced astaxanthin production of yeast. Among the screened mutants, B18 (1138.51 µg/l astaxanthin content) exhibited the highest astaxanthin production which was 3.1 times higher than that of the wild type. Mutant strain B18 consists of four phases including a lag phase of about 5 hours, 33 hours of log phase, 30 hours of stationary phase and a death phase after 63 hours of inoculation. The highest accumulated astaxanthin was 1138 µg/l after 96 hours of inoculation. The results showed that the scavenging capacity of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) - ABTS free radicals from the crude extract of astaxanthin from mutant strain B18 with $IC_{50}=8.531$ µg/ml was 6.2 times higher than that of vitamin E.

Keywords: astaxanthin, benomyl, *Rhodospiridium toruloides*, 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid).

Classification numbers: 1.6, 2.8

*Tác giả liên hệ: Email: ndnghiep@hcmus.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Astaxanthin là một sắc tố màu đỏ cam, thuộc nhóm xanthophyll carotenoid và được sinh tổng hợp bởi nhiều loại vi tảo, vi khuẩn và nấm, cũng như tích lũy trong các sinh vật biển như cá hồi, tôm, cua và nhuyễn thể [1]. Astaxanthin được sử dụng nhiều để làm thức ăn nuôi cá và động vật giáp xác, loại astaxanthin này thường được tổng hợp hoá học hoặc sử dụng công nghệ sinh học để tạo ra [2]. Tuy nhiên, astaxanthin từ nguồn tự nhiên được ưa chuộng hơn vì mang tính an toàn cao hơn khi ứng dụng làm chất phụ gia thực phẩm, đồng thời tăng khả năng hấp phụ của động vật chủ [3]. Gần đây ứng dụng của astaxanthin trong các ngành dược lý và y học đang nhận được nhiều sự quan tâm, nhờ vào hoạt tính sinh học tiềm năng của hợp chất bao gồm kháng oxy hóa mạnh, kháng viêm, ngăn ngừa tiểu đường, ngăn các bệnh về tim mạch, chống ung thư... [4, 5].

Vi tảo *Haematococcus pluvialis*, hay còn gọi là vi tảo xanh, là nguồn thu nhận chính của astaxanthin phục vụ tiêu dùng của con người và có tiềm năng lớn nhất về cung cấp astaxanthin trong các nguồn được đề xuất [6]. Astaxanthin cũng được tìm thấy trong nấm men *Xanthophyllomyces dendrorhous* (tên gọi trước đây là *Phaffia rhodozyma*), trong thực vật, một số loại nấm *Chlorococcum* sp., *Chlorella zofingiensis* và vi khuẩn biển *Agrobacterium aurantiacum* [7, 8]. Hiện nay, nhu cầu sử dụng astaxanthin trong các ngành công nghiệp khác nhau như nuôi trồng thủy sản, mỹ phẩm, thực phẩm, dinh dưỡng và dược phẩm ngày càng tăng cao. Tuy nhiên các loài vi sinh vật kể trên đều có những hạn chế nhất định trong ứng dụng công nghiệp như đòi hỏi chi phí cao kỹ thuật nuôi cấy và tăng trưởng chậm của tế bào. *R. toruloides* là nấm men có thể dùng lignocellulose làm cơ chất để lên men và có khả năng sinh tổng hợp carotenoid [7, 8]. Nấm men *R. toruloides* được công bố là đối tượng sinh carotenoid nhiều tiềm năng do có thể sử dụng các nguồn carbon phế phẩm như lignocellulose để sinh trưởng và phát triển nhanh [6, 9]. Nhưng chủng *R. toruloides* hoang dại lại bị hạn chế trong ứng dụng ở quy mô công nghiệp do cho hàm lượng tích lũy astaxanthin thấp. Vì vậy việc nghiên cứu tạo chủng đột biến tăng cường sinh tổng hợp astaxanthin của chủng *R. toruloides* có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Trong phạm vi nghiên cứu này, benomyl được sử dụng là tác nhân để gây đột biến trên chủng nấm men *R. toruloides* nhằm thu nhận và sàng lọc chủng đột biến tăng sinh tổng hợp astaxanthin so với chủng *R. toruloides* ban đầu được phân lập từ D.N. Ngo và cs (2014) [10]. Ngoài ra, cao chiết thô astaxanthin cũng được thử nghiệm hoạt tính kháng oxy hóa bằng phương pháp bắt gốc tự do 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid).

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Nấm men *R. toruloides* chủng gốc được phân lập từ D.N. Ngo và cs (2014) [10], giống được lưu trữ trong glycerol 20% ở nhiệt độ -80°C tại Phòng thí nghiệm Bộ môn Sinh hóa, Khoa Sinh học - Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh. Các chủng nấm men đột biến được thu nhận, sàng lọc và lựa chọn ngẫu nhiên dựa trên màu sắc của khuẩn lạc so với màu sắc của chủng nấm men phân lập ban đầu.

Môi trường Hansen lỏng dùng để nuôi cấy và nhân giống *R. toruloides* có pH 6 và gồm các thành phần: 50 g/l glucose, 10 g/l peptone, 3 g/l KH_2PO_4 và 3 g/l MgSO_4 . Tỷ lệ giống bổ sung là 5% ở mỗi lần nhân giống 100 ml, nuôi cấy lắc 200 vòng/phút ở nhiệt độ phòng ($30 \pm 1^\circ\text{C}$) trong 96 giờ.

2.2. Sàng lọc và tuyển chọn chủng nấm men *Rhodospiridium toruloides* đột biến bằng tác nhân benomyl

Tiến hành nuôi cấy nấm men đến mật độ tế bào khoảng 10^8 tế bào/ml rồi xử lý với benomyl gây đột biến [11]. Dịch huyền phù tế bào (1 ml) được ủ với benomyl ở các nồng độ khác nhau: 5; 2; 1; 0,5; 0,1; 0,05; 0,01 và 0,005 mg/ml, vortex nhẹ, sau đó ủ lắc trong 60 phút. Dịch huyền phù tế bào sau xử lý với tác nhân benomyl (100 μl) được pha loãng ở nồng độ 10^{-3} và cấy trang trên đĩa có môi trường thạch Hansen và ủ ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$ trong thời gian 7 ngày (điều kiện tránh sáng). Đếm số lượng khuẩn lạc mọc trên các đĩa petri để tính toán tỷ lệ sống của tế bào nấm men sau xử lý với benomyl. Chọn lọc những khuẩn lạc nấm men có màu sắc thay đổi so với chủng gốc theo hướng tăng sắc tố đỏ hoặc cam, sau đó nuôi cấy trên môi trường lỏng Hansen trong 96 giờ ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$, lắc 200 vòng/phút rồi đem đi xác định hàm lượng astaxanthin và sinh khối tế bào.

2.3. Xác định đường cong tăng trưởng và thời điểm thu nhận astaxanthin thích hợp của chủng nấm men đột biến

Đồ thị tương quan tuyến tính được xây dựng dựa trên giá trị mật độ quang ở bước sóng 610 nm ($\text{OD}_{610\text{nm}}$) và log N/ml mật độ tế bào nấm men [12]. Huyền phù nấm men được tiến hành pha loãng thành các dung dịch có độ đục đo ở $\text{OD}_{610\text{nm}}$ theo một dãy các giá trị từ 0,1 đến 1,0 với độ tăng là 0,1. Từ các dung dịch có độ đục như trên, pha loãng và dùng buồng đếm hồng cầu để đếm số lượng tế bào nấm men. Tính mật độ tế bào (N/ml) và dựng đồ thị đường cong tăng trưởng giữa giá trị $\text{OD}_{610\text{nm}}$ và log N/ml mật độ tế bào.

Cho vào 100 ml môi trường lỏng Hansen dịch tế bào nấm men lỏng và nuôi cấy lắc 200 vòng/phút ở điều kiện nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Sinh khối nấm men thu được sau ly tâm đem sấy khô đến khối lượng không đổi ở từng giai đoạn

tăng trưởng gồm pha log, cuối pha log, đầu pha ổn định, pha ổn định và pha suy vong. Sau đó astaxanthin thu nhận từ sinh khối khô được đem đi xác định hàm lượng astaxanthin.

2.4. Xác định tỷ lệ sống sót của tế bào nấm men

Tỷ lệ tế bào nấm men *R. toruloides* sống sót được tính theo công thức sau:

$$\text{Tỷ lệ sống sót} = (C_T/C_N) \times 100 \quad (1)$$

trong đó, C_T là tổng số tế bào đếm được sau khi xử lý với tác nhân benomyl; C_N là tổng số tế bào đếm được của mẫu đối chứng (mẫu không xử lý với tác nhân benomyl).

2.5. Xác định khối lượng sinh khối

Các chủng nấm men *R. toruloides* đã đột biến bằng benomyl được nuôi lắc 200 vòng/phút trong môi trường lỏng Hansen, ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$ trong thời gian 96 giờ. Sau 96 giờ nuôi cấy, sinh khối nấm men được thu nhận bằng cách ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút, trong thời gian 7 phút, loại bỏ môi trường nuôi cấy. Sinh khối tế bào đem rửa hai lần với nước cất rồi đem ly tâm 7 phút với tốc độ 6000 vòng/phút, sinh khối nấm men *R. toruloides* đột biến được sấy ở 60°C đến khi không đổi khối lượng. Khối lượng sinh khối nấm men khô được tính theo đơn vị g/l và được sử dụng để định lượng astaxanthin [13].

2.6. Tách chiết và xác định hàm lượng astaxanthin

Phương pháp tách chiết và astaxanthin được xác định hàm lượng dựa trên phương pháp của T.J. Fang và cs (1993) [14], A. Nagy và cs (1997) [15] và có chỉnh sửa cho phù hợp với thí nghiệm. Sinh khối khô đã nghiền nhuyễn rồi cân 0,2 g cho vào 3 ml DMSO (Dimethyl sulfoxide) ủ ở 55°C trong 30 phút. Vortex 1 phút, ly tâm trong thời gian 7 phút với tốc độ 6000 vòng/phút, thu dịch bên trên chứa DMSO. Chiết với acetone vài lần cho đến khi phần lắng không còn sắc tố bằng cách cho 5 ml acetone vào phần cặn thu được, vortex rồi ly tâm trong thời gian 7 phút với tốc độ 6000 vòng/phút, thu dịch bên trên. Dịch chiết acetone được gộp chung với dịch nổi chứa DMSO, bổ sung ether dầu hỏa với tỷ lệ 1:2 so với tổng dịch chiết, cho thêm 10 ml nước cất, thêm 5 ml NaCl bão hòa nếu hỗn dịch không tách pha, thu pha ether dầu hỏa chứa sắc tố. Thêm nước với tỷ lệ 1:1 vào dịch chiết sắc tố, bỏ pha nước, thu pha ether dầu hỏa là dịch chiết có chứa sắc tố. Thực hiện 3-5 lần để loại bỏ dung môi DMSO hoàn toàn.

Dịch chiết chứa sắc tố được cho bay hơi hoàn toàn ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$, hòa tan dịch chiết sắc tố với 10 ml ether dầu hỏa. Mẫu được đem đo ở bước sóng 468 nm, sử dụng ether dầu hỏa làm mẫu đối chứng.

Tính hàm lượng astaxanthin ($\mu\text{g/g}$) có trong mẫu theo C.E. Kelley và cs (1972) [16] như sau:

$$X = A_{468} \times V \times 10^4 / (E_{1\text{cm}} \% \times G) \quad (2)$$

trong đó, A_{468} : độ hấp thụ của mẫu trong dung môi ether dầu hỏa ở bước sóng 468 nm; V: thể tích mẫu (ml);

$E_{1\text{cm}} \%$: độ hấp thụ của dung dịch astaxanthin 1% trong ether dầu hỏa (cuvette 1 cm) ($E=2100$); G: khối lượng sinh khối *R. toruloides* (g).

2.7. Khảo sát khả năng bắt gốc tự do ABTS⁺ của astaxanthin

Hoạt động bắt gốc tự do của gốc cation ABTS⁺ được xác định dựa theo phương pháp đã được công bố của R. Re và cs (1999) [17] với một số sửa đổi cho phù hợp với điều kiện thí nghiệm. Gốc tự do ABTS⁺ được tạo ra trước bằng cách thêm 10 ml Kali persulfate 2,45 mM vào 10 ml ABTS⁺ 7 mM và giữ trong 16 giờ ở nhiệt độ 4°C trong điều kiện tối (dung dịch stock). Dung dịch ABTS⁺ được pha loãng trong methanol tuyệt đối từ dung dịch stock để đạt độ hấp thụ $0,70 \pm 0,005$ ở bước sóng 734 nm. Để xác định hoạt tính bắt gốc tự do, dung dịch mẫu 1,5 ml ABTS⁺ được trộn với các nồng độ mẫu khác nhau (0,5 m-, 0-25 $\mu\text{g/m}$ -), hỗn hợp phản ứng được lắc đều và giữ trong 6 phút ở nhiệt độ phòng. Độ hấp thụ được ghi lại ở bước sóng 734 nm và phần trăm ức chế của các mẫu được tính như công thức sau:

$$\% \text{RSA} = \frac{\text{Abs control} - \text{Abs sample}}{\text{Abs sample}} \times 100 \quad (3)$$

trong đó, % RSA: phần trăm ức chế; Abs control: độ hấp thụ của dung môi và ABTS⁺ ở bước sóng 734 nm; Abs sample: độ hấp thụ của dung dịch mẫu và ABTS⁺ ở bước sóng 734 nm. Vitamin E ở dãy nồng độ 20-100 $\mu\text{g/ml}$ được dùng làm mẫu đối chứng.

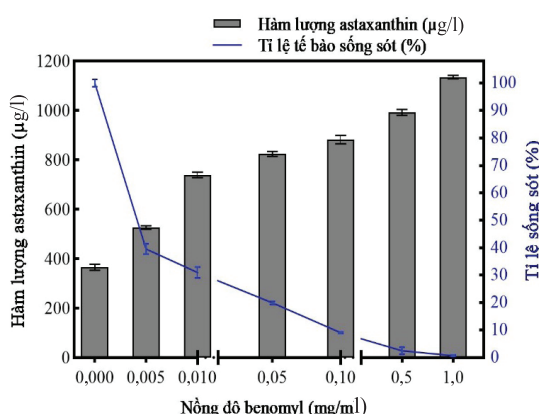
2.8. Xử lý thống kê và phân tích dữ liệu

Trong nghiên cứu này, các số liệu thực nghiệm thực hiện với độ lặp 3 lần và được biểu thị bởi độ lệch chuẩn ($\pm \text{SD}$ - Standard deviation). Phần mềm SAS phiên bản 8.2 (SAS institute, Cary, NC, Mỹ) được sử dụng để phân tích thống kê theo thuật toán ANOVA, Duncan test tại giá trị $p < 0,05$.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tạo chủng nấm men *R. toruloides* đột biến tăng cường sinh astaxanthin bằng benomyl

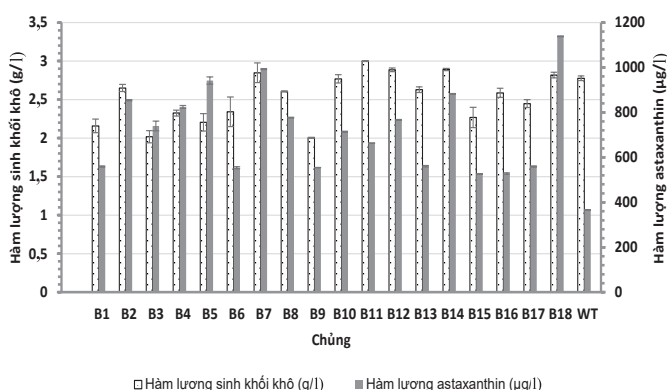
Sử dụng tác nhân benomyl ở các nồng độ khác nhau để gây đột biến trên chủng *R. toruloides* hoang dại, tiếp theo nuôi cấy trên môi trường thạch Hansen trong thời gian 7 ngày, ở điều kiện tránh sáng, để sàng lọc chủng có hàm lượng astaxanthin cao nhất. Sau quá trình xử lý với đột biến với tác nhân benomyl, các tế bào *R. toruloides* sẽ thay đổi màu sắc khuẩn lạc theo hướng tăng sắc tố (từ hồng cam đến đỏ) hoặc giảm sắc tố (từ hồng cam nhạt màu dần đến khuẩn lạc có màu trắng). Khuẩn lạc sau đột biến thu nhận được có hình dạng tròn, bề mặt trơn, một số khuẩn lạc có bề mặt nhám, hơi lồi và có hình chóp nón, một số khuẩn lạc có rìa bên ngoài màu đỏ nhạt. Sự thay đổi màu sắc của khuẩn lạc cho thấy việc xử lý đột biến với tác nhân benomyl có thể làm tăng hoặc giảm tổng hợp astaxanthin trong nấm men *R. toruloides*. Khi nồng độ benomyl tăng đã làm giảm tỷ lệ tế bào *R. toruloides* sống sót.



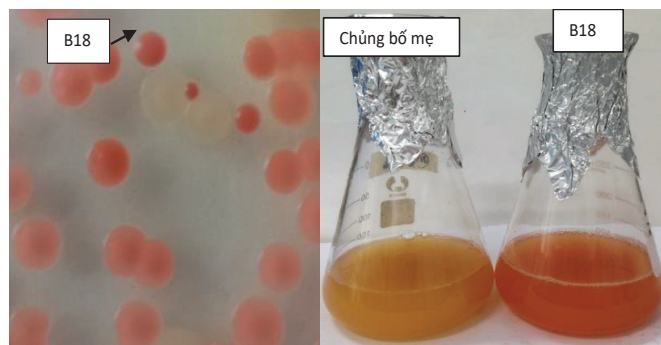
Hình 1. Nồng độ benomyl ảnh hưởng đến tỷ lệ tế bào sống sót của chủng nấm men *R. toruloides* VN1.

Ở hình 1 kết quả cho thấy, tỷ lệ chủng nấm men *R. toruloides* hoang dại ban đầu sống sót đã giảm đáng kể khi tăng nồng độ benomyl nhưng đồng thời sự tích trữ astaxanthin trong tế bào cũng tăng lên. Kết quả này chỉ ra rằng, việc tăng sản xuất astaxanthin giúp tế bào nấm men tăng cường khả năng bảo vệ các tế bào chống lại tác nhân gây chết tế bào [18].

Sau khi tiến hành đột biến, 150 khuẩn lạc đột biến đã được chọn lọc dựa vào màu sắc từ các đột biến ngẫu nhiên để nuôi cấy tăng sinh. Trong đó, tuyển chọn được 18 chủng có khả năng tăng cường sản xuất astaxanthin và thể hiện khối lượng sinh khối, hàm lượng astaxanthin cao hơn đáng kể so với chủng *R. toruloides* hoang dại (hình 2). Trong 18 chủng đột biến được tuyển chọn, chủng B18 ghi nhận hàm lượng astaxanthin cao nhất ($1138,51 \pm 36,80 \mu\text{g/l}$) (hình 3). Benomyl là một trong những loại thuốc diệt nấm được sử dụng nhiều nhất chống lại các loại nấm và nấm gây bệnh [19]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, benomyl ngăn cản quá trình nguyên phân và giảm phân của tế bào từ đó ảnh hưởng đến quá trình sinh sản của tế bào nấm và làm giảm mật độ tế bào, ảnh hưởng đến sự sống sót của tế bào nghiêm trọng [19]. Kết quả thí nghiệm cho thấy, tế bào *R. toruloides* nhạy cảm với tác nhân benomyl và có khả năng tạo ra các chủng nấm men đột biến cho việc thích ứng với các stress khi tiếp xúc với benomyl.



Hình 2. Các chủng nấm men đột biến bằng benomyl sau 96 giờ nuôi cấy.

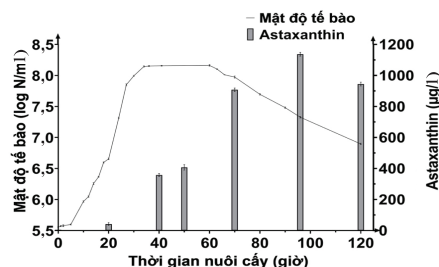


Hình 3. Màu sắc khuẩn lạc và môi trường nuôi cấy (Hansen lỏng) sau 96 giờ của chủng đột biến B18.

Hàm lượng astaxanthin của chủng B18 cao hơn 3,1 lần so với chủng bố mẹ (chủng WT). Một số nghiên cứu cho kết quả tương tự nghiên cứu này là các thí nghiệm trên nấm men *P. rhodozyma* của P. Calo và cs (1995) [20]; S. Barbara (2013) [11]. Hàm lượng astaxanthin trong tế bào nấm men *P. rhodozyma* sau đột biến với benomyl tăng gấp 2 lần theo tác giả P. Calo và cs (1995) [20] (từ 357,9 lên 750,2 $\mu\text{g/g}$) và 1,5 lần theo S. Barbara (2013) [11] (từ 0,93 lên 1,51 mg/l). Ngoài benomyl thì NTG (N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine) cũng là hoá chất có khả năng gây đột biến nấm men tăng sinh astaxanthin. J.H. Kim và cs (2004) [21] khi gây đột biến nấm men *Xanthophyllomyces dendrorhous* bằng NTG (N-methyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine) cũng chọn lọc được chủng JH1 có khả năng sinh tổng hợp 4,032 mg astaxanthin/g nấm men khô, gấp 15 lần so với chủng hoang dại.

3.2. Đường cong tăng trưởng và thời điểm thích hợp thu nhận astaxanthin của chủng B18 đột biến

Trong các chủng được sàng lọc, lựa chọn chủng có khả năng sinh astaxanthin cao nhất để xác định đường cong tăng trưởng và thời điểm thu nhận thích hợp astaxanthin (hình 4). Pha lag kéo dài trong 5 giờ đầu khi bắt đầu nuôi cấy, pha log diễn ra trong 33 giờ nuôi cấy sau đó đi vào pha ổn định (cân bằng), pha ổn định kéo dài trong vòng 30 giờ và sau 63 giờ nuôi cấy chủng B18 bắt đầu vào pha suy vong. Sau khi kết thúc pha log, hàm lượng astaxanthin tăng lên rõ rệt, tích lũy nhiều hơn ở pha ổn định và tăng đáng kể vào pha suy vong. Thời điểm tốt nhất để thu nhận astaxanthin là vào cuối pha ổn định bắt đầu pha suy vong, sau thời gian nuôi cấy là 70 giờ và đạt cực đại sau 96 giờ nuôi cấy, thời điểm này sinh khối đạt giá trị cao nhất và sự tích lũy astaxanthin cao nhất với hàm lượng là 1138 $\mu\text{g/l}$.



Hình 4. Đường cong tăng trưởng và thời điểm thu nhận astaxanthin của chủng B18.

Chủng B18 cho thấy khả năng thích ứng nhanh trong môi trường nuôi cấy khi chỉ trải qua 5 giờ của pha lag, thời gian pha log của các chủng đã đột biến tương đối dài, tạo tiềm năng thu nhận được khối lượng sinh khối lớn. Theo kết quả này, chủng B18 đã đột biến cũng bắt đầu tích lũy astaxanthin từ cuối pha lag, tăng nhanh ở pha ổn định (cân bằng) và đạt tối đa ở pha suy vong sau 96 giờ nuôi cấy. Astaxanthin là nhóm hợp chất trao đổi bậc hai có vai trò làm sạch các gốc tự do, chống oxy hóa tế bào [22]. Do vậy, nấm men chỉ tích lũy nhiều astaxanthin khi quần thể tế bào bắt đầu đi vào pha ổn định và pha suy tàn, để bảo vệ tế bào tránh khỏi tác động từ các gốc tự do, tăng khả năng chống chịu và duy trì sự sống cho tế bào khi điều kiện môi trường dần trở nên bất lợi. Trong công bố của L.M.C. Matiz và cs (2015) [23] về sự sinh trưởng của chủng nấm men *X. dendrorhous* hoang dại và đột biến XR4 cũng cho thấy sự sinh tổng hợp của carotenoid bắt đầu từ pha cân bằng, sau đó tăng ở cuối pha cân bằng và vào pha suy vong sau khoảng 87 giờ nuôi cấy.

3.3. Khả năng kháng oxy hóa của astaxanthin thu nhận từ chủng B18 đột biến

Astaxanthin có khả năng kháng oxy hóa mạnh là do có cấu trúc phân tử đặc biệt, bao gồm 1 nhóm hydroxyl -OH và 1 nhóm ketone =O trên vòng β -ionone. Trong nghiên cứu này, cao chiết thô astaxanthin sau khi tách chiết thu nhận được tiến hành đánh giá khả năng kháng oxy hóa bằng phương pháp ABTS. ABTS là gốc tự do tương đối ổn định với màu xanh đậm khi hòa tan trong dung môi và màu sắc của chúng được hấp thu mạnh ở bước sóng 734 nm. Các chất hòa tan trong thử nghiệm ABTS sẽ chuyển thành màu xanh nhạt hơn khi chất chống oxy hóa loại bỏ ABTS về dạng ổn định bằng cách cho hydro vào [17].

Bảng 1. Giá trị IC_{50} của vitamin E và cao chiết thô astaxanthin theo phương pháp ABTS.

	Giá trị IC_{50} (μ g/ml)
Vitamin E	52,64 $\pm$ 0,91
Cao chiết thô astaxanthin	8,531 $\pm$ 1,01

Bảng 1 cho thấy, khả năng bắt gốc tự do ABTS của cao chiết thô astaxanthin thể hiện khá mạnh mẽ với giá trị IC_{50} là 8,531 $\pm$ 1,01 (μ g/ml), trong khi đó hoạt tính kháng oxy hóa của chất đối chứng là vitamin E, IC_{50} là 52,64 $\pm$ 0,91 (μ g/ml). Theo phương pháp ABTS thì giá trị IC_{50} của cao chiết thô astaxanthin thấp hơn 6,2 lần so với mẫu vitamin E đối chứng. Cao chiết astaxanthin thô thu được từ chủng nấm men *R. toruloides* B18 đột biến cũng cho thấy khả năng kháng oxy hóa tốt hơn so với các carotenoid khác [24]. Bằng phương pháp ABTS, S. Chintong và cs (2019) [25] nghiên cứu khả năng kháng oxy hóa của dịch chiết astaxanthin từ vỏ tôm cho kết quả khả quan với giá trị IC_{50} là 7,7 $\pm$ 0,6 μ g/ml, gần tương đồng như kết quả của nghiên cứu này (IC_{50} là 8,531 $\pm$ 1,01 (μ g/ml)). Các tác giả khác đã công bố rằng, trong

dung dịch astaxanthin thoát ra ở trạng thái cân bằng, phụ thuộc vào dung môi, với dạng enol của ketone dẫn đến hệ thống polyene liên hợp và *ortho*-dihydroxyl có một nguyên tử hydro có khả năng hoạt động như một tác nhân phá vỡ chuỗi phản ứng gốc tự do theo cách tương tự như nhóm hydroxyl của vitamin E để giải thích khả năng kháng oxy hóa cao của astaxanthin so với các carotenoid khác [18]. Với năng lực kháng oxy hóa vượt trội cùng với cấu trúc đặc biệt đã giúp astaxanthin có thể nằm trong màng tế bào, kết quả bắt gốc tự do ABTS⁺ là tiền đề cho các nghiên cứu liên quan đến việc chống lại các tác nhân stress, oxy hóa lipid, protein trên màng tế bào là nguyên nhân gây ra các bệnh lão hóa.

4. Kết luận

Kết quả này đã tạo ra các chủng nấm men *R. toruloides* đột biến bằng tác nhân benomyl có khả năng tăng cường sinh astaxanthin và các chủng đột biến được sàng lọc thu nhận được tích lũy astaxanthin cao hơn so với chủng nấm men *R. toruloides* ban đầu. Trong 18 chủng được lựa chọn, chủng B18 đột biến bằng benomyl cho hàm lượng astaxanthin cao nhất (1138,51 μ g/l). Thời điểm thu nhận astaxanthin thích hợp nhất là 96 giờ nuôi cấy, lắc 200 vòng/phút, 30 $\pm$ 1°C, tỷ lệ giống ban đầu là 5%. Cao chiết astaxanthin thô được tách chiết từ chủng B18 đột biến có khả năng dập tắt gốc tự do ABTS (IC_{50} =8,531 μ g/ml) cao gấp 6,2 lần so với vitamin E.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F.J. Pashkow, D.G. Watumull, C.L. Campbell (2008), "Astaxanthin: A novel potential treatment for oxidative stress and inflammation in cardiovascular disease", *The American Journal of Cardiology*, **101**(10A), pp.58D-68D, DOI: 10.1016/j.amjcard.2008.02.010.
- [2] T.H.P. Brotsudarmo, L. Limantara, E. Setiyono (2020) "Structures of astaxanthin and their consequences for therapeutic application", *International Journal of Food Science*, DOI: 10.1155/2020/2156582.
- [3] C. Galasso, I. Orefice, P. Pellone, et al. (2018), "On the neuroprotective role of astaxanthin: New perspectives?", *Marine Drugs*, **16**(8), DOI: 10.3390/md16080247.
- [4] W. Jiang, H. Zhao, L. Zhang, et al. (2020), "Maintenance of mitochondrial function by astaxanthin protects against bisphenol A-induced kidney toxicity in rats", *Biomedicine*, **121**, DOI: 10.1016/j.biopha.2019.109629.
- [5] Y. Wu, P. Yan, X. Liu, et al. (2019), "Combinatorial expression of different β -carotene hydroxylases and ketolases in *Escherichia coli* for increased astaxanthin production", *Journal of Industrial Microbiology*, **46**(11), pp.1505-1516, DOI: 10.1007/s10295-019-02214-1.
- [6] Y.K. Park, J.M. Nicaud, R.L. Amaro (2018), "The engineering potential of *Rhodospiridium toruloides* as a workhorse for biotechnological applications", *Trends in Biotechnology*, **36**(3), pp.304-317, DOI: 10.1016/j.tibtech.2017.10.013.

- [7] H.J.S. Lopes, N. Bonturi, E.J. Kerkhoven, et al. (2020), "C/N ratio and carbon source-dependent lipid production profiling in *Rhodotorula toruloides*", *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **104**(6), pp.2639-2649, DOI: 10.1007/s00253-020-10386-5.
- [8] Z. Wen, S. Zhang, C.K. Odoh, et al. (2020), "*Rhodospiridium toruloides* - A potential red yeast chassis for lipids and beyond", *FEMS Yeast Research*, **20**(5), DOI: 10.1093/femsyr/foaa038.
- [9] X. Zhuang, O. Kilian, E. Monroe, et al. (2019), "Monoterpene production by the carotenogenic yeast *Rhodospiridium toruloides*", *Microbial Cell Factories*, **18**(1), pp.1-15, DOI: 10.1186/s12934-019-1099-8.
- [10] D.N. Ngo, T.P.K. Bui, D.L.T. Mai, et al. (2014), "Screening some strains of microorganisms isolated from the Southeast region in Vietnam that have the ability to biosynthesize astaxanthin", *Journal of Science and Technology*, **52**, pp.502-507 (in Vietnamese).
- [11] S. Barbara (2013), "Efficiency of selected mutagens in generating *Xanthophyllomyces dendrorhous* strains hyperproducing astaxanthin", *Polish Journal of Microbiology*, **62**(1), pp.67-72.
- [12] T.L.V. Khanh, T.V.T. Hong, D.N. Nghiep (2015), "Investigation of astaxanthin production from yeast *Rhodospiridium* sp.", *British Microbiology Research Journal*, **9**(5), pp.1-7, DOI: 10.9734/BMRJ/2015/19368.
- [13] T.N. Tran, D.H. Ngo, Q.T. Tran, et al. (2020), "Enhancing astaxanthin biosynthesis by *Rhodospiridium toruloides* mutants and optimisation of medium compositions using response surface methodology", *Processes*, **8**(4), DOI: 10.3390/pr8040497.
- [14] T.J. Fang, Y.S. Cheng (1993), "Improvement of astaxanthin production by *Phaffia rhodozyma* through mutation and optimisation of culture conditions", *Journal of Fermentation*, **75**(6), pp.466-469, DOI: 10.1016/0922-338X(93)90099-T.
- [15] A. Nagy, Z. Palágyi, L. Ferenczy, et al. (1997), "Radiation-induced chromosomal rearrangement as an aid to analysis of the genetic constitution of *Phaffia rhodozyma*", *FEMS Microbiology Letters*, **152**(2), pp.249-254, DOI: 10.1111/j.1574-6968.1997.tb10435.x.
- [16] C.E. Kelley, A.W. Harmon (1972), "Method of determining carotenoid contents of Alaska pink shrimp and representative values for several shrimp products", *Fishery Bulletin*, **70**(1), pp.111-113.
- [17] R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, et al. (1999), "Antioxidant activity applying a improve ABTS radical cation decolorization assay", *Free Radical Biology & Medicine*, **26**(9-10), pp.1231-1237, DOI: 10.1016/s0891-5849(98)00315-3.
- [18] H. Sigrun (1991), "Influence of fungicides on fungal fine structure", *Electron Microscopy of Plant Pathogens*, pp.317-331, DOI: 10.1007/978-3-642-75818-8_24.
- [19] V. Chiocchio, N. Venedikian, A.E. Martinez, et al. (2000), "Effect of the fungicide benomyl on spore germination and hyphal length of the arbuscular mycorrhizal fungus *Glomus mosseae*", *International Microbiology: The Official Journal of The Spanish Society for Microbiology*, **3**(3), pp.173-175.
- [20] P. Calo, T.D. Miguel, J.B. Velázquez, et al. (1995), "Mevalonic acid increases trans-astaxanthin and carotenoid biosynthesis in *Phaffia rhodozyma*", *Biotechnology Letters*, **17**(6), pp.575-578, DOI: 10.1007/BF00129380.
- [21] J.H. Kim, C.W. Kim, H.I. Chang (2004), "Screening and characterization of red yeast *Xanthophyllomyces dendrorhous* mutants", *Journal of Microbiology and Biotechnology*, **14**(3), pp.570-575.
- [22] W.A. Schroeder, E.A. Johnson (1995), "Carotenoids protect *Phaffia rhodozyma* against singlet oxygen damage", *Journal of Industrial Microbiology*, **14**(6), pp.502-507, DOI: 10.1007/BF01573965.
- [23] L.M.C. Matiz, A.B. Torres, T.P. Noyola, et al. (2015), "Carotenoid production and gene expression in an astaxanthin-overproducing *Xanthophyllomyces dendrorhous* mutant strain", *Archives of Microbiology*, **197**(10), pp.1129-1139, DOI: 10.1007/s00203-015-1153-9.
- [24] W. Miki (1991), "Biological functions and activities of animal carotenoids", *Pure and Applied Chemistry*, **63**(1), pp.141-146.
- [25] S. Chintong, W. Phatvej, U.R. Am, et al. (2019), "In vitro antioxidant, antityrosinase, and cytotoxic activities of astaxanthin from shrimp waste", *Antioxidants (Basel, Switzerland)*, **8**(5), DOI: 10.3390/antiox8050128.

Phân lập, tuyển chọn và định danh xạ khuẩn (Actinobacteria) cộng sinh với hải miên ở vùng biển Kiên Giang có khả năng kháng *Staphylococcus aureus*

Trần Vũ Phương*, Cao Ngọc Diệp

Viện Công nghệ Sinh học và Thực phẩm, Trường Đại học Cần Thơ, đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

Ngày nhận bài 29/11/2023; ngày chuyển phản biện 3/12/2023; ngày nhận phản biện 26/12/2023; ngày chấp nhận đăng 28/12/2023

Tóm tắt:

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm phân lập, tuyển chọn và định danh một số chủng xạ khuẩn (vi khuẩn sợi - Actinobacteria) cộng sinh với hải miên ở vùng biển Kiên Giang có khả năng kháng *Staphylococcus aureus*. Xạ khuẩn được phân lập trên môi trường Starch Casein Agar và được đánh giá khả năng kháng khuẩn bằng phương pháp khuếch tán giếng thạch. Tổng cộng có 198 chủng xạ khuẩn được phân lập từ 63 mẫu hải miên ở vùng biển Kiên Giang, Việt Nam. Kết quả khảo sát khả năng kháng khuẩn cho thấy, có 22 chủng có tính kháng *S. aureus*. Dựa theo thang đánh giá mức độ kháng khuẩn, có 01 chủng kháng mạnh, chiếm tỷ lệ 4,5%; 12 chủng kháng mức độ trung bình, chiếm 54,5% và 09 chủng kháng mức độ yếu, chiếm 40,9%. Bằng kỹ thuật PCR và giải trình tự đoạn gen 16S rRNA với cặp mồi SC-Act-0235-aS-20 và SC-Act-0878-aA-19, đã định danh được 06 chủng xạ khuẩn có khả năng kháng *S. aureus* tốt nhất là *Streptomyces variabilis* (N10b), *Streptomyces ambofaciens* (N1a), *Streptomyces recifensis* (N5c), *Streptomyces griseoaurantiacus* (H6b), *Gordonia bronchialis* (H6a) và *Microbacterium binotii* (HD2.3e).

Từ khóa: hải miên vùng biển Kiên Giang, hoạt tính kháng *Staphylococcus aureus*, xạ khuẩn.

Chỉ số phân loại: 1.6, 2.8, 3.5

Isolation, selection, and characterisation of sponge-associated actinobacteria against *Staphylococcus aureus* in the Kien Giang sea area

Vu Phuong Tran*, Ngoc Diep Cao

Institute of Food and Biotechnology, Can Tho University, 3/2 Street, Xuan Khanh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

Received 29 November 2023; revised 26 December 2023; accepted 28 December 2023

Abstract:

The aim of this study is to isolate, select, and characterise some strains of sponge-associated actinobacteria against *Staphylococcus aureus* in the Kien Giang sea area. Actinobacteria were isolated on the starch casein agar medium and were evaluated for antibacterial activity by the agar well diffusion method. A total of 198 actinobacterial strains were isolated from 63 sponge samples in the area of Kien Giang sea, Vietnam. The results of the antibacterial activity found that 22 isolates had the ability to resist *S. aureus*. Based on the level of the resistance, 1 isolate was found at strong level (4.5%), 12 isolates at medium level (54.5%), and 9 isolates at weak level (40.9%). Six actinobacterial strains having the highest resistance ability to *S. aureus* were characterised as follows *Streptomyces variabilis* (N10b), *Streptomyces ambofaciens* (N1a), *Streptomyces recifensis* (N5c), *Streptomyces griseoaurantiacus* (H6b), *Gordonia bronchialis* (H6a), and *Microbacterium binotii* (HD2.3e) by polymerase chain reaction (PCR) method and 16S rRNA gene sequencing with SC-Act-0235-aS-20 and SC-Act-0878-aA-19 primers.

Keywords: actinobacteria, activity against *Staphylococcus aureus*, sponge from Kien Giang sea.

Classification numbers: 1.6, 2.8, 3.5

*Tác giả liên hệ: Email: tvuphuong@ctu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, việc sàng lọc và tìm kiếm các hợp chất có hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng virus, chống lại quá trình lão hóa và một số bệnh nhiệt đới đang được các nhà khoa học trong và ngoài nước tập trung nghiên cứu. Hệ sinh thái biển vô cùng đa dạng, phức tạp và cũng là môi trường sống khắc nghiệt mà các hợp chất tự nhiên của hệ sinh thái biển có nguồn gốc từ sinh vật biển cũng hết sức đa dạng về cấu trúc và hoạt tính sinh học. Cho đến nay, hơn 12.000 hợp chất đã được phát hiện và mỗi năm hàng trăm hợp chất mới được công bố có nguồn gốc từ sinh vật biển [1]. Hải miên là một nguồn phong phú về cấu trúc các hợp chất tự nhiên độc đáo, một số trong đó có thể hiện nhiều hoạt tính sinh học khác nhau [2]. Hải miên có giàu sự đa dạng của vi sinh vật trong mô và một số trường hợp chiếm 40% sinh khối, ví dụ như loài *Aplysina aerophoba* [3].

Một vài nghiên cứu cho thấy, nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học tìm thấy ở hải miên được tổng hợp thông qua các vi sinh vật cộng sinh với hải miên hoặc được tạo ra bởi chính các vi sinh vật này. Nhiều hợp chất mới có hoạt tính đã được tìm ra thông qua việc nuôi cấy các vi sinh vật cộng sinh với hải miên [4]. Các loài vi sinh vật biển này như là một nguồn tiềm năng trong việc tổng hợp chất chuyển hóa thứ cấp có hoạt tính sinh học mới. Vi sinh vật liên kết với hải miên có cả nội bào và ngoại bào [5, 6], cộng đồng vi sinh vật này đặc hiệu cho hải miên. Về cơ bản hơn 40% thể tích của cơ thể hải miên có chứa các vi sinh vật, có tác dụng sinh học trên chính hải miên đó. Cho đến nay, nhiều chất có hoạt tính sinh học có nguồn gốc từ hải miên đã được mô tả [7].

S. aureus là một loài tụ cầu khuẩn, gram dương là nguyên nhân gây ra nhiều bệnh nhiễm trùng, tạo mủ và gây độc ở người, thường xảy ra ở những chỗ trầy xước trên bề mặt da như nốt, gây ra nhiều bệnh nhiễm trùng nghiêm trọng như viêm phổi, viêm vú, viêm tĩnh mạch, viêm màng não, nhiễm trùng tiểu và những bệnh nguy hiểm khác như viêm xương tủy, viêm màng trong tim. *S. aureus* còn gây ngộ độc thực phẩm do tạo độc tố ruột enterotoxin trong thực phẩm và gây hội chứng sốc độc tố do tạo ra siêu kháng nguyên trong máu [8]. Đa số các chủng *S. aureus* có thể tổng hợp một hay nhiều enterotoxin trong môi trường có nhiệt độ trên 15°C, nhiều nhất khi tăng trưởng ở nhiệt độ 35-37°C. Tuy nhiên, chỉ với một lượng nhỏ *S. aureus* tạo độc tố cũng có thể gây ngộ độc [9]. Cùng với *Salmonella* và *Clostridium perfringens*, *S. aureus* được xem là một trong ba tác nhân chính của các vụ ngộ độc thực phẩm ở nhiều nước [10-13].

Mục tiêu của nghiên cứu này là tuyển chọn và định danh xạ khuẩn phân lập từ hải miên có khả năng đối kháng với vi khuẩn gây bệnh trên người như *S. aureus* nhằm khai thác các chủng xạ khuẩn có khả năng sản xuất ra hợp chất kháng khuẩn tốt và có tiềm năng ứng dụng vào y dược học.

2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu

2.1. Phân lập xạ khuẩn

Mẫu hải miên thu ở vùng biển Kiên Giang được nghiền và pha loãng 10 lần, cho vào các đĩa môi trường SCA (Starch Casein Agar), dùng que thủy tinh trải đều giọt mẫu trong đĩa, ủ trong tủ ủ ở nhiệt độ 30°C trong 10-15 ngày để các xạ khuẩn phát triển, tiếp tục cấy phân lập nhiều lần cho đến khi quan sát thấy các khuẩn lạc tách rời nhau và đồng nhất, quan sát dưới kính hiển vi để kiểm tra độ rỗng của xạ khuẩn. Tiến hành đo kích thước và quan sát hình thái khuẩn lạc gồm các chỉ tiêu như màu sắc, hình dạng, kích thước, độ nổi và dạng bìa.

2.2. Đánh giá khả năng kháng *S. aureus*

Ứng dụng phương pháp khuếch tán qua giếng thạch và tiêu chí đánh giá mức độ kháng khuẩn của A.B. Galindo (2004) [14] theo các bước như sau: (1) Vi khuẩn *S. aureus* được pha loãng với nồng độ 10^6 CFU/ml và được trải lên môi trường thạch rắn; giếng thạch được khoan lỗ trên các đĩa đã trải vi khuẩn *S. aureus* (ATCC 25923) (giếng thạch có đường kính 6 mm, sâu khoảng 2,5 mm; mỗi đĩa 5 giếng thạch); (2) Các chủng xạ khuẩn được nuôi trong môi trường lỏng, trên máy lắc sau 3 ngày, dịch nuôi cấy được ly tâm 12.000 vòng/phút trong 15 phút; phần dịch trong sau ly tâm được thu hoạch cho vào ống nghiệm mới; cho 50 µl phần dịch trong vào giếng đã khoan lỗ sẵn trên môi trường đã trải vi khuẩn *S. aureus*; thực hiện với 3 lần lặp lại, đối chứng dương là 50 µl kháng sinh với nồng độ 15 µg/ml (sử dụng là ampicilin đối với vi khuẩn gram dương, tetracyclin đối với vi khuẩn gram âm và fluconazole đối với nấm men), đối chứng âm là nước cất; các đĩa được ủ ở 37°C trong 24 giờ; (3) Khả năng kháng khuẩn được đánh giá và xác định thông qua sự hiện diện vòng vô khuẩn xung quanh các giếng thạch. Đường kính vòng vô khuẩn được tính theo công thức sau:

$$D = d_1 - d_2$$

trong đó, D là đường kính vòng vô khuẩn; d_1 là đường kính tổng vòng vô khuẩn; d_2 là đường kính giếng thạch.

Đánh giá mức độ kháng khuẩn theo quy ước của A.B. Galindo (2004) [14]: Kháng mạnh >20 mm (+++), kháng trung bình 6-20 mm (++) , kháng yếu 1-5 mm (+), không kháng <1 mm (-). Các chủng xạ khuẩn có khả năng kháng *S. aureus* tốt sẽ được thử nghiệm với vi khuẩn *Bacillus cereus* (ATCC 11778) và nấm men *Candida albicans* (ATCC 10231) phương pháp thực hiện giống như thử nghiệm với *S. aureus*.

2.3. Nhận diện xạ khuẩn

Ly trích DNA của xạ khuẩn theo phương pháp của J. Sambrook và cs (1989) [15]. Sử dụng cặp mồi chuyên biệt cho xạ khuẩn: SC-Act-0235-aS-20 (5'-CGCGGCCTATCAGCTTGTG-3') và SC-Act-0878-aA-19 (5'- CCGTACTCCCCAGGCGGGG- 3') [16] để nhân bản đoạn gen khoảng 640 bp, thực hiện phản ứng PCR theo chu kỳ sau: 95°C trong 4 phút, 30 chu kỳ gồm 95°C trong 45 giây, ở 68°C trong 45 giây, 72°C trong 1 phút và hoàn tất cuối cùng trong 5 phút ở 72°C.

Kết quả trình tự các chủng xạ khuẩn được so sánh độ tương đồng với các trình tự trên ngân hàng dữ liệu NCBI bằng chương trình BLASTN. Để phân tích cây phả hệ di truyền, các trình tự gen được xử lý với phần mềm CLUSTALX, version 1.81 và phần mềm Mega 7.0 với hệ số bootstrapping 1000 lần cho phân tích Neighbor joining.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân lập xạ khuẩn từ hải miên

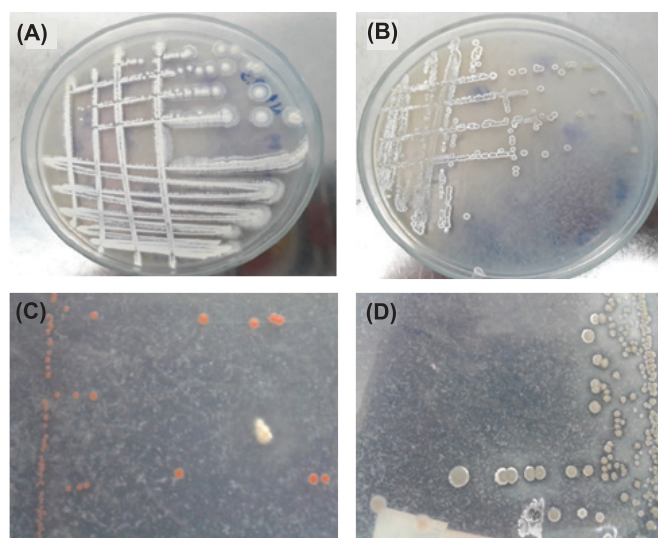
Từ các mẫu hải miên thu được ở 7 địa điểm thuộc vùng biển Kiên Giang: (1) Núi Đền, phường Pháo Đài, TP Hà Tiên; (2) Hòn Kiển Vàng, (3) Hòn Rễ Lớn, (4) Hòn Rễ Nhỏ, xã Bình An, huyện Kiên Lương; (5) Ba Hòn Đầm, (6) Hòn Heo và (7) Hòn Nghệ, xã đảo Sơn Hải, huyện Kiên Lương đã phân lập được 198 chủng xạ khuẩn trên môi trường thạch SCA (bảng 1).

Bảng 1. Số lượng mẫu hải miên và số lượng các chủng xạ khuẩn phân lập.

Thứ tự	Nơi thu mẫu	Số mẫu hải miên	Số chủng xạ khuẩn
1	Núi Đền	15	35
2	Hòn Kiển Vàng	3	5
3	Hòn Rễ Lớn	3	12
4	Hòn Rễ Nhỏ	6	20
5	Ba Hòn Đầm	15	73
6	Hòn Heo	10	20
7	Hòn Nghệ	11	33
Tổng số		63	198

Các chủng xạ khuẩn được cấy trên đĩa môi trường thạch SCA, ủ ở nhiệt độ 30°C trong khoảng thời gian 10-15 ngày để phát triển và hình thành khuẩn lạc. Tiến hành quan sát hình thái khuẩn lạc (hình 1) và đặc điểm tế bào của các chủng xạ khuẩn bằng phương pháp giọt ép, dưới kính hiển vi quang học với độ phóng đại 400 lần.

Đặc điểm về hình thái khuẩn lạc của các chủng xạ khuẩn: Về hình dạng khuẩn lạc, có 117 chủng xạ khuẩn có hình dạng tròn, chiếm 59,1%, 68 chủng xạ khuẩn có dạng



Hình 1. Khuẩn lạc một số chủng xạ khuẩn đặc trưng trên môi trường SCA. (A) Khuẩn lạc chủng N10a; (B) Khuẩn lạc chủng H4b; (C) Khuẩn lạc chủng HD1-6c; (D) Khuẩn lạc chủng N3b.

tròn, có sợi 34,3%, 8 chủng xạ khuẩn có xuất hiện giọt tiết ở giữa khuẩn lạc của xạ khuẩn, chiếm 4% và 5 chủng xạ khuẩn có vòng đồng tâm xung quanh khuẩn lạc và có sợi ăn sâu vào bề mặt môi trường, chiếm 2,5%. Về màu sắc khuẩn lạc, có 76 chủng có màu trắng, chiếm 38,4%, 62 chủng có màu vàng và vàng nhạt, chiếm 31,3%, 34 chủng có màu cam, chiếm 17,2%, 13 chủng có màu đỏ, chiếm 6,6% và 13 chủng có màu xám, chiếm 6,6%. Dạng bìa của khuẩn lạc có 110 chủng có dạng bìa nguyên, chiếm 55,6%, 88 chủng có dạng bìa răng cưa, chiếm 44,4%. Độ nổi của khuẩn lạc, có 124 chủng có độ nổi khuẩn lạc dạng mô, chiếm 62,6% và 74 chủng xạ khuẩn có độ nổi dạng lồi, chiếm 37,4%.

Đặc điểm hình thái tế bào của các chủng xạ khuẩn: Tất cả 198 chủng xạ khuẩn phân lập được là gram dương. Về hình thái tế bào, có 115 chủng xạ khuẩn có hình thái tế bào dạng que ngắn, chiếm 58,1%, 35 chủng xạ khuẩn có tế bào dạng que dài, chiếm 17,7%, 23 chủng xạ khuẩn có dạng que ngắn kết chuỗi, chiếm 11,6%, 20 chủng có dạng hình cầu, chiếm 10,1% và 5 chủng có dạng hình cầu kết chuỗi, chiếm 2,5%. Về khả năng chuyển động của tế bào, có 40 chủng xạ khuẩn có tế bào chuyển động, chiếm 20,2% và 159 chủng có tế bào không chuyển động, chiếm 79,8%. Xạ khuẩn phân lập từ hải miên từ các vùng biển khác nhau được nhiều tác giả công bố trước đây: từ các mẫu trầm tích, hải miên, san hô mềm, da gai, sao biển thu thập từ ba vùng biển Hạ Long - Cát Bà, Cô Tô - Thanh Lân và Bái Tử Long đã phân lập được 143 chủng xạ khuẩn [17], từ hải miên ở vùng biển Vàng, Trung Quốc phân lập được 106 chủng xạ khuẩn [18], từ hải miên sưu tập tại Ras Mohamed (Ai cập) và Rovinj (Croatia) phân lập được 90 chủng xạ khuẩn [19], từ hải miên sưu tập tại vùng biển Indonesia phân lập được 62 chủng xạ khuẩn [20].

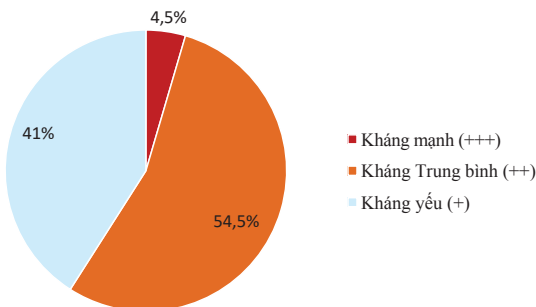
3.2. Tuyển chọn xạ khuẩn đối kháng với *S. aureus*

Kết quả khảo sát khả năng kháng khuẩn của 198 chủng xạ khuẩn phân lập được cho thấy, có 22 chủng có khả năng kháng được vi khuẩn *S. aureus*. Trong đó có một chủng kháng mạnh, chiếm tỷ lệ 4,5%, 12 chủng kháng mức độ trung bình, chiếm 54,5% và 9 chủng kháng mức độ yếu, chiếm 41% theo thang đánh giá mức độ kháng khuẩn quy ước của A.B. Galindo (2004) [14] (bảng 2, hình 2).

Bảng 2. Mức độ kháng *S. aureus* của 22 chủng xạ khuẩn.

Thứ tự	Ký hiệu chủng xạ khuẩn	Đường kính vòng kháng khuẩn (*)	Mức độ kháng khuẩn theo quy ước của A.B. Galindo (2004) [14] (**)
1	ND1.4 ^c	7,0 ⁱ	++
2	ND1.6 ^b	7,7 ^{hi}	++
3	ND1.7 ^c	5,0 ^{kl}	+
4	RL1 ^d	5,3 ^{jk}	+
5	RL2 ^a	6,0 ^j	++
6	RN1 ^a	7,0 ⁱ	++
7	RN1 ^c	7,7 ^{hi}	++
8	RN1 ^d	5,0 ^{kl}	+
9	RN1 ^f	8,0 ^e	++
10	RN2 ^b	3,3 ^m	+
11	RN3 ^b	2,3 ^o	+
12	RN6 ^a	5,0 ^{kl}	+
13	RN6 ^b	3,0 ^{mo}	+
14	HD2.3 ^c	10,3 ^f	++
15	H6 ^a	15,0 ^c	++
16	H6 ^b	18,0 ^b	++
17	N1 ^a	24,0 ^a	+++
18	N5 ^c	14,0 ^d	++
19	N5 ^d	8,0 ^b	++
20	N9 ^a	4,3 ^l	+
21	N10 ^b	12,0 ^c	++
22	N11 ^c	5,0 ^{kl}	+
Đối chứng (tetracyclin)		12,0 ^c	

*: đường kính vòng vô khuẩn [D = d₁ - d₂] (mm): số liệu là trung bình của 3 lần lặp lại. Các chữ cái khác nhau theo sau bên phải số liệu trong cùng một cột khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 99%; **: mức độ kháng: +++: kháng mạnh, ++: kháng trung bình, +: kháng yếu, -: không kháng.



Hình 2. Tỷ lệ mức độ kháng *S. aureus* của các chủng xạ khuẩn.

3.3. Định danh các chủng xạ khuẩn tuyển chọn

Sáu chủng xạ khuẩn đã được tuyển chọn do có khả năng kháng *S. aureus* tốt nhất, tương đương hoặc cao hơn so với nghiệm thức đối chứng ampicilin là các chủng: N1a, H6b, H6a, N5c, N10b và HD2.3e, với đường kính vòng vô khuẩn >10 mm khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các chủng còn lại (bảng 2). Sáu chủng xạ khuẩn này được đánh giá khả năng kháng vi khuẩn *B. cereus* và nấm men *C. albicans*, kết quả được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Mức độ kháng *B. cereus* và *C. albicans* của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn.

Thứ tự	Chủng xạ khuẩn	Vi sinh vật thử nghiệm			
		<i>B. cereus</i>		<i>C. albicans</i>	
		Vòng kháng khuẩn (*)	Mức độ kháng (**)	Vòng kháng khuẩn (*)	Mức độ kháng (**)
1	HD2.3e	6,0 ^e	++	11,7 ^c	++
2	H6a	18,0 ^b	++	-	-
3	H6b	20,0 ^a	+++	-	-
4	N1a	10,0 ^c	++	21,0 ^a	+++
5	N5c	-	-	13,7 ^b	++
6	N10b	7,0 ^d	++	8,0 ^d	++

*: đường kính vòng vô khuẩn [D = d₁ - d₂] (mm): số liệu là trung bình của 3 lần lặp lại. Các chữ cái khác nhau theo sau bên phải số liệu trong cùng một cột khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 99%; **: mức độ kháng: +++: kháng mạnh, ++: kháng trung bình, +: kháng yếu, -: không kháng.

Đối với khả năng kháng *B. cereus*, có 1 chủng đạt mức kháng mạnh, 4 chủng đạt mức kháng trung bình và 1 chủng không kháng. Đối với khả năng kháng *C. albicans*, có 1 chủng đạt mức kháng mạnh, 3 chủng đạt mức kháng trung bình và 2 chủng không kháng. Hai chủng xạ khuẩn HD2.3e và N10b đều có khả năng kháng với 3 loại vi sinh vật thử nghiệm là *B. cereus*, *S. aureus* và *C. albicans*.

Sáu chủng xạ khuẩn tuyển chọn được khảo sát các đặc điểm khuẩn lạc và đặc điểm tế bào của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Đặc điểm khuẩn lạc và đặc điểm tế bào của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn.

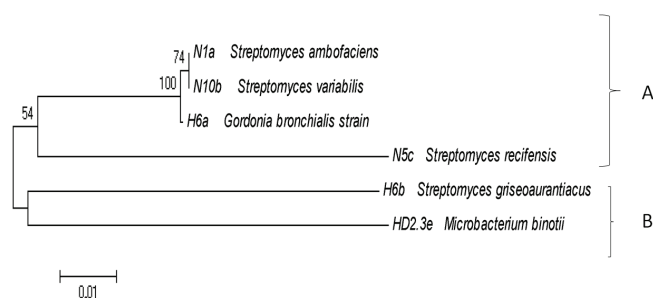
Thứ tự	Chủng xạ khuẩn	Đặc điểm khuẩn lạc				Đặc điểm tế bào		
		Màu sắc	Hình dạng	Dạng bìa	Độ nổi	Đường kính (mm)	Hình dạng	Di động
1	HD2.3e	Vàng	Tròn	Răng cưa	Mô	1,5	Que ngắn, kết chuỗi	+
2	H6a	Vàng	Tròn, có sợi	Răng cưa	Lài	3	Que ngắn	-
3	H6b	Trắng	Tròn	Nguyên	Lài	2	Que dài	-
4	N1a	Trắng	Tròn, có sợi	Răng cưa	Lài	3	Que dài	-
5	N5c	Trắng	Tròn	Răng cưa	Lài	3	Que ngắn	-
6	N10b	Cam	Tròn	Răng cưa	Mô	1,5	Que dài	+

Sáu chủng xạ khuẩn tuyển chọn được nhân bản đoạn gen 16S rRNA với cặp mồi SC-Act-0235-aS-20 và SC-Act-0878-aA-19 chuyên biệt cho xạ khuẩn (actinobacteria), có kích thước khoảng 640 bp [16]. Kết quả giải trình tự được so sánh độ tương đồng với các trình tự trên ngân hàng dữ liệu NCBI, so sánh với các đặc điểm hình thái khuẩn lạc, các đặc điểm về hình thái, đặc điểm sinh học của tế bào (bảng 4), xác định được tên loài của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. Kết quả định danh của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn.

Thứ tự	Chủng xạ khuẩn	Loài xác nhận	Độ đồng hình (%)
Họ Actinomycetaceae			
1	N1a	<i>Streptomyces ambofaciens</i> strain 1 (MK929479)	99,80
2	N5c	<i>Streptomyces recifensis</i> strain WZS121 (MH497607)	99,12
3	H6b	<i>Streptomyces griseoaurantiacus</i> strain XY173 (MH432690)	100
4	N10b	<i>Streptomyces variabilis</i> strain AC31 (KX845578)	100
Họ Microbacteriaceae			
5	HD2.3e	<i>Microbacterium binotii</i> Rup 1 (LC389374)	99,22
Họ Gordoniaceae			
6	H6a	<i>Gordonia bronchialis</i> strain G7C (KT907150)	99,70

Trình tự đoạn gen của 6 chủng xạ khuẩn tuyển chọn được phân tích mối liên hệ di truyền với phần mềm CLUSTALX, version 1.81 và phần mềm Mega 7.0 với hệ số bootstrapping 1000 lần kết quả được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Cây phả hệ dựa trên trình tự gen 16S rRNA (640 bp) của 6 chủng xạ khuẩn nghiên cứu. 0,01 chỉ khoảng cách di truyền 1 thay đổi/100 bases.

Cây phả hệ của 6 chủng xạ khuẩn chia làm 2 nhánh rõ rệt, nhánh A với 4 chủng: liên kết di truyền giữa 2 chủng *S. variabilis* N10b với *S. ambofaciens* N1a, cả 2 chủng này có mối quan hệ di truyền với *Gordonia bronchialis* H6a; cả 3 chủng có liên hệ di truyền chặt chẽ với *S. recifensis* N5c. Trong khi đó, nhánh B chỉ có 2 chủng *Microbacterium binotii* HD2.3e và *S. griseoaurantiacus* H6b có quan hệ di truyền chặt chẽ dù chúng khác chi.

Các vi sinh vật liên kết với hải miên vô cùng đa dạng, không chỉ có vi khuẩn và nấm mà còn có cả nhóm xạ khuẩn [21]. Kết quả phân lập này phù hợp với nghiên cứu của H. Zhang và cs (2006) [18] đã phân lập được 106 chủng xạ khuẩn từ loài hải miên *Hymeniacidon perlewe* ở vùng biển Vàng, Trung Quốc. Năm 2010, U.R. Abdelmohsen (2010) [19] đã phân lập được 90 chủng xạ khuẩn từ 11 loài hải miên sưu tập tại Ras Mohamed (Ai Cập) và Rovinj (Croatia). Từ 2 loài hải miên *Xestospongia testudinaria* và *Xestospongia muta*, N.F. Montalvo và cs (2014) [22] cũng đã phân lập được 126 chủng xạ khuẩn thuộc 18 chi chủ yếu là các chi *Brevibacterium*, *Micromonospora*, *Micrococcus* và *Streptomyces*. M.C.D.L.H. Romo và cs (2022) [23] tổng kết có nhiều chi xạ khuẩn được phân lập từ hải miên như *Streptomyces* sp., *Nocardiosis* sp., *Micromonospora* sp., *Verrucosisspora* sp., *Salinispora* sp..., có khả năng sinh ra các hợp chất có hoạt tính kháng nhiều chủng vi khuẩn gây bệnh trong đó có *S. aureus*.

H. Maleki và cs (2013) [24] phân lập và xác định 2 chủng G614C1 và K36C5 có hoạt tính kháng vi khuẩn *S. aureus* và có độ tương đồng với 2 loài *S. coelicolor* và *S. albogriseolus*. P.S. Kumar và cs (2014) [25] phân lập các chủng xạ khuẩn ở trong đất trồng trọt vùng Tamil Nadu, Ấn Độ có 1 chủng *Streptomyces* sp. SCA7 có khả năng kháng lại vi khuẩn *Staphylococcus epidermis* và *Massezia pichidermatis*. B.F.A. Maria và cs (2018) [26] xác định từ dịch nuôi cấy chủng *S. lincolnesis* AA1 tiết ra chất kháng khuẩn rất mạnh kháng *S. aureus*. M.C. Kim và cs (2022) [27] phát hiện chủng xạ khuẩn *Streptomyces* sp. EG32 phân lập từ vùng biển Ai Cập có khả năng sản xuất chlororesistoflavins A và B kháng mạnh đối với *S. aureus* kháng methicillin. Kết quả nghiên cứu này tìm ra 6 chủng xạ khuẩn đối kháng mạnh với vi khuẩn gây bệnh trên người là *S. aureus* trong đó chủng tốt nhất là *Streptomyces coelicolor* N1a, trùng khớp với kết quả của H. Maleki và cs (2013) [24].

4. Kết luận

Nghiên cứu đã thực hiện được bộ sưu tập gồm 198 chủng xạ khuẩn phân lập từ 63 mẫu hải miên được thu thập ở 7 địa điểm khác nhau của vùng biển Kiên Giang, trong đó có 22 chủng có khả năng kháng *S. aureus*. Sáu chủng có khả năng kháng *S. aureus* tốt nhất đã được định danh là *S. variabilis* (N10b), *S. ambofaciens* (N1a), *S. recifensis* (N5c), *S. griseoaurantiacus* (H6b), *Gordonia bronchialis* (H6a) và *Microbacterium binotii* (HD2.3e). Các chủng xạ khuẩn này có hoạt tính kháng khuẩn cao được phân lập từ hải miên là nguồn vật liệu quý và là cơ sở khoa học cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm phục vụ cho nghiên cứu tinh sạch, sản xuất các hợp chất có hoạt tính sinh học cao, góp phần ứng dụng trong việc điều trị bệnh và bảo vệ sức khỏe cho con người.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.T.H. Trinh, N.D.Ngoc, B.M. Ly, et al. (2016), “Antibacterial activity of marine bacteria isolated from marine sponges at Phu Quoc island, Vietnam”, *Academia Journal of Biology*, **38(1)**, pp.109-114, DOI: 10.15625/0866-7160/v38n1.7074.
- [2] S.D. Rosa, M. Mitova, G. Tommonaro (2003), “Marine bacteria associated with sponge as source of cyclic peptides”, *Biomolecular Engineering*, **20(4-6)**, pp.311-316, DOI: 10.1016/S1389-0344(03)00038-8.
- [3] A.B. Friedrich, H. Merkert, T. Fendert, et al. (1999), “Microbial diversity in the marine sponge *Aplysina cavernicola* (formerly *Verongia cavernicola*) analyzed by fluorescence in situ hybridization (FISH)”, *Marine Biology*, **134**, pp.461-470, DOI: 10.1007/s002270050562.
- [4] K. Suzumura, T. Yokoi, M. Funatsu, et al. (2003), “YM-266183 and YM-266184, novel thiopeptide antibiotics produced by *Bacillus cereus* isolated from a marine sponge II. Structure elucidation”, *The Journal of Antibiotics*, **56(2)**, pp.129-134, DOI: 10.7164/antibiotics.56.123.
- [5] B. Calcinai, F. Azzini, G. Bavestrell, et al. (2006), “Boring sponges from Ha Long bay, Tonkin Gulf, Vietnam”, *Zoological Studies*, **45(2)**, pp.201-212.
- [6] H.H. Cho, E.J. Shim, J.S. Park (2010), “Phylogenetic diversity of bacteria associated with the marine sponges, *Spirastrella abata* and *Cinachyrella* sp.”, *The Korean Journal Microbiol.*, **46(2)**, pp.177-182.
- [7] D. Handayani, H. Rivai, R. Mulyana, et al. (2018), “Antimicrobial and cytotoxic activities of endophytic fungi isolated from mangrove plant *Sonneratia alba* Sm”, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, **8(2)**, pp.49-53, DOI: 10.7324/JAPS.2018.8207.
- [8] K. Todar (2006), *Staphylococcus Aureus and Staphylococcal Disease*, <https://textbookofbacteriology.net/staph.html>, accessed 29 November 2022.
- [9] C.A. Batt, M.L. Tortorello (2014), *Encyclopedia of Food Microbiology*, 2nd Ed., Academic Press, pp.659-680.
- [10] J.P. Rosec, O. Gigaud (2002), “Staphylococcal enterotoxin genes of classical and new types detected by PCR in France”, *International Journal of Food Microbiology*, **35(1-2)**, pp.61-70, DOI: 10.1016/s0168-1605(02)00044-2.
- [11] J.M. Fuego, M.C. Martín, M.A.G. Hevia, et al. (2001), “Enterotoxin production and DNA fingerprinting in *Staphylococcus aureus* isolated from human and food samples. Relations between genetic types and enterotoxins”, *International Journal of Food Microbiology*, **67(1-2)**, pp.139-145, DOI: 10.1016/s0168-1605(01)00441-x.
- [12] V. Atanmassova, A. Meindl, C. Ring (2001), “Prevalence of *Staphylococcus aureus* and staphylococci enterotoxin in raw pork and uncooked smoked ham - A comparison of classical culturing detection and RFLP-PCR”, *International Journal of Food Microbiology*, **67(1-2)**, pp.105-113, DOI: 10.1016/s0168-1605(01)00479-2.
- [13] G. Normanno, A. Firinu, S. Virgilio, et al. (2005), “Coagulase-positive Staphylococci and *Staphylococcus aureus* in food products marketed in Italy”, *International Journal of Food Microbiology*, **98(1)**, pp.73-79, DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2004.05.008.
- [14] A.B. Galindo (2004), *Lactobacillus Plantarum 44A as A Live Feed Supplement for Freshwater Fish*, PhD Thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- [15] J. Sambrook, E.R. Fritsch, T. Maniatis (1989), *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, 2nd Ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1546pp.
- [16] J.E.M. Stach, L.A. Maldonado, A.C. Ward, et al. (2003), “New primers for the class Actinobacteria: Application to marine and terrestrial environments”, *Environ. Microbiol.*, **5(10)**, pp.828-841, DOI: 10.1046/j.1462-2920.2003.00483.x.
- [17] L.T.H. Minh, V.T. Quyen, N.M. Anh, et al. (2016), “Isolation, screening and identification of microorganisms having antimicrobial activity isolated from samples collected on seabed of Northeast Vietnam”, *Vietnam Journal of Biotechnology*, **14(3)**, pp.539-547, DOI: 10.15625/1811-4989/14/3/9871 (in Vietnamese).
- [18] H. Zhang, Y.K. Lee, W. Zhang, et al. (2006), “Culturable actinobacteria from the marine sponge *Hymeniacidon perlewe*: Isolation and phylogenetic diversity by 16S rRNA gene-RFLP analysis”, *Antonie Van Leeuwenhoek*, **90**, pp.159-169, DOI: 10.1007/s10482-006-9070-1.
- [19] U.R. Abdelmohsen, S.M.P. Elardo, A. Hanora, et al. (2010), “Isolation, phylogenetic analysis and anti-infective activity screening of marine sponge-associated actinomycetes”, *Marine Drugs*, **8(3)**, pp.399-412, DOI: 10.3390/md8030399.
- [20] S.F. Dita, S. Budiarti, Y. Lestari (2017), “Sponge-associated actinobacteria: Morphological character and antibacterial activity against pathogenic bacteria”, *Jurnal Sumberdaya HAYATI*, **3(1)**, pp.21-26, DOI: 10.29244/jsdh.3.1.21-26.
- [21] U. Hentschel, K.M. Usher, M.W. Taylor (2003), “Marine sponges as microbial fermenters”, *FEMS Microbiology Ecology*, **55(2)**, pp.167-177, DOI: 10.1111/j.1574-6941.2005.00046.x.
- [22] N.F. Montalvo, J. Davis, V. Jan, et al. (2014), “Integration of culture-based and molecular analysis of a complex sponge-associated bacterial community”, *PLOS ONE*, **9(3)**, DOI: 10.1371/journal.pone.0090517.
- [23] M.C.D.L.H. Romo, L. Díaz, L. Villamil (2022), “Marine actinobacteria a new source of antibacterial metabolites to treat acne vulgaris disease - A systematic literature review”, *Antibiotics*, **11**, pp.965-967, DOI: 10.3390/antibiotics11070965.
- [24] H. Maleki, A. Dehnad, S. Hanifan, et al. (2013), “Isolation and molecular identification of *Streptomyces* spp. with antibacterial activity from northwest of Iran”, *BioImpacts*, **3(3)**, pp.129-134, DOI: 10.5681/bi.2013.017.
- [25] P.S. Kumar, V. Duraipandian, S. Ignacimuthu (2014), “Isolation, screening and partial purification of antimicrobial antibiotics from soil *Streptomyces* sp. SCA 7”, *Kaohsiung Journal of Medical Sciences*, **30**, pp.435-446, DOI: 10.1016/j.kjms.2014.05.006.
- [26] B.F.A. Maria, S.A. Sharmili, J. Anbumalarnathi (2018), “Isolation and characterization of actinomycetes from marine soil”, *MOJ Biology and Medicine*, **3(6)**, pp.221-225, DOI: 10.15406/mojbm.2018.03.00103.
- [27] M.C. Kim, Z. Li, R. Cullum, et al. (2022), “Chlororesistoflavins A and B, chlorinated benzopyrene antibiotics produced by the marine-derived actinomycete *Streptomyces* sp. strain EG32”, *J. Nat. Prod.*, **85**, pp.270-275, DOI: 10.1021/acs.jnatprod.1c01084.

Nghiên cứu, thiết kế máy tự động cắt thuốc phóng NDSI-2K và $\Phi\text{CF-2.B41M}$

Lê Văn Thuận, Đào Việt Hải*, Nguyễn Thái Hợp

Nhà máy Z195, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, thị trấn Hợp Châu, huyện Tam Đảo, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 18/5/2024; ngày chuyển phản biện 21/5/2024; ngày nhận phản biện 10/6/2024; ngày chấp nhận đăng 13/6/2024

Tóm tắt:

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu, thiết kế máy tự động cắt thuốc phóng NDSI-2K và $\Phi\text{CF-2.B41M}$ sử dụng cho dây chuyền sản xuất thuốc phóng hai gốc hình ống của Nhà máy Z195, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng. Phương pháp truyền thống hiện nay đang sử dụng là phương pháp thủ công, sử dụng lực đạp chân của công nhân thông qua hệ thống dẫn động cơ khí để kéo dao cắt chuyển động xuống cắt thuốc, tốn nhiều thời gian, nhân công và chất lượng sản phẩm không cao, thường phải tiện lại mặt đầu sau khi cắt để đảm bảo yêu cầu kỹ thuật. Với giải pháp mới, thuốc phóng được cắt tự động, nhanh chóng, an toàn và chính xác; việc tuyển chọn thuốc phóng thông qua hệ thống băng tải cân, dựa trên nguyên lý phân loại theo trọng lượng. Toàn bộ quá trình làm việc được điều khiển, kiểm soát bởi hệ thống cảm biến, bộ điều khiển logic lập trình PLC thông qua máy tính giám sát đặt tại phòng điều khiển. Dữ liệu có thể lưu trữ và trích xuất báo cáo định kỳ.

Từ khóa: máy cắt thuốc phóng tự động, thuốc phóng ballistic, thuốc phóng NDSI-2K, thuốc phóng $\Phi\text{CF-2.B41M}$, tuyển chọn thuốc phóng.

Chỉ số phân loại: 2.3

Research and design of automatic cutting machine for propellants NDSI-2K and $\Phi\text{CF-2.B41M}$

Van Thuan Le, Viet Hai Dao*, Thai Hop Nguyen

Factory Z195, General Department of Defense Industry, Hop Chau Town, Tam Dao District, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 18 May 2024; revised 10 June 2024; accepted 13 June 2024

Abstract:

This article introduces the results of research and design of automatic cutting machine for propellants NDSI-2K and $\Phi\text{CF-2.B41M}$ used for the double-based tubular propellant production line of Factory Z195, General Department of Defense Industry. The traditional method is usually manual, using the foot pedal force of the worker through a mechanical drive system to pull the cutting knife down to cut the propellant. This process takes a lot of time, labour and product quality is not high. After cutting, it is still required to lathe the ends of the propellant tube to meet technical requirements. With the new solution, the propellant is cut automatically, quickly, safely and accurately and the selection of propellant is carried out through a weighing conveyor system based on the principle of classification by weight. The entire working process is controlled by a sensor system and programmable logic controller (PLC) programmer through a monitoring computer located in the control room. Processing data can be stored and periodically exported for report purposes.

Keywords: automatic cutting machine, ballistic propellant, NDSI-2K propellant, selection of propellant, $\Phi\text{CF-2.B41M}$ propellant.

Classification number: 2.3

*Tác giả liên hệ: Email: daoviethai.Z195@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Thuốc phóng là nhóm chất nổ đặc biệt mà dạng biến đổi hóa học chủ yếu của chúng là cháy dưới tác dụng của xung kích thích bên ngoài, được sử dụng trong kỹ thuật quân sự để đẩy đạn hoặc tên lửa đến mục tiêu [1]. Ngoài ra, một số loại thuốc phóng còn được sử dụng trong kỹ thuật đạn làm liều châm lửa, phương tiện truyền lửa, liều giữ chậm, thành phần hện giờ trong ngòi đạn và các chi tiết hỏa thuật. Nhà máy Z195, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng là đơn vị duy nhất trong quân đội sản xuất các loại thuốc phóng trên cơ sở Nitroxenlulo (NC), thuốc nổ phục vụ sửa chữa, sản xuất các loại đạn được cho lực lượng vũ trang với sản lượng bình quân hàng năm khoảng 250 tấn thuốc phóng, 260 tấn thuốc nổ. Trong những năm gần đây, nhu cầu sản lượng thuốc phóng, thuốc nổ tăng năm sau so với năm trước khoảng 1,5-2 lần, dự báo trong những năm tới nhiệm vụ sản xuất thuốc phóng phục vụ sửa chữa các loại đạn phục vụ huấn luyện, sẵn sàng chiến đấu và dự trữ tiếp tục tăng cao. Cùng với đó yêu cầu đòi hỏi ngày càng cao về năng suất, ổn định chất lượng sản phẩm và an toàn trong quá trình sản xuất.

Dây chuyền sản xuất thuốc phóng hai gốc hình ống nằm trong khu vực Xí nghiệp 92 của Nhà máy Z195 theo công nghệ chuyển giao của Cộng hòa dân chủ nhân dân Triều Tiên (công nghệ của những năm 60-70 thế kỷ trước). Trải qua hơn 20 năm hoạt động sản xuất, dây chuyền bộc lộ nhiều bất cập, công nghệ đã lạc hậu, nhiều công đoạn thủ công, môi trường làm việc độc hại, năng suất thấp, tiềm ẩn nguy cơ mất an toàn cao. Điển hình là máy cắt hai loại sản phẩm thuốc phóng hình ống NDSI-2K và ØCT-2.B41M. Hai loại thuốc phóng trên dùng để tổng lắp cho các loại đạn chống tăng (NDSI-2K dùng cho động cơ hành trình đạn chống tăng 73 mm kiểu PG-9 dùng cho liều phóng động cơ đạn chống tăng B41M và các loại đạn khác). Máy cắt thủ công, sử dụng máng dẫn gồm máng dẫn cuốn lòng mo bằng nhôm đón thuốc từ đầu máy ép đùn dẫn thuốc qua ô cửa thông từ phòng ép đùn sang phòng cắt, tại phòng cắt có hệ thống con lăn bằng thép trắng tiếp tục dẫn thuốc đến cơ cấu cắt. Thuốc được dẫn qua giá dao đến cữ chặn xác định chiều dài cắt. Lúc này, người công nhân dùng tay giữ hai đầu thổi thuốc để tránh xê dịch và dùng chân đạp bàn đạp kéo dao chuyển động xuống cắt thuốc. Tại thời điểm cắt, để tránh hiện tượng thuốc bị cong do bị dao cắt và cữ chặn cản đường dịch chuyển, phải có người công nhân khác thực hiện thao tác nâng ống thuốc ở trên máng dẫn con lăn phía trước cơ cấu cắt.

Nhược điểm của máy cắt thuốc phóng hiện tại là: Cơ cấu giá dao có chuyển động thẳng đứng trong rãnh trượt có độ dư, lưỡi dao chưa tối ưu hóa (về độ cứng, góc cắt, vật liệu), tốc độ cắt của dao phụ thuộc vào lực đạp chân của người vận hành nên không ổn định. Không có cơ cấu

che chắn đảm bảo an toàn, dễ bị cắt vào tay. Cơ cấu giá dao thô sơ, dao được kẹp chặt bằng vít nên việc thay dao mất nhiều thời gian. Những nhược điểm trên là nguyên nhân làm giảm hiệu suất sản phẩm, tiêu tốn nhân công lao động, gây lãng phí nguyên liệu, làm chậm tiến độ sản xuất. Theo thống kê, thuốc phóng NDSI-2K sau cắt không đạt độ vát mặt đầu, nên 100% sản phẩm phải cắt dài hơn theo quy định khoảng 3-4 mm, sau đó tiến hành tiện mặt đầu để sản phẩm đạt yêu cầu về độ vát mặt đầu và chiều dài. Điều đó gây lãng phí khoảng 1,4% nguyên liệu và làm tăng khoảng 54 công lao động cho 1 tấn sản phẩm. Nhiều ống thuốc phóng ØCT-2.B41M có chiều dài vượt quy định, phải tiện trên máy tiện để đạt yêu cầu về độ vát và chiều dài, còn lại đều phải chế biến thành thuốc thu hồi (năm 2020 là khoảng 9%). Số thuốc đưa đi chế biến làm thuốc thu hồi khoảng 7000 ống (4,2%). Ngoài ra, tuổi thọ của dao thép, do vậy phải thay thường xuyên, thời gian dừng máy để thay dao dài (khoảng 8 phút), trong khi thuốc vẫn liên tục được đùn ra. Do vậy phải sử dụng máy dự phòng để cắt thuốc.

2. Phương pháp nghiên cứu

Hình dạng và kích thước thuốc phóng ảnh hưởng rất quan trọng tới quy luật cháy và tạo khí. Việc tăng giảm kích thước hay khối lượng thuốc phóng sẽ làm thay đổi năng lượng do thuốc phóng sinh ra, gây ảnh hưởng đến tính năng kỹ, chiến thuật của súng pháo (bảng 1).

Bảng 1. Thông số kỹ thuật chính của thuốc phóng [2, 3].

Chi tiêu	Thuốc phóng NDSI-2K	ØCT-2.B41M
Chiều dài sản phẩm (mm)	214-216	200 ₂
Độ vát mặt đầu ống thuốc (mm)	≤1 (phía lỗ to ≤0,3)	≤1
Đường kính ngoài (mm)	42-43	27,3-0,7
Đường kính trong (mm)	Lỗ to 35-37 Lỗ nhỏ 10,5±0,6	12,5±0,5
Chiều cao gân mặt ống thuốc (mm)	1,5-1,7	1,5-1,7
Sai lệch bề dày cháy riêng (mm)	≤0,6	≤0,8
Khối lượng (g)	460-490	140-150

Nhóm tác giả đã nghiên cứu các tài liệu khoa học kỹ thuật, tài liệu thiết kế, lắp đặt và vận hành thiết bị của một số hãng hàng đầu trong lĩnh vực sản xuất thuốc phóng, như cơ sở xử lý thuốc phóng tên lửa nhiên liệu rắn của Mỹ, sử dụng máy cưa đĩa tại công đoạn cắt, máy cưa có gắn nhiều đĩa cắt định cữ theo chiều dài sản phẩm, phối thuốc phóng tự động đưa vào máy cưa bằng cơ cấu kẹp khí nén [4]; hay máy cắt thuốc phóng của Contruska với cụm cơ cấu cắt được gá và dẫn động trượt trên hai thanh dẫn hướng nhằm mục đích điều chỉnh dao đến vị trí cắt đạt kích thước chiều dài theo yêu cầu [5].

Bên cạnh đó, nhóm nghiên cứu đã tìm hiểu quy trình công nghệ sản xuất và hệ thống thiết bị cắt, tuyển chọn

thuốc phóng NDSI-2K và CF-2.B41M đã được lắp đặt, vận hành tại Nhà máy Z195. Qua đó, nghiên cứu thiết kế chế tạo hệ thống tự động cắt thuốc phóng hai góc hình ống trong tương lai.

Thuốc phóng là nhóm chất nổ đặc biệt với tính chất đặc thù là dễ cháy, nổ; do vậy hệ thống trước khi đưa vào cắt thuốc phóng sẽ được cắt thử nghiệm với sản phẩm là sáp nến, điều này đảm bảo độ tin cậy và an toàn cho hệ thống. Sản phẩm sau khi cắt được kiểm tra lại chiều dài bằng thước cặp độ chính xác 0,02 mm, kiểm tra khối lượng bằng cân điện tử 3 số lẻ.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Giải pháp và cấu hình hệ thống tự động cắt thuốc phóng

3.1.1. Giải pháp và mô hình thiết kế

Giải pháp thiết kế được đưa ra dựa trên cơ sở khắc phục các tồn tại và đảm bảo thông số kỹ thuật của thuốc phóng. Mô hình hệ thống gồm 04 bộ phận chính: bộ phận cắt; bộ phận vận chuyển trung gian; bộ phận phân loại; bộ phận điều khiển.

Bộ phận vận chuyển trung gian: Để dẫn động thuốc phóng đến các bộ phận khác của hệ thống, tốc độ vận chuyển có thể điều chỉnh để đáp ứng được số lượng thời thuốc theo từng nhịp sản xuất của Nhà máy. Sử dụng các loại băng tải con lăn, PVC... với mức độ đa dạng, phổ biến cao trên thị trường.

Bộ phận cắt: Cắt thuốc phóng thành các thời thuốc có kích thước đã đề ra ở bảng 1. Để đạt được độ vát mặt đầu nhỏ hơn 0,3 mm, tốc độ cắt phải lớn, độ cứng và biên dạng dao phải phù hợp. Nhóm tác giả lựa chọn cơ cấu truyền động cắt dạng xy lanh khí nén với tốc độ cắt lớn 800 mm/s, dao cắt làm từ thép hợp kim SKD11 có độ cứng sau khi nhiệt luyện đạt 60-62 HRC. Chiều dài được xác định thông qua cảm biến tiệm cận và vitme điều chỉnh chiều dài, có độ chính xác 0,5 mm, điều này đáp ứng được dung sai chiều dài cho phép.

Bộ phận phân loại: Phân loại theo nguyên lý cân trọng lượng nhờ cảm biến Loadcell, độ chính xác 0,2 g cho phép kiểm soát khối lượng thuốc phóng một cách tin cậy.

Bộ phận điều khiển: Sử dụng bộ điều khiển khả trình PLC. Với khả năng thực hiện các thuật toán phức tạp, độ chính xác cao và dễ dàng thay đổi chương trình theo ý muốn, PLC đảm bảo việc kiểm soát hoạt động của hệ thống được tin cậy.

3.1.2. Cấu tạo chung hệ thống tự động cắt thuốc phóng

Hệ thống tự động cắt thuốc phóng được thiết kế và lắp đặt cho dây chuyền sản xuất thuốc phóng hai góc hình ống (thuốc phóng NDSI-2K và CF-2.B41M) của Nhà máy

Z195, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng nhằm nâng cao năng suất, hiệu quả cắt và tuyển chọn thuốc phóng, đảm bảo tính an toàn, giảm thiểu ảnh hưởng tới sức khỏe công nhân vận hành. Hệ thống hoạt động tự động, chắc chắn, phù hợp với không gian nhà xưởng, được thiết kế làm việc liên tục, không bị gián đoạn sản xuất trong quá trình thay dao cắt khi mòn (hình 1).



Hình 1. Sơ đồ hệ thống cắt và tuyển chọn thuốc phóng tự động.

Hệ thống cho phép nhận sợi thuốc phóng từ cửa ra của máy ép đùn (công đoạn trước) bằng băng tải con lăn. Sợi thuốc ra được dẫn động đến cụm cơ cấu cắt, tại đây sợi thuốc được cắt thành các đoạn (thời thuốc) có kích thước phù hợp với yêu cầu kỹ thuật thông qua cụm xy lanh - dao cắt, hệ thống cảm biến phát hiện và xác định chiều dài sợi thuốc. Để bù đắp cho những sai số nhỏ về độ trễ của các phần tử cảm biến, cụm cơ cấu cắt được thiết kế cơ cấu chặn phối cơ khí đảm bảo tốc độ tức thời của sợi thuốc tại thời điểm cắt xấp xỉ bằng 0.

Thời thuốc sau khi cắt được dẫn đến cụm cân phân loại thông qua hệ thống băng tải PVC. Tại đây, thời thuốc được phân loại theo nguyên lý cân trọng lượng nhờ cảm biến tải trọng (Loadcell) với độ chính xác 0,2 g. Các sản phẩm đạt yêu cầu tiếp tục được chuyển đến công đoạn tiếp theo của quá trình sản xuất thuốc phóng. Các sản phẩm lỗi sẽ được đẩy xuống thùng chứa phế phẩm nhờ bộ xy lanh khí nén.

Các tham số kỹ thuật về chiều dài, khối lượng thời thuốc, tốc độ băng tải... được cài đặt và điều khiển trực tiếp nhờ hệ thống điều khiển. Quá trình cắt, tuyển chọn thuốc phóng sẽ tự động hoàn toàn cho đến khi kết thúc.

Yêu cầu chung: Do yêu cầu cao mức độ chính xác chiều dài, khối lượng và độ vát mặt đầu của thời thuốc sau khi cắt. Do tính chất đặc thù của thuốc phóng - là sản phẩm dễ cháy, nổ tiềm ẩn các nguy cơ mất an toàn. Vì vậy, các thiết bị, cơ cấu của hệ thống cần phải điều chỉnh một cách tối ưu và cần

phải tuân thủ, đáp ứng được các quy định về an toàn của công nghệ sản xuất thuốc phóng.

- Hệ thống được chế tạo từ vật liệu chống tĩnh điện, các bề mặt tiếp xúc với thuốc phóng có độ nhám phù hợp không gây xước bề mặt thuốc phóng.

- Vật liệu chế tạo dao cắt: Thép hợp kim, có độ cứng lớn (58-62HRC), có độ bền, khả năng chịu mài mòn tốt, khi cắt không gây phát sinh tia lửa điện.

- Các phần tử điện yêu cầu phòng nổ, hệ thống mạng điện phù hợp với mặt bằng nhà xưởng thuận lợi cho tháo lắp hệ thống.

- Hệ thống điều khiển được đặt tại phòng riêng với các phần tử chấp hành.

3.2. Các thành phần chính của hệ thống tự động cắt thuốc phóng

3.2.1. Băng tải con lăn dẫn sợi thuốc đến cụm cơ cấu cắt

Băng tải loại con lăn được dẫn động bởi động cơ phòng nổ thông qua bộ truyền đai răng. Con lăn và hệ thống khung được làm từ thép không gỉ. Tốc độ con lăn được điều chỉnh luôn nhanh hơn tốc độ ra của sợi thuốc nhằm duy trì một lực kéo nhất định giúp sợi thuốc ổn định về đường kính, lực kéo này được hỗ trợ bởi hai con lăn tỷ phối phía trên. Hai con lăn phía đầu băng tải được thiết kế linh hoạt có thể nâng lên hạ xuống nhờ bộ xy lanh kép, điều này đảm bảo tốc độ sợi thuốc tại thời điểm cắt xấp xỉ bằng không (hình 2).



Hình 2. Băng tải con lăn đón thuốc.

3.2.2. Cụm cơ cấu cắt

Sợi thuốc khi đến cụm cơ cấu cắt, cảm biến tiệm cận phát hiện và xác định chiều dài thời thuốc. Tín hiệu được đưa về hệ thống trung tâm, điều khiển cụm dao đi xuống cắt thuốc. Quá trình dao cắt đi xuống kéo theo cơ cấu cơ khí chặn phôi trước khi cắt nhằm nâng cao độ tin cậy của

cơ cấu cắt. Cụm cơ cấu cắt được thiết kế gồm 2 cụm cắt nối tiếp nhau (1 hoạt động, 1 dự phòng), điều này đảm bảo hoạt động sản xuất diễn ra liên tục không bị ảnh hưởng bởi quá trình thay dao (hình 3).

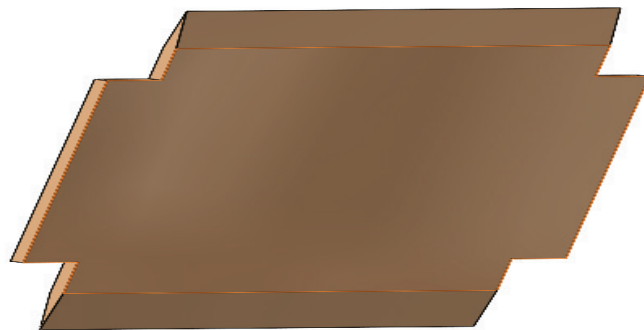


Hình 3. Cụm cơ cấu cắt.

Cơ cấu truyền động cắt loại xy lanh khí được lựa chọn, bởi tính ưu việt hơn so với các cơ cấu truyền động cơ khí, thủy lực về khả năng hoạt động với tốc độ cao, nhẹ nhàng và không gây ô nhiễm môi trường. Điều này phù hợp với yêu cầu và điều kiện làm việc của dây chuyền sản xuất thuốc phóng.

Việc xác định hành trình và tốc độ của xy lanh được tính toán đáp ứng các yêu cầu về điều kiện và năng suất của sản phẩm.

Dao cắt là phần tử quan trọng nhất của cụm cơ cấu cắt. Điều này ảnh hưởng trực tiếp chất lượng sản phẩm và chu kỳ thay dao. Việc lựa chọn, tính toán biên dạng và vật liệu dao, nhóm đề tài đã có những thực nghiệm. Đối với dao cắt vát một mặt vẫn đảm bảo độ vát mặt đầu, tuy nhiên chỉ đảm bảo một bên.



Hình 4. Biên dạng dao cắt.

Đối với vật liệu 40X, sau khi qua xử lý nhiệt độ cứng đạt 55HRC, tuy nhiên quá trình sử dụng tỷ lệ mài mòn không đáp ứng được yêu cầu làm việc (chu kỳ thay dao ≤ 8 giờ làm việc). Dao cắt được sử dụng vát 2 mặt, làm từ thép SKD11 đã qua công đoạn gia công, xử lý nhiệt (nhiệt luyện) đạt độ cứng 58-62HRC. Quy trình gia công: Lựa chọn thép $\rightarrow$ Gia công $\rightarrow$ Kiểm tra $\rightarrow$ Rửa sạch $\rightarrow$ Tôi chân không $\rightarrow$ Thấm dầu $\rightarrow$ Ram $\rightarrow$ Xử lý bề mặt (hình 4).

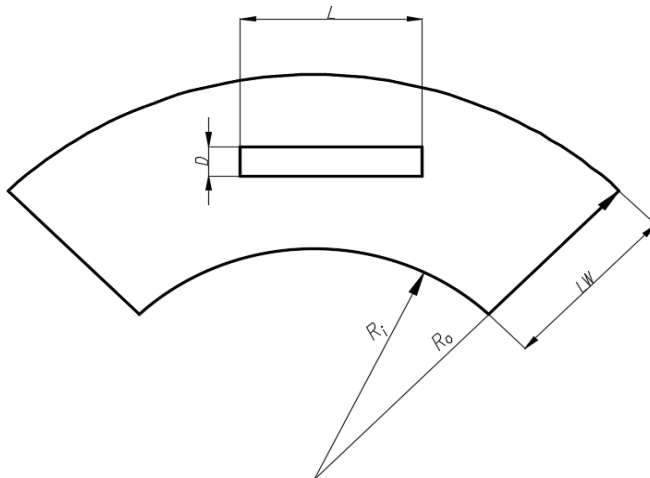
3.2.3. Cụm băng tải dẫn động

Băng tải thẳng: Là hệ thống băng tải trung gian dẫn động thời thuốc đến các công đoạn khác của hệ thống. Hệ thống chân giá đỡ làm từ thép không gỉ, khung ngang làm bằng nhôm định hình, điều này thuận lợi cho việc bố trí các dây điện động lực cho hệ thống. Động cơ sử dụng là động cơ phòng nổ của PARMA loại YB2-802-4 B3, cho phép phòng chống cháy nổ, ngăn ngừa bảo vệ các thiết bị trong khu vực. Tốc độ 1490 vòng/phút được điều chỉnh thông qua biến tần. Các thao tác điều chỉnh được thực hiện trực tiếp trên máy tính điều khiển.

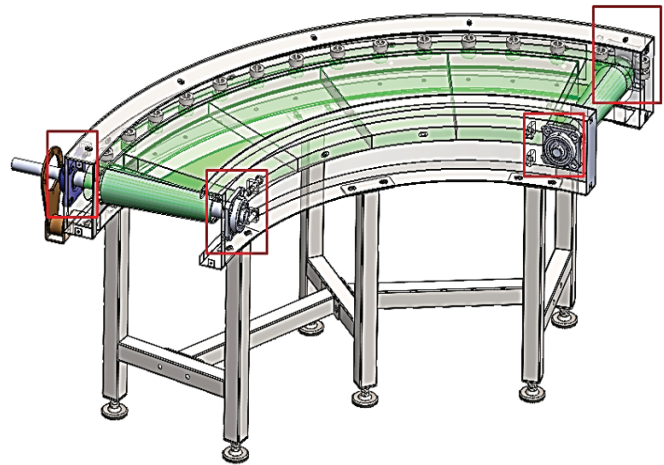
Băng tải cong: Là băng tải trung gian dẫn thời thuốc sau cắt đến vị trí cân phân loại. Băng tải được lắp đặt các con lăn dẫn hướng nhằm định vị chính xác chuyển động của thời thuốc trên băng tải. Góc cua và bán kính cong được tính toán phù hợp với mặt bằng nhà xưởng theo công thức sau và thể hiện ở hình 5 và 6.

$$R_0 = 1,2 \cdot [50 + \sqrt{(R_i + D)^2 + (\frac{L}{2})^2}] = 1060 \text{ mm} \quad [6]$$

trong đó, R_0 là bán kính ngoài băng tải cong; R_i là bán kính trong băng tải cong có thể chọn tiêu chuẩn như sau: 420, 620 và 840 mm, chọn sơ bộ bằng 620 mm; D là đường kính sợi thuốc 42 mm; L chiều dài sợi thuốc 200 mm.



Hình 5. Sơ đồ tính toán kích thước băng tải trung gian [6].
LW: chiều rộng băng tải.



Hình 6. Băng tải trung gian.

3.2.4. Cụm cân phân loại sản phẩm

Thời thuốc được băng tải nhận thuốc dẫn hướng đến cụm băng tải cân, tại đây thời thuốc sẽ được phân loại theo nguyên lý trọng lượng nhờ cảm biến loadcell. Khối lượng, sai số khối lượng được hiển thị trên giao diện HMI của tủ điều khiển. Các sản phẩm không đạt yêu cầu được đẩy xuống thùng phế phẩm nhờ bộ xy lanh khí nén. Tốc độ băng tải cân được điều chỉnh luôn nhanh hơn tốc độ của băng tải nhận thuốc nhằm đảm bảo trên băng tải cân số lượng thời thuốc luôn ≤ 1 (hình 7).



Hình 7. Cân phân loại sản phẩm.

Cảm biến loadcell, đó là đòn cân và mạch xử lý. Strain Gauge trong đòn cân có kích thước nhỏ bằng móng tay được cấp một nguồn điện cố định, điện trở của nó sẽ thay đổi khi bị nén hay kéo dãn, được hiểu đơn giản là thanh kim loại chịu tải. Thanh kim loại này một đầu của nó sẽ được gắn cố định, đầu còn lại gắn vào mặt bàn cân. Khi vật được đặt lên bàn cân, thanh kim loại này sẽ bị uốn cong do trọng lượng của vật gây ra. Lúc này điện trở Strain Gauge sẽ bị thay đổi thông số về điện trở. Tín hiệu này sau đó được chuyển đổi thành thông tin hữu ích nhờ các thiết bị đo lường, để chuyển tải đến khu vực xử lý tín hiệu và hiển thị lên màn hình, giúp người dùng biết được trọng lượng của vật là bao nhiêu.

3.2.5. Hệ thống điều khiển cho hệ thống tự động cắt thuốc phóng

- Hệ thống điều khiển: Hệ thống điện điều khiển được sử dụng trong hệ thống là điện xoay chiều 220 V cho các thiết bị điều khiển như động cơ, các thiết bị điện tử... Đối với các tín hiệu cảm biến, đèn các thiết bị điện tử như màn hình chạm (HMI), PLC điện áp sử dụng là điện một chiều 24 V. Hệ thống sử dụng cảm biến quang, cảm biến tiệm cận để bảo vệ, cảnh báo và đếm số thời thuốc.

PLC dòng Siemens S7 1200 1214 DC/DC/DC với 14 DI 24VDC; 10 DO 24VDC; 2AI 0-10VDC; PROGRAM/DATA MEMORY: 100 KB, sử dụng phần mềm TIA Portal để lập trình. PLC Siemens S7 1200 là một dòng PLC hiện đại, nhỏ gọn, mạnh mẽ, độ chính xác cao, có đầy đủ các tính năng phổ biến như: Khả năng mở rộng linh hoạt như mở rộng I/O, truyền thông Modbus, Profibus, cài đặt, lập trình và vận hành cực kỳ đơn giản, truyền thông Profinet giúp kết nối, giao tiếp các PLC với PLC, PLC với HMI, tích hợp các chức năng mạnh mẽ như đếm, đo, điều khiển vòng kín, điều khiển chuyển động, có khả năng ghi dữ liệu để lưu trữ khi chạy chương trình,...

Một máy tính điều khiển được đặt tại phòng điều khiển của hệ thống. Trước mỗi lần thực hiện cắt thuốc phóng, người vận hành cần thao tác trên máy tính điều khiển để thực hiện căn chỉnh vị trí của cụm dao cắt, lựa chọn cụm dao hoạt động (và cụm dao dự phòng), kiểm tra các chốt cơ khí, các điểm bảo vệ an toàn, nhập các số liệu cần thiết cho lô sản phẩm như chiều dài cắt, khối lượng thuốc phóng, tốc độ của hệ thống băng tải... Sau đó khởi động để hệ thống chạy cắt tự động. Các thông số về sản xuất có thể được theo dõi, lưu số liệu và xuất báo cáo định kỳ (hình 8).



Hình 8. Giao diện điều khiển hệ thống tự động cắt thuốc phóng.

- Cấu hình điều khiển: Cấu hình điều khiển của hệ thống được xây dựng trên nền điều khiển và giám sát của Nhà máy xung quanh bộ điều khiển khả trình PLC cấp cao và hệ thống điều khiển giám sát thích hợp. Bộ điều khiển PLC điều khiển các hoạt động của hệ thống một cách tự động và kết nối với bộ điều khiển PLC của Nhà máy thông qua giao diện Ethernet truyền thông công nghiệp.

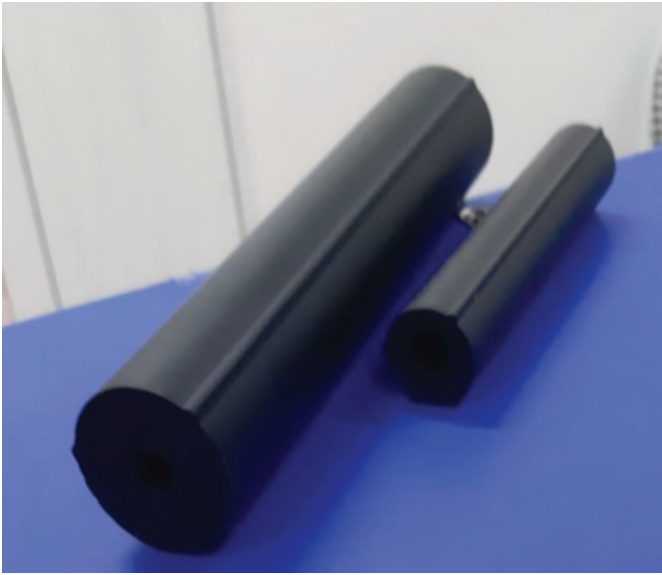
Hệ thống tự động cắt thuốc phóng hai góc hình ống cũng được kết nối với hệ thống điều khiển trung tâm của Nhà máy bằng cáp quang với toàn bộ các thông tin cần thiết nhằm quản lý và giám sát cũng như đảm bảo việc vận hành ổn định và đạt năng suất yêu cầu.

3.2.6. Kết quả đo đặc thuốc phóng sau cắt

Sử dụng sợi thuốc phóng chiều dài khoảng 1200 mm để cắt thành 5 thời thuốc. Sản phẩm sau khi cắt được kiểm tra lại bởi thước cặp độ chính xác 0,02mm, cân điện tử 3 số lẻ. Giá trị cài đặt về khối lượng, chiều dài như sau: NDSI-2K (480 g, 215 mm); ØCF-2.B41M (145 g, 200 mm). Kết quả đo đặc và hình ảnh thuốc phóng sau khi cắt được thể hiện ở bảng 2 và hình 9.

Bảng 2. Kết quả đo đặc thuốc phóng sau cắt.

Thứ tự	NDSI-2K		ØCF-2.B41M	
	Khối lượng (g)	Chiều dài (mm)	Khối lượng (g)	Chiều dài (mm)
1	480,2	215,5	145,0	200,0
2	480,0	215,5	144,8	200,5
3	480,0	215,0	144,8	200,0
4	480,2	215,0	144,8	200,0
5	480,0	215,0	145,0	200,5



Hình 9. Thuốc phóng NDSI-2K và ØCF-2.B41M sau khi cắt.

4. Kết luận

Hệ thống tự động cắt thuốc phóng hai gốc hình ống đã được nghiên cứu chế tạo thành công và lắp đặt tại dây chuyền sản xuất thuốc phóng hai gốc hình ống của Nhà máy Z195. Hệ thống có những ưu điểm sau: Đảm bảo an toàn cho công đoạn cắt thuốc phóng, nâng cao năng suất, chất lượng sản phẩm, giảm thiểu ảnh hưởng đến sức khỏe công

nhân vận hành. Hoạt động sản xuất được vận hành tự động, 100% thời thuốc sau khi cắt không phải tiện lại mặt đầu. Tỷ lệ sản phẩm lỗi thấp, xấp xỉ 0,1%. Hệ thống hoạt động liên tục, không bị ảnh hưởng bởi quá trình thay dao, tiết kiệm được các chi phí vận hành, sửa chữa, tuyển chọn ở công đoạn tiếp theo. Hệ thống đã góp phần giúp Nhà máy Z195 nâng cao khả năng tự động hóa trong các dây chuyền sản xuất, đáp ứng được nhu cầu cấp thiết trong công nghiệp quốc phòng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P.D. Nhan (2013), *Propellant and Nitroxellol Rocket Fuel Production Technology*, Military Technical Academy, 286pp (in Vietnamese).
- [2] Factory Z195 (2008), *Technical Conditions of NDSI-2K Propellant*, 20pp (in Vietnamese).
- [3] Factory Z195 (2008), *Technical Conditions of ØCF-2.B41M Propellant*, 18pp (in Vietnamese).
- [4] Controlled Surface Finishing Company, Inc, USA (2023): *Solid Rocket Propellant Processing Facility*, <https://www.kotaind.sk/equipment-solid-propellant-production>, accessed 1 March 2023.
- [5] Konstrukta Company, Slovakia (2023): *Tubular Propellant Cutting Equipment*, <https://www.csfincorporated.com/ap-rocket-propellant-handling.php>, accessed 1 March 2023.
- [6] T.D. Nhat (2024), *Textbook on Designing PVC-PU Conveyor Belts and Roller Conveyors*, TKM, Solidworktutorialvn, 184pp.

Phát triển cảm biến điện hóa PANI-CNT mang xúc tác NiO ứng dụng trong phát hiện methanol

Nguyễn Thị Thơm^{1*}, Phạm Thị Năm¹, Trương Thị Nam¹, Đinh Thị Mai Thanh², Trần Đại Lâm¹

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/2/2023; ngày chuyển phản biện 6/2/2023; ngày nhận phản biện 8/3/2023; ngày chấp nhận đăng 13/3/2023

Tóm tắt:

Methanol (MeOH) là một trong những dung môi hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất trong các sản phẩm công nghiệp và gia dụng cũng như là một trong những ứng cử viên tiềm năng nhất cho nhiên liệu ô tô thay thế. MeOH có giá thành rẻ và là dung môi phổ biến, do vậy rất dễ bị lạm dụng hoặc cố tình cho vào đồ uống để tăng cường tác dụng của rượu vì mục tiêu lợi nhuận. Hiện nay, việc phát triển các thiết bị có thể phân tích nhanh hàm lượng methanol trong đồ uống có cồn và nhiên liệu xăng đang là vấn đề cần được quan tâm ở nhiều nước đang phát triển. Trong nghiên cứu này, điện cực FTO được biến tính bằng polyanilin-ống nano carbon (PANI-CNT) và cố định NiO lên bề mặt bằng phương pháp điện hóa. Điện cực này được ứng dụng làm cảm biến phát hiện nhanh methanol trong nước. Điện cực cảm biến NiO/PANI-CNT/FTO chế tạo được có cấu trúc xốp và thể hiện hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa trực tiếp methanol với hai vùng tuyến tính rộng (0-300 mM), độ chọn lọc, độ nhạy cao với methanol. Kết quả này hứa hẹn khả năng ứng dụng cao của điện cực cảm biến chế tạo được cho việc phát hiện MeOH trong nước với độ nhạy và độ chọn lọc cao.

Từ khóa: cảm biến điện hóa, nikel oxit, phân tích methanol, polyanilin - ống nano carbon (PANI-CNT), xúc tác điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.5

Development of PANI-CNT electrochemical sensor with NiO catalysis application in methanol detection

Thi Thom Nguyen^{1*}, Thi Nam Pham¹, Thi Nam Truong¹, Thi Mai Thanh Dinh², Dai Lam Tran¹

¹Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 3 February 2023; revised 8 March 2023; accepted 13 March 2023

Abstract:

Methanol (MeOH) is one of the most widely used organic solvents in industrial and household products as well as one of the most potential candidates for an alternative automobile fuel. MeOH is less expensive and is a common solvent, thus it is easy to be abused or intentionally added to beverages to strengthen the effects of alcohol for more profit. Nowadays, the development of devices that can quickly analyse the methanol content in alcoholic beverages and gasoline fuels is a matter of concern in many developing countries. In this study, fluorine-doped tin oxide (FTO) electrode was modified with polyaniline-carbon nanotubes (PANI-CNT) and NiO was immobilised on the surface by electrochemical method. This electrode was applied as an electrochemical sensor for rapid detection of methanol in water. The fabricated NiO/PANI-CNT/FTO sensor electrode has a porous structure and exhibits good catalytic activity for the methanol direct oxidation reaction with two wide linear regions of 0-300 mM, selectivity and high sensitivity to methanol. This result promises the high applicability of the fabricated sensor electrode for the detection of MeOH in water with high sensitivity and selectivity.

Keywords: electrochemical catalyst, electrochemical sensor, methanol detection, nickel oxide, polyaniline-carbon nanotube (PANI-CNT).

Classification numbers: 2.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenthomsp@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Metanol (CH_3OH , ký hiệu MeOH) là rượu có công thức phân tử đơn giản nhất, nhẹ, dễ bay hơi, không màu, dễ cháy. Ở nhiệt độ phòng, MeOH là một chất lỏng phân cực, được sử dụng như một chất chống đông, dung môi, nhiên liệu, hoặc dùng làm phụ gia biến tính cho ethanol (EtOH) trong sản xuất công nghiệp. MeOH là một trong những dung môi hữu cơ được sử dụng rộng rãi nhất và là một trong những ứng cử viên tiềm năng cho nhiên liệu ô tô thay thế [1]. EtOH và MeOH có các đặc tính hóa lý tương tự nhau, là sản phẩm phụ sau quá trình chưng cất. Tuy nhiên vì MeOH rẻ hơn nên nó có thể được bán vô tình thay cho EtOH hoặc cố ý thêm vào đồ uống để hạ giá thành hoặc tăng cường tác dụng của rượu. MeOH cũng có thể bị lạm dụng như một chất thay thế cho xăng. MeOH là một chất độc vô cùng nguy hiểm với cơ thể người và có khả năng gây ăn mòn kim loại, đặc biệt là đối với nhôm (kim loại được sử dụng nhiều nhất trong sản xuất xe cộ) [2]. Khi nhiễm MeOH, cơ thể sẽ chuyển hóa nó thành formaldehyde và tiếp đến là oxy hóa thành axit formic rồi tấn công não bộ, mắt, dây thần kinh thị giác và các bộ phận mô mềm khác như thận và gan. Trường hợp nhiễm độc nặng sẽ có dấu hiệu thở nhanh, hôn mê, suy thở, tụt huyết áp nặng, ngưng tim và có thể dẫn đến tử vong. Trong bia, lượng MeOH có khoảng 6-27 mg/l, trong rượu (mạnh) là 10-220 mg/l. Rượu pha chế có hàm lượng MeOH rất cao, dễ gây ngộ độc và gây chết người. Hàm lượng MeOH có trong rượu ethylic (rượu uống) phải thấp dưới mức 0,1%. Theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với các sản phẩm đồ uống có cồn hàm lượng MeOH trong cồn thực phẩm dùng để pha chế các đồ uống có cồn không được lớn hơn 300 mg/l (QCVN 6-3:2010/BYT) và 100 mg/l (TCVN 7043:2013) [3, 4]. Tuy nhiên, vì lợi nhuận nên người ta thường tạo ra các loại rượu trôi nổi có hàm lượng MeOH rất cao, dễ gây ngộ độc. MeOH cũng là sản phẩm phụ của quá trình chưng cất rượu và là chất lỏng đầu tiên ngưng tụ khi rượu được nấu theo cách chưng cất truyền thống.

Các phương pháp truyền thống để phân tích định lượng của MeOH bao gồm sắc ký - khối phổ (GCMS), sắc ký khí. Tuy nhiên, những phương pháp này đòi hỏi thiết bị phức tạp và đắt tiền nên không thích hợp để giám sát MeOH thực tế [5]. Hơn một thập kỷ qua, các cảm biến MeOH đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu do có độ nhạy cao, đơn giản, nhanh chóng và chi phí thấp [5-7]. Cảm biến sinh học xác định MeOH dựa trên phản ứng oxy hóa điện hóa MeOH trên bề mặt điện cực biến tính bằng enzyme. Hạn chế của các điện cực cảm biến sinh học này là tính ổn định kém và giá thành cao. Để hạn chế những nhược điểm này, một số loại vật liệu như graphene (Gr), ống nano carbon (CNT), oxit niken, oxit kẽm, oxit đồng, oxit sắt, oxit titan, Pt/Ru... đã được sử dụng làm chất xúc tác điện hóa để xác định MeOH [8-14].

Hiện nay, polyme dẫn polianilin (PANI) được lựa chọn làm vật liệu biến tính điện cực nhằm tăng cường độ nhạy cho cảm biến. Ống nano carbon có đặc tính dẫn điện, tính ổn

định cơ học, diện tích bề mặt lớn và xúc tác điện tốt, thường sử dụng làm lớp phủ trên điện cực. Ngoài việc dùng các kim loại quý làm xúc tác, việc sử dụng kim loại chuyển tiếp phân nhóm d giúp giải quyết bài toán giá thành khi phát triển cảm biến MeOH. Nicken và oxit của kim loại này có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng oxy hóa MeOH và có triển vọng trong ứng dụng chế tạo cảm biến phân tích trực tiếp MeOH [12, 13]. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, điện cực FTO thương mại đã được biến tính với PANI-CNT, cố định xúc tác NiO lên bề mặt bằng các kỹ thuật điện hóa và ứng dụng làm cảm biến phát hiện MeOH. Ảnh hưởng của các yếu tố điều kiện tổng hợp đến các tính chất đặc trưng của vật liệu cảm biến NiO/PANI-CNT/FTO cũng sẽ được trình bày trong bài báo này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Axit sunfuric (H_2SO_4), anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$), ống nano carbon (CNT), MeOH (CH_3OH), EtOH ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), axeton ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), cồn isopropyl ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, IPA), niken (II) clorua hexahydrat, ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kali clorua (KCl), natri hydroxit (NaOH) là các sản phẩm của Sigma-Aldrich (Đức). Các hóa chất đều thuộc loại tinh khiết phân tích, sử dụng trực tiếp mà không cần tinh chế thêm. Điện cực thủy tinh dẫn FTO (TEC8, $8\Omega\text{cm}^{-2}$, dày 2,2 mm) được mua từ Công ty Dyesol (Úc).

Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Cân phân tích 5 số Mettler Toledo (Đức), máy khuấy từ VELP (Ý), máy siêu âm S60H Elmasonic (Đức) và máy đo điện hóa Biologic VSP 300 (Pháp).

2.2. Chế tạo cảm biến

Tổng hợp màng PANI-CNT lên điện cực FTO [12]: Điện cực FTO (1x5 cm) là màng mỏng dẫn điện trong suốt SnO_2 pha tạp F được phủ lên để thủy tinh. Sau khi xác định mật độ dẫn bằng ohm kế, bề mặt điện cực FTO được phủ polyaniline bằng phương pháp quét thể tuần hoàn (CV). Tế bào điện hóa gồm 3 điện cực: điện cực làm việc (WE) FTO, điện cực so sánh (RE) Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối (CE) lưới platin. Dung dịch điện ly chứa 0,1 M anilin, 0,3 mg CNT được phân tán trong dung dịch axit sunfuric 0,5 M trong hỗn hợp dung môi IPA:H₂O tỷ lệ 1:1 theo thể tích. Quá trình điện kết tủa màng PANI-CNT được thực hiện bằng phương pháp quét CV trong khoảng thế từ -0,5 đến 1,3 V, tốc độ quét 30 mV/s, 10 chu kỳ. Điện cực PANI-CNT/FTO sau khi tổng hợp được rửa lại ba lần với EtOH nhằm loại bỏ hoàn toàn các monome và oligome, để khô tự nhiên và bảo quản ở nhiệt độ phòng trước khi chức năng hóa với xúc tác NiO.

Cố định xúc tác NiO trên bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO [12]: Bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO được biến tính với xúc tác NiO bằng phương pháp quét thể tuyến tính theo quy trình hai bước: (i) Kết tủa Ni lên bề mặt điện cực PANI-CNT/FTO bằng phản ứng khử Ni^{2+} từ hỗn hợp dung dịch

muối $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M và KCl 0,1 M trong khoảng thế quét (0,5 đến -1,3 V), tốc độ quét 50 mV/s, 15 lần quét; (ii) Ôxy hoá các kim loại Ni này thành NiO trong dung dịch NaOH 1 M, khoảng thế quét 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 50 mV/s, 5 chu kỳ. Điện cực sau khi chức năng hóa xúc tác (NiO/PANI-CNT/FTO) được rửa ba lần với EtOH và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

2.3. Phân tích các đặc trưng của cảm biến

Đặc trưng hình thái và cấu trúc: Các liên kết đặc trưng của PANI và PANI-CNT trong vùng bước sóng 600-4000 cm^{-1} được phân tích trên thiết bị NICOLET IS10 (Thermo Scientific - Mỹ). Hình thái học bề mặt màng PANI-CNT trước và sau khi biến tính NiO được phân tích bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) sử dụng thiết bị JSM-6480LV (Jeol, Nhật Bản). Thành phần các nguyên tố trong màng PANI-CNT trước và sau khi biến tính NiO được phân tích trên thiết bị JMS6510MV.

Khả năng phát hiện MeOH: Điện cực NiO/PANI-CNT/FTO được phân tích khả năng phát hiện MeOH trong dung dịch NaOH 0,1 M bằng phương pháp quét thế vùng tuần hoàn (CV) trong khoảng thế từ 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 100 mV/s. Các đặc trưng của cảm biến gồm giới hạn phát hiện, vùng tuyến tính, độ chọn lọc được xác định bằng phương pháp xác định sắc ký phân tích (CA). Các chất EtOH, IPA, axeton được sử dụng để kiểm tra độ chọn lọc của cảm biến.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả tổng hợp màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO

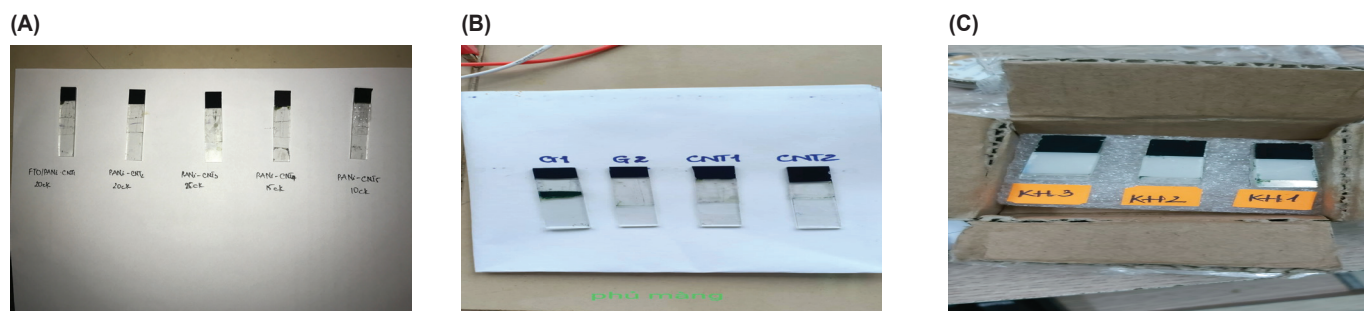
Đầu tiên, tiến hành điện kết tủa màng PANI hoặc PANI-CNT lên bề mặt đế FTO bằng phương pháp quét CV. Thành

phần dung dịch điện ly bao gồm: dung môi là hỗn hợp nước cất và IPA với tỷ lệ H_2O :IPA (1:1 ml/ml), nồng độ H_2SO_4 0,5 mol/l, nồng độ anilin 0,1 mol/l. Hàm lượng CNT được thêm vào 0,3 mg sử dụng phương pháp siêu âm trong thời gian 8 giờ ở nhiệt độ phòng. Tiến hành quét thế trong khoảng điện thế từ -0,5 đến 1,3 V với tốc độ quét thay đổi 20, 30 và 40 mV/s sau 10 chu kỳ quét thế. Điều kiện tiến hành thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ quét thế của quá trình điện kết tủa PANI và PANI-CNT được thể hiện ở bảng 1.

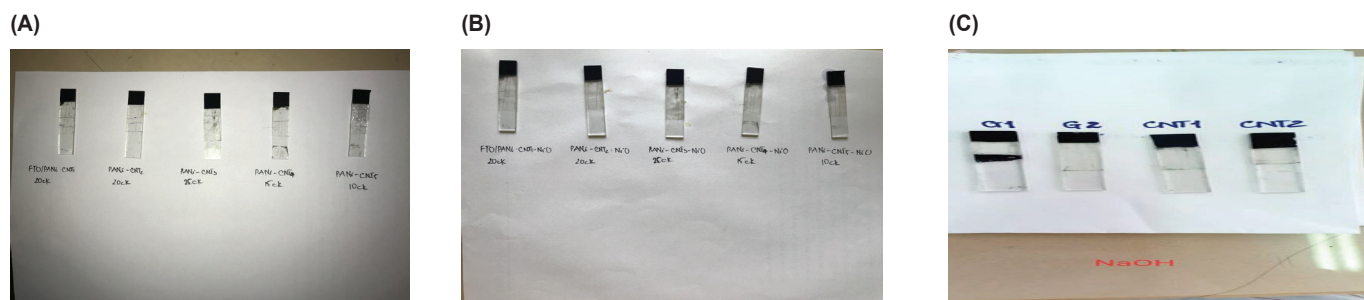
Bảng 1. Điều kiện tổng hợp màng PANI và PANI-CNT với các tốc độ quét thế khác nhau.

Điều kiện	Giá trị
Thể tích dung môi (H_2O , IPA) (ml) (1:1 ml/ml)	30
Nồng độ H_2SO_4 (mol/l)	0,5
Nồng độ anilin (mol/l)	0,1
CNT (mg)	0,3
Khoảng thế quét (V)	-0,5-1,3
Số chu kỳ quét (chu kỳ)	10
Tốc độ quét (mV/s)	20, 30, 40

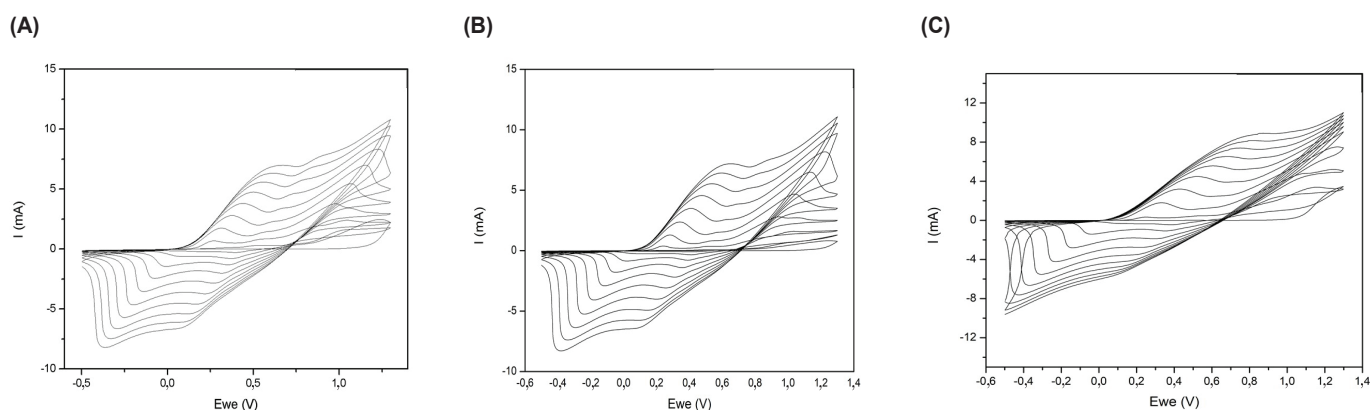
Ảnh chụp bề mặt các vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO tổng hợp sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét thế khác nhau (20, 30 và 40 mV/s) ở hình 1 và 2 cho thấy: Các mẫu vật liệu tổng hợp với tốc độ quét 20 và 30 mV/s bề mặt màng đều, mịn, ở tốc độ quét 40 mV/s nhìn chung bề mặt màng tốt, tuy nhiên có một số điểm trên bề mặt màng bị bong tróc. Nguyên nhân có thể là do với tốc độ quét lớn hơn, tốc độ hình thành màng nhanh dẫn đến màng tạo thành dày, sự liên kết giữa màng với nền kém gây ra hiện tượng



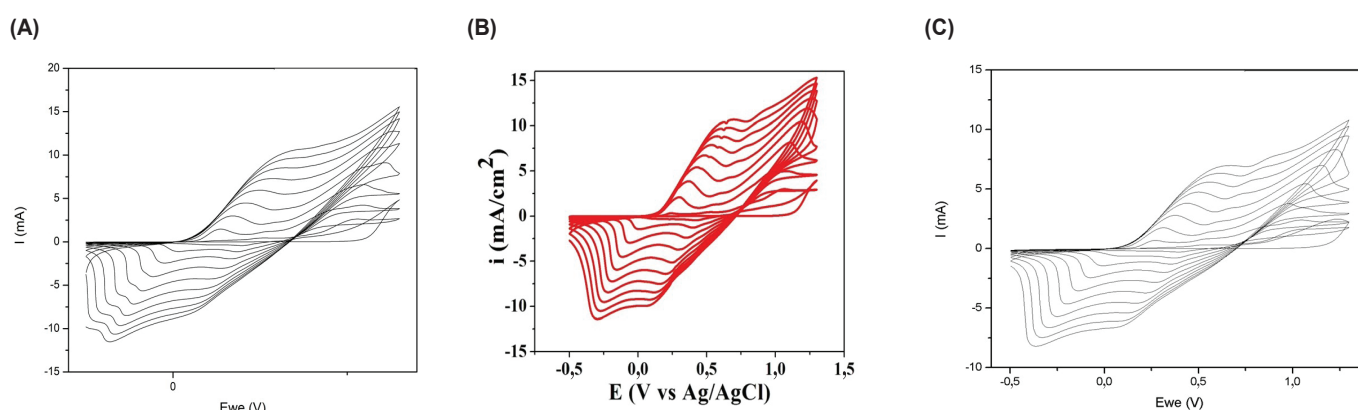
Hình 1. Ảnh chụp điện cực PANI/FTO sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



Hình 2. Ảnh chụp điện cực PANI-CNT/FTO sau 10 chu kỳ quét thế với tốc độ quét 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



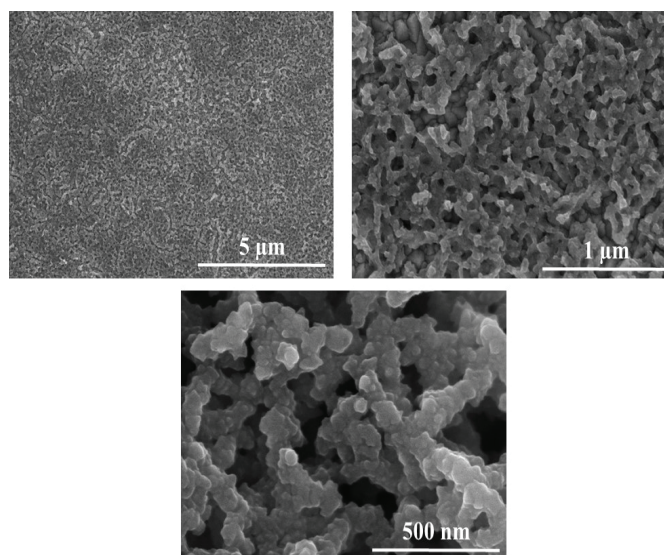
Hình 3. Phổ CV của PANI/FTO tổng hợp với 10 chu kỳ quét thế, tốc độ quét thế 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.



Hình 4. Phổ CV của PANI-CNT/FTO tổng hợp với 10 chu kỳ quét thế, tốc độ quét thế 20 (A), 30 (B) và 40 (C) mV/s.

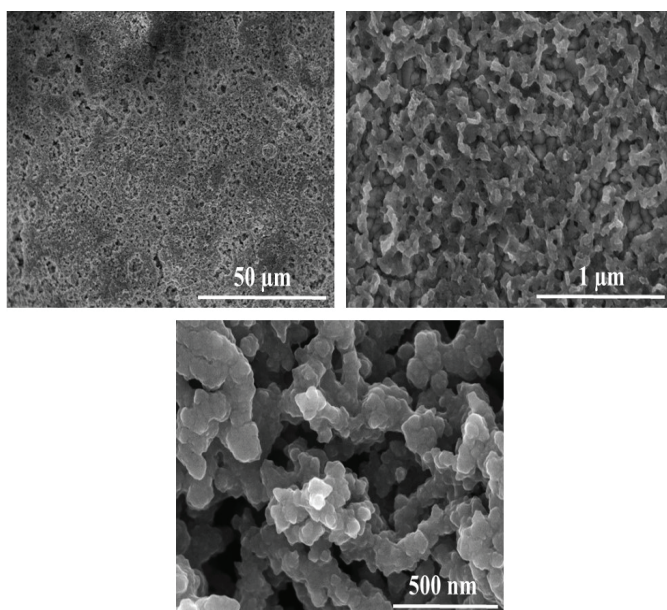
bong màng. Do đó, nhóm nghiên cứu lựa chọn tốc độ quét 30 mV/s là phù hợp trong nghiên cứu này. Phổ CV của quá trình tổng hợp màng PANI/FTO và PANI-CNT/FTO ở các tốc độ quét khác nhau được thể hiện trên hình 3 và 4.

Tiếp theo, các đặc trưng, tính chất của vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO được đánh giá. Hình thái học bề mặt của vật liệu điện cực PANI/FTO và PANI-CNT/FTO được thể hiện trên hình 5 và 6 cho thấy, đã tổng hợp thành công màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO bằng phương pháp điện kết tủa. Trên ảnh SEM quan sát thấy màng được hình thành dần dần và liên kết với nhau thành các sợi PANI có đường kính 50 nm, dài từ 0,2 đến 0,5 μm , các sợi này liên kết chặt với nhau và với bề mặt điện cực FTO. Các dây PANI sắp xếp không theo trật tự mà phân bố một cách ngẫu nhiên tạo ra một màng xốp với bề mặt riêng lớn. Nhờ hình thái dạng sợi bám tụ do trên bề mặt màng tạo lợi thế lớn cho phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực, do vậy sử dụng màng PANI làm lớp vật liệu nhạy trong các nghiên cứu chế tạo cảm biến điện hóa. Hình 6 cho thấy, khi có sự xuất hiện của CNT trong thành phần màng, màng PANI-CNT không có sự khác biệt đáng kể về mặt hình thái học so với màng PANI thuần. Hình ảnh SEM không quan sát thấy sự khác biệt giữa các dây PANI và các ống CNT, màng

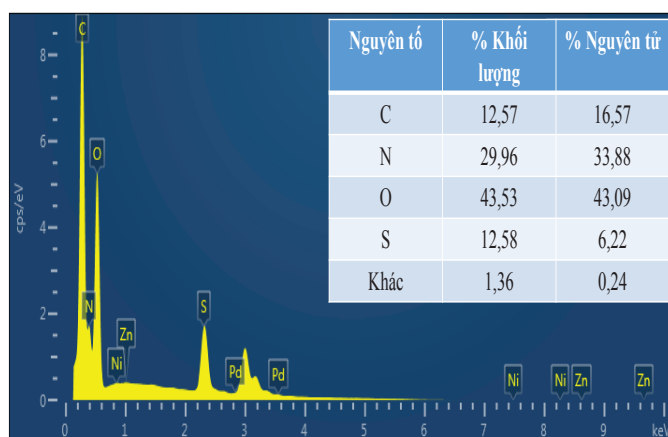


Hình 5. Ảnh FE-SEM của vật liệu PANI/FTO ở các độ phóng đại khác nhau.

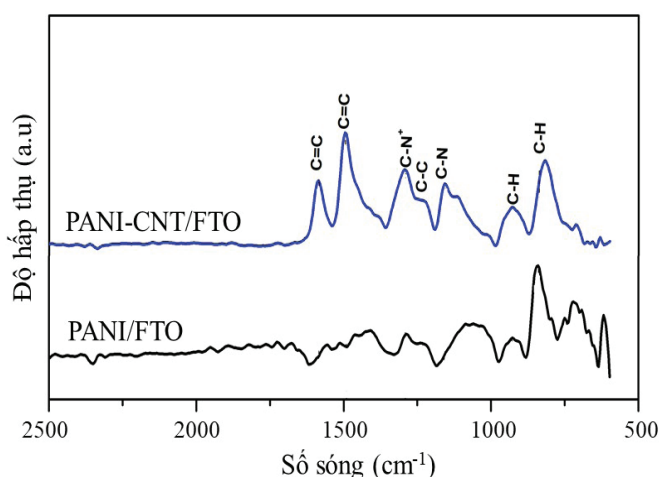
PANI-CNT sau khi tổng hợp vẫn có cấu trúc xốp nhiều tạo cho vật liệu có bề mặt riêng so với màng PANI thuần. Do đó, sự có mặt của các ống nano CNT sẽ được xác nhận bằng phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (hình 7).



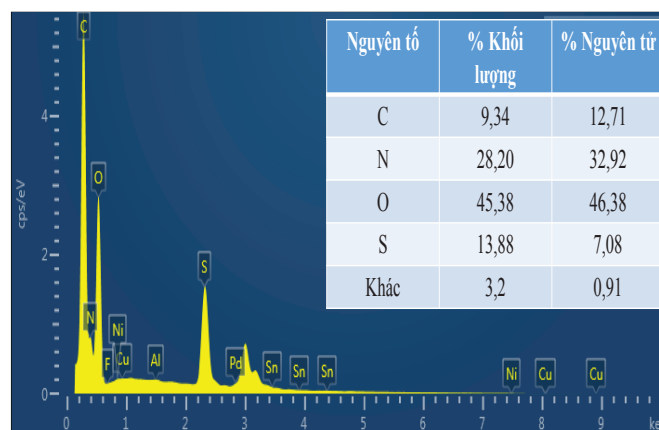
Hình 6. Ảnh FE-SEM của vật liệu PANI-CNT/FTO ở các độ phóng đại khác nhau.



Hình 7. Kết quả phổ EDX điện cực PANI-CNT/FTO.



Hình 8. Phổ FT-IR của vật liệu PANI/FTO và PANI-CNT/FTO.



Hình 9. Kết quả phổ EDX điện cực PANI/FTO.

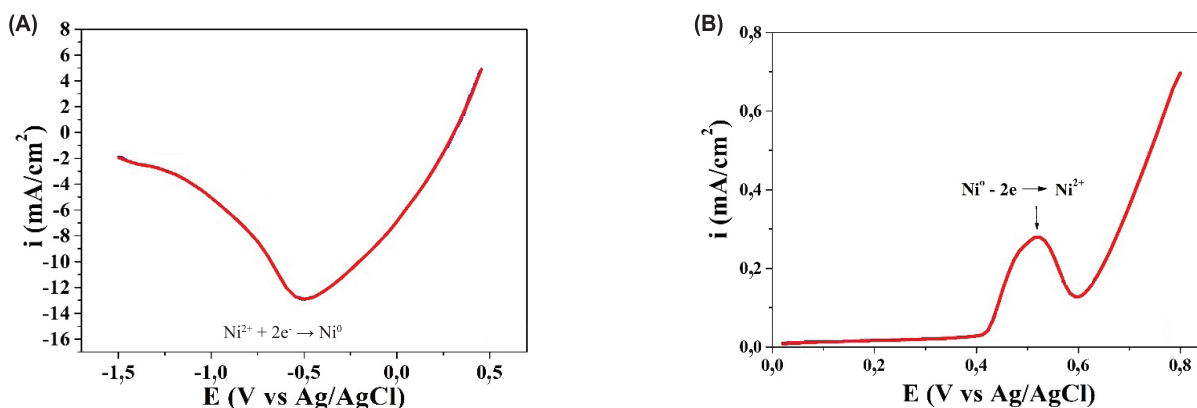
Kết quả đo phổ FT-IR của màng PANI và PANI-CNT tổng hợp được (hình 8) cho thấy xuất hiện pic hấp thụ ở số sóng khoảng 1495 và 1583 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=C tương ứng trong vòng benzen. Bên cạnh đó, các dải dao động co giãn C-N của các dạng amine quinone thứ cấp cũng được quan sát trong vùng số sóng khoảng 1152-1230 cm^{-1} , vị trí 1230 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C-C của vòng benzen, tại tần số sóng 1294 cm^{-1} là dao động C-N⁺ kéo dẫn của dạng amine thứ cấp được tạo thành trong suốt quá trình proton hóa chuỗi PANI cùng với sự dịch chuyển bipolaron trong vùng quinone. Cuối cùng là các pic xuất hiện tại vị trí 926 và 800 cm^{-1} đặc trưng cho quá trình ghép đôi metha và ortho của nhân benzen [14, 15].

Kết quả phổ EDX của vật liệu màng PANI và PANI-CNT trên đế FTO (hình 7 và 9) cho thấy cả 2 mẫu có nguyên tố C, N là thành phần nguyên tố chính của PANI. Phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của nguyên tố C và N của mẫu PANI-CNT/FTO cao hơn màng PANI/FTO. Kết quả này là do sự có mặt của CNT trong thành phần của màng.

3.2. Kết quả tổng hợp xúc tác NiO lên vật liệu PANI-CNT/FTO

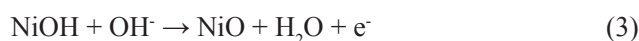
NiO được tổng hợp lên vật liệu PANI-CNT/FTO bằng phương pháp quét thế tuyến tính. Quá trình tổng hợp NiO gồm hai giai đoạn: (i) tổng hợp Ni trên màng PANI-CNT/FTO và (ii) oxy hóa Ni thành NiO.

Đầu tiên, các hạt kim loại Ni được lắng đọng điện hóa trên bề mặt PANI-CNT/FTO bằng phép đo điện áp quét tuyến tính từ -0,5 đến 1,3 V (so với điện cực Ag/AgCl) với tốc độ quét 50 mV/s và 15 lần quét thế. Hình 10A được quan sát thấy pic tương ứng với quá trình khử Ni²⁺ thành kim loại Ni xảy ra ở điện thế khoảng -0,5 V. Sau đó, tiến hành quét thế từ 0 đến +0,8 V trong dung dịch NaOH 1 M, Ni trên điện cực bị oxy hóa để tạo thành NiO/PANI-CNT/FTO (quét thế với tốc độ quét 50 mV/s và 5 lần quét) với pic oxy hóa xuất hiện ở khoảng điện thế 0,5 V (hình 10B).



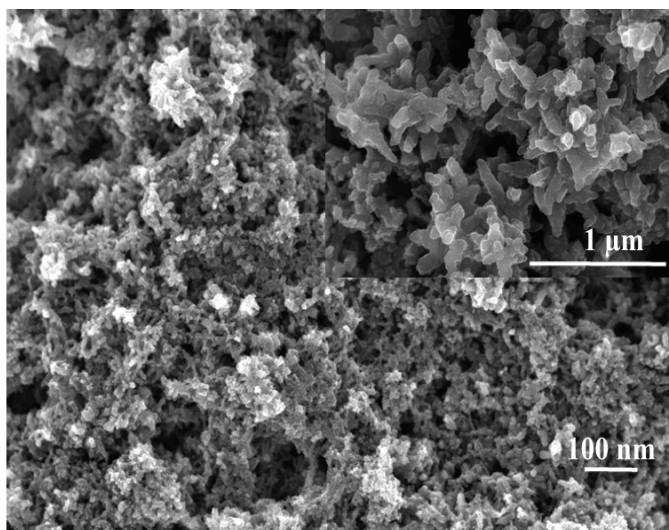
Hình 10. Đường CV của quá trình tạo Ni trên PANI-CNT/FTO (A) và quá trình oxy hóa niken tạo NiO/PANI-CNT/FTO (B).

Cơ chế hình thành Ni và NiO được thể hiện qua các phản ứng sau [12, 16]:

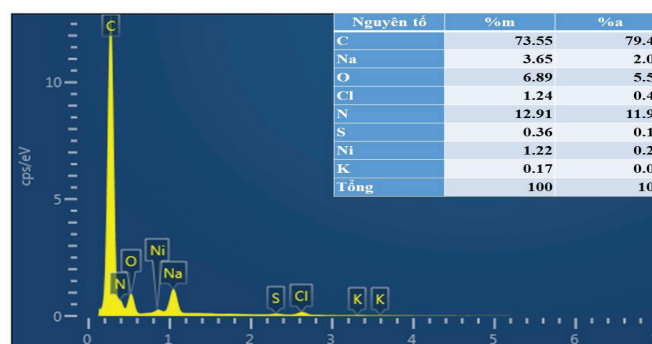


3.3. Phân tích hình thái bề mặt màng NiO/PANI-CNT/FTO

Ảnh FE-SEM của màng NiO/PANI-CNT/FTO quan sát thấy các hạt NiO bám lên màng có độ đồng đều cao, và bề mặt màng vẫn có cấu trúc lỗ xốp thuận lợi cho các phản ứng điện hóa (hình 11). Kết quả phổ EDX của màng NiO/PANI-CNT/FTO cho thấy rõ nguyên tử C chiếm thành phần chủ yếu trong màng (hình 12). Trên phổ xác nhận sự có mặt của nguyên tố Ni trong thành phần màng với hàm lượng 1,22%. Sự xuất hiện nguyên tố O cũng xác định rằng các tinh thể bám lên màng là NiO.



Hình 11. Ảnh FE-SEM của màng NiO/PANI-CNT/FTO.

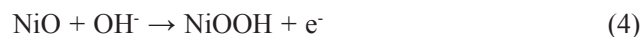


Hình 12. Ảnh phổ EDX phân tích màng NiO/PANI-CNT/FTO.

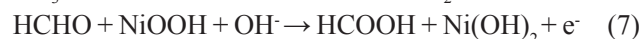
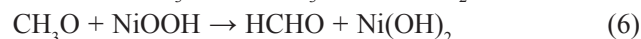
3.4. Kết quả về hoạt tính xúc tác điện hóa của NiO/PANI-CNT/FTO đối với phản ứng oxy hóa methanol trong môi trường kiềm

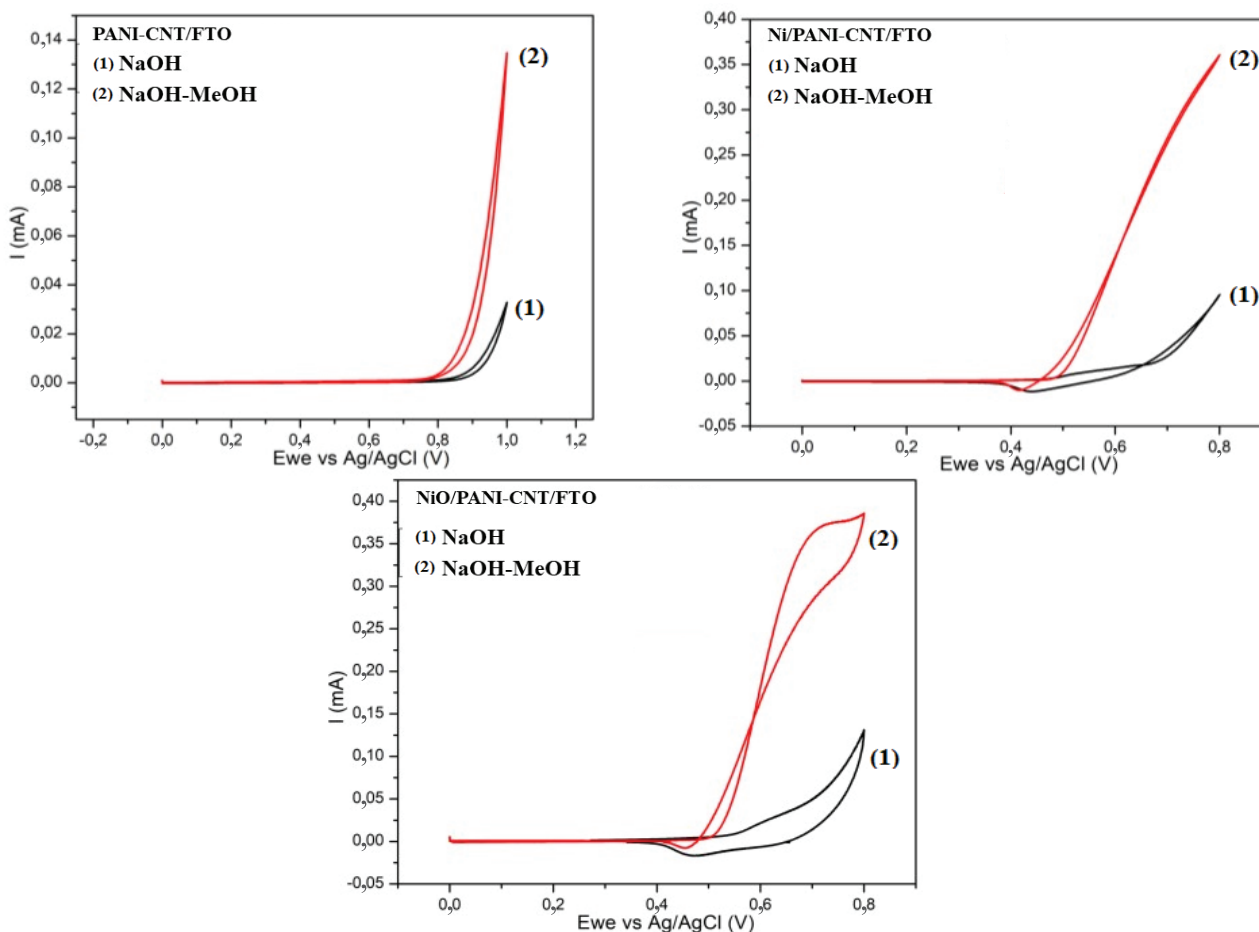
Các thí nghiệm khảo sát vai trò hoạt tính xúc tác với phản ứng oxy hóa MeOH trong môi trường kiềm NaOH 0,1 M được thực hiện với 3 loại vật liệu điện cực: PANI-CNT/FTO, Ni/PANI-CNT/FTO và NiO/PANI-CNT/FTO, nồng độ MeOH 100 mM, trong khoảng điện thế từ 0 đến 0,8 V, tốc độ quét 100 mV/s. Kết quả đường CV (hình 13) không quan sát thấy sự xuất hiện pic oxy hoá MeOH ở hai điện cực PANI-CNT/FTO và Ni/PANI-CNT/FTO, với sự có mặt của Ni trên màng, cường độ dòng tăng cao hơn màng PANI-CNT. Với điện cực có chứa xúc tác NiO, tín hiệu cường độ dòng cao hơn đồng thời có xuất hiện pic oxy hoá MeOH ở khoảng 0,7 V. Kết quả này khẳng định vai trò xúc tác cho phản ứng oxy hóa MeOH của NiO. Cơ chế xúc tác phản ứng được mô tả như sau [12]:

Bước 1: Ni^{2+} trong NiO bị oxy hoá thành Ni^{3+} ở dạng NiOOH

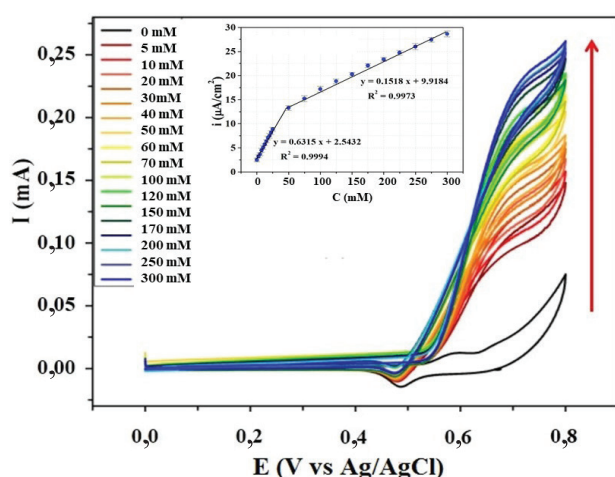


Bước 2: Ni^{3+} xúc tác oxy hoá MeOH thành acid formic



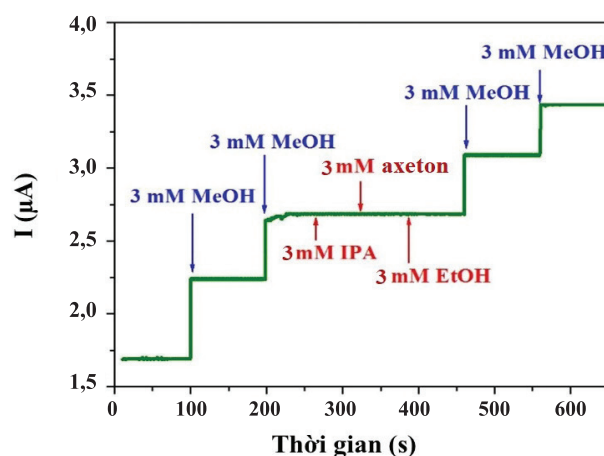


Hình 13. Phổ CV khảo sát vai trò của NiO trên điện cực PANI-CNT/FTO.



Hình 14. Phổ CV khảo sát nồng độ MeOH từ 0 đến 300 mM và đường tuyến tính (hình chèn) đối với điện cực NiO/PANI-CNT/FTO.

Tiếp theo, tiến hành quét thế trong khoảng thế 0 đến 1 V với tốc độ quét 100 mV/s với điện cực NiO/PANI-CNT/FTO trong dung dịch NaOH 0,1 M. MeOH được thêm vào bằng phương pháp thêm chuẩn với dải nồng độ từ 5 đến 300 mM (hình 14). Kết quả phổ CV cho thấy, khi nồng độ



Hình 15. Độ chọn lọc của điện cực NiO/PANI-CNT/FTO.

MeOH tăng, cường độ pic oxy hóa tăng và thế oxy hóa có xu hướng lệch về phía thế dương, đồng thời có thể thấy điện cực chế tạo được cho tín hiệu với MeOH ngay khi nhỏ 5 mM MeOH đầu tiên. Ở khoảng nồng độ MeOH từ 0 đến 50 mM thì cường độ dòng tăng tuyến tính nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ MeOH thì cường độ dòng giảm và tiếp tục

tuyến tính trong khoảng thứ 2 từ 50 đến 300 mM. Từ các đường CV, chúng tôi đã xây dựng được đường tuyến tính về khảo sát nồng độ MeOH, vật liệu NiO/PANI-CNT/FTO tổng hợp trong nghiên cứu này có 2 dải tuyến tính trong khoảng 0-300 mM với độ nhạy 2,5 mM MeOH.

Tiếp theo, tiến hành khảo sát độ chọn lọc của vật liệu điện cực NiO/PANI-CNT/FTO với IPA, axeton, EtOH trong dung dịch NaOH 0,1 M tại thế áp đặt 0,5 V (hình 15). Thí nghiệm được tiến hành với sự thêm nồng độ 3 mM của MeOH và một số chất gây nhiễu. Kết quả cho thấy, khi thêm MeOH điện cực có tín hiệu với sự tăng cường độ dòng và không có tín hiệu đối với các chất nhiễu IPA, axeton, EtOH. Điều này chứng tỏ yếu tố chọn lọc MeOH của cảm biến NiO/PANI-NT/FTO chế tạo được.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công cảm biến điện hóa trên cơ sở điện cực FTO biến tính nano composite PANI-CNT mang xúc tác NiO. Kết quả phân tích cho thấy, lớp phủ composite hình thành dạng sợi, sắp xếp xen kẽ tạo ra một cấu trúc xốp trên bề mặt điện cực FTO. Xúc tác NiO được mang lên bề mặt lớp phủ PANI-CNT/FTO cho thấy vai trò xúc tác cho phản ứng oxy hóa MeOH. Điện cực NiO/PANI-CNT/FTO có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng oxy hóa trực tiếp MeOH với pic oxy hóa trong vùng thế khoảng 0,7 V. Cảm biến có 2 vùng tuyến tính trong khoảng từ 0 mM đến 300 mM, độ chọn lọc, độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp đối với MeOH.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam thông qua đề tài cấp cơ sở mã số NCXS 01.01/22-24 và đề tài cơ sở trẻ năm 2022. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N.G. Patel, P.D. Patel, V.S. Vaishnav (2023), "Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature", *Sens. Actuators B: Chemical*, **96(1-2)**, pp.180-189, DOI: 10.1166/jnn.2018.14306.

[2] H. Ghorbani, A. Nezami, B. Sheikholeslami, et al. (2018), "Simultaneous measurement of formic acid, methanol and ethanol in vitreous and blood samples of postmortem by headspace GC-FID", *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, **13(1)**, DOI: 10.1186/s12995-017-0184-3.

[3] Ministry of Health (2010), QCVN 6-3:2010/BYT, National Technical Regulations for Alcoholic Beverage Products (in Vietnamese).

[4] Ministry of Science and Technology (2013), *Vietnam Standard TCVN 7043:2013 on White Wine* (in Vietnamese).

[5] H. Zhao, J. Shen, J. Zhang, et al. (2006), "Liquid methanol concentration sensors for direct methanol fuel cells", *Journal of Power Sources*, **159(1)**, pp.626-636, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.067.

[6] J.V.D. Broek, S. Abegg, S.E. Pratsinis, et al. (2019), "Highly selective detection of methanol over ethanol by a handheld gas sensor", *Nature Communications*, **10(1)**, pp.1-8, DOI: 10.1038/s41467-019-12223-4.

[7] A. Genner, C. Gasser, H. Moser, et al. (2017), "On-line monitoring of methanol and methyl formate in the exhaust gas of an industrial formaldehyde production plant by a mid-IR gas sensor based on tunable Fabry-Pérot filter technology", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **409**, pp.753-761, DOI: 10.1007/s00216-016-0040-9.

[8] Z. Yang, X. Zhang, J. Guo (2022), "Functionalised carbon-based electrochemical sensors for food and alcoholic beverage safety", *Applied Sciences*, **12(18)**, DOI: 10.3390/app12189082.

[9] D.S. Park, M.S. Won, R.N. Goyal, et al. (2012), "The electrochemical sensor for methanol detection using silicon epoxy coated platinum nanoparticles", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **174**, pp.45-50, DOI: 10.1016/j.snb.2012.08.017.

[10] N.S. Ferreira, L.P.T. Carneiro, C. Viezzer, et al. (2022), "Passive direct methanol fuel cells acting as fully autonomous electrochemical biosensors: Application to sarcosine detection", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **922**, pp.116710-116719, DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116710.

[11] Z. Karimi, M. Shamsipur, M.A. Tabrizi, et al. (2018), "A highly sensitive electrochemical sensor for the determination of methanol based on PdNPs@SBA-15-PrEn modified electrode", *Analytical Biochemistry*, **548**, pp.32-37, DOI: 10.1016/j.ab.2018.01.033.

[12] N.X.A. Nguyen, V.H. Le, T.K.N. Nguyen, et al. (2021), "Efficient nickel or copper oxides decorated graphene-polyaniline interface for application in selective methanol sensing", *RSC Adv.*, **11(46)**, pp.28573-28580, DOI: 10.1039/D1RA04164A.

[13] T.K.N. Nguyen, T.T. Nguyen, N.X.A. Nguyen, et al. (2021), "Design of NiOOH/PANI-Gr and NiOOH/PANI-CNTs interfaces for sensitive and selective methanol electrochemical sensors", *Journal of The Electrochemical Society*, **168(10)**, DOI: 10.1149/1945-7111/ac2d44.

[14] V. Saadattalab, A. Shakeri, H. Gholami (2016), "Effect of CNTs and nano ZnO on physical and mechanical properties of polyaniline composites applicable in energy devices", *Progress in Natural Science: Materials International*, **26(6)**, pp.517-522, DOI: 10.1016/j.pnsc.2016.09.005.

[15] M. Bera, P. Gupta, P.K. Maji (2018), "Facile one-pot synthesis of graphene oxide by sonication assisted mechanochemical approach and its surface chemistry", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **18(2)**, pp.902-912, DOI: 10.1166/jnn.2018.14306.

Phát xạ hồng ngoại gần của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được chế tạo bằng phản ứng pha rắn

Phạm Thị Lan Hương¹, Nguyễn Văn Giang², Hoàng Quang Bắc², Nguyễn Văn Quang^{2*}

¹Khoa Công nghệ Sinh học, Hoá học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hoà, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/6/2024; ngày chuyển phản biện 18/6/2024; ngày nhận phản biện 19/7/2024; ngày chấp nhận đăng 23/7/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} ($\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$) phát xạ rộng vùng hồng ngoại gần được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Kết quả phân tích XRD cho thấy, vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ được hình thành đơn pha khi nung ở nhiệt độ 950 và 1050°C và hai pha $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ khi nhiệt độ nung lớn hơn 1050°C. Ảnh FESEM cho thấy, hình thái bề mặt của vật liệu nung ở 950°C có dạng hạt với kích thước khoảng 100-300 nm và kích thước hạt ~1 μm ở 1200°C. Kết quả phổ kích thích phát quang (PLE) và phổ huỳnh quang (PL) cho thấy, vật liệu hấp thụ trong vùng 260-500 nm, phổ phát xạ mạnh trong dải bước sóng rộng từ vùng đỏ đến hồng ngoại gần với bước sóng cực đại tương ứng tại 797 nm. Dưới điều kiện thực nghiệm, phát xạ NIR với cường độ mạnh nhất được quan sát trong mẫu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:0,7\%\text{Cr}^{3+}$ và ủ tại 1050°C thời gian 5 giờ trong môi trường không khí. Các kết quả của nghiên cứu cho thấy vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo đèn NIR LEDs.

Từ khóa: Cr^{3+} ion, $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, phản ứng trạng thái rắn, phát xạ dải rộng, phát xạ hồng ngoại gần.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.9

A near-infrared emitting of Cr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ materials prepared by a solid-state reaction method

Thi Lan Huong Pham¹, Van Giang Nguyen², Quang Bac Hoang², Van Quang Nguyen^{2*}

¹Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2, Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 14 June 2024; revised 19 July 2024; accepted 23 July 2024

Abstract:

In this study, the broadband NIR emitting Cr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ phosphors ($\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$) were fabricated by using the solid-state reaction method. X-ray diffraction analysis (XRD) analysis results showed that the single-phase of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials were formed at 950 and 1050°C. At higher temperatures of 1050°C, two phases of $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6\text{-SnO}_2$ were created. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images indicated that $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials annealed at 950°C were granular with particle size in the range of 100-300 nm and reached the maximum particle size of ~1 μm at 1200°C. The results of photoluminescence (PLE) excitation spectra and photoluminescence (PL) spectra showed that the $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials which could be well excited in the wavelength range of 260-500 nm, strongly emitted in the broadband near-infrared light region peaking at 797 nm. Under experimental conditions, the highest PL intensity was observed in the $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:0.7\%\text{Cr}^{3+}$ sample annealed at 1050°C for 5 hours in the air. The obtained results indicated that the synthesised $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ materials have great potential for NIR LED applications.

Keywords: broadband, Cr^{3+} ion, $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, near-infrared emitting, solid-state reaction.

Classification numbers: 2.4, 2.9

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Sau khi được phát hiện, các bức xạ hồng ngoại đã thu hút sự quan tâm lớn của các nhà khoa học đối với các ứng dụng trong ngành công nghiệp. Các nhà khoa học đã quan tâm nghiên cứu các loại bức xạ này và báo cáo nhiều ứng dụng góp phần vào sự tiến bộ không ngừng của công nghệ hiện đại [1-3]. Trong lĩnh vực chiếu sáng, chúng được ứng dụng chế tạo đèn halogen vonfram, diot laze, lò sưởi và quả cầu Nichrome, pc-NiR LED [1, 2, 4, 5]. Để chế tạo LED hồng ngoại gần (NIR LED), người ta sử dụng các bột huỳnh quang phát xạ hồng ngoại gần và chip LED phù hợp. Các bột huỳnh quang phát xạ hồng ngoại gần đã được nghiên cứu dựa trên các mạng nền pha tạp ion Cr^{3+} như: $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$; $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$; $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$; $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$; $\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$; $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$... [6-11].

Ion Cr^{3+} cho phát xạ vùng đỏ, đỏ xa hoặc hồng ngoại gần phụ thuộc vào mạng nền tương tác [6-11]. Mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ được chế tạo từ các oxide Li_2O , ZnO , SnO_2 - đây là các oxide không độc hại, sẵn có và nguồn nguyên liệu dồi dào. Theo tìm hiểu của chúng tôi, hiện nay chưa có công bố nào về vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} . Do đó, việc nghiên cứu phát triển quy trình công nghệ chế tạo và khảo sát tính chất quang của vật liệu huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} cho phát xạ vùng hồng ngoại gần là vấn đề có nghĩa thực khoa học và thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, bột huỳnh quang $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} cho phát xạ hồng ngoại gần được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản, rẻ tiền và độ lặp lại cao. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ pha tạp đến cấu trúc mạng tinh thể, kích thước hạt và tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} sẽ được nghiên cứu và thảo luận chi tiết.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp phản ứng pha rắn sử dụng các hoá chất ban đầu: Li_2CO_3 (Sigma, 99,99%), ZnO (Sigma, 99,99%), SnO_2 (Sigma, 99,99%) và $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,99%). Quy trình tổng hợp bằng phản ứng pha rắn được thực hiện như sau: đầu tiên các tiền chất Li_2CO_3 , ZnO , SnO_2 và dung dịch $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 1 M được trộn trong 50 ml nước cất hai lần và khuấy gia nhiệt trong 3 giờ để thu được hỗn hợp, tiếp tục sấy hỗn hợp ở 150°C trong 4 giờ thu được hỗn hợp khô, nghiền mịn bằng cối mã não. Cuối cùng nung hỗn hợp trong lò nung nhiệt độ từ 950 đến 1200°C , 5 giờ trong không khí thu được vật liệu.

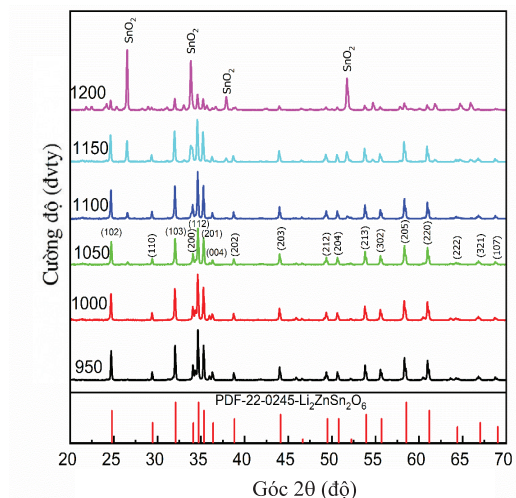
2.2. Phương pháp nghiên cứu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được phân tích bằng phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D6000 với bước sóng tới $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ và góc quét 2θ từ 20 đến 70° . Hình thái bề mặt của vật liệu được nghiên cứu bằng hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) trên thiết bị JEOL JSM-7600F. Tính chất quang của các mẫu được nghiên cứu thông qua phép đo phổ phát quang (PL) và phổ kích thích phát quang (PLE) sử dụng thiết bị quang phổ NanoLog (Horiba Jobin Yvon) nguồn kích thích là đèn Xenon với công suất 450W . Các mẫu khảo sát được đo ở nhiệt độ phòng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở nhiệt độ từ 950 đến 1200°C được thể hiện ở hình 1. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) hình 1 cho thấy, ở độ nung mẫu từ 950 đến 1050°C xuất hiện pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ với các đỉnh nhiễu xạ ở vị trí góc $2\theta = 24,69; 29,37; 32,01; 34,05; 34,62; 35,28; 36,3; 38,75; 44; 49,37; 50,64; 53,8; 55,56; 58,34; 60,98; 64,26; 66,83$ và $68,19^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (203), (212), (204), (213), (302), (205), (220), (222), (231) và (107) đặc trưng cấu trúc tinh thể lục giác của $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ và phù hợp với thẻ chuẩn PDF#22-0245. Điều này chứng tỏ vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đã hình thành ở nhiệt độ 950°C và chất lượng tinh thể tốt ở 1050°C . Bên cạnh đó, ở nhiệt độ nung mẫu từ 950 đến 1050°C chỉ quan sát được đỉnh nhiễu xạ của tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, không thấy xuất hiện pha tinh thể lạ khác, điều này cho thấy trong khoảng nhiệt độ nung mẫu này vật liệu là đơn pha. Ở nhiệt độ nung mẫu từ 1100 đến 1200°C , ngoài những đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ còn xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ ở góc $2\theta = 26,6; 33,78; 37,93$ và $51,79^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng (110), (101), (200) và (211) đặc trưng cấu trúc tinh thể tetragonal, P42/mnm của SnO_2 ứng với thẻ chuẩn PDF#41-1445 [12]. Đặc biệt ở nhiệt độ nung mẫu 1200°C các đỉnh đặc trưng cho tinh thể SnO_2 với cường độ khá mạnh, chứng tỏ ở nhiệt độ 1200°C cấu trúc tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đã bị phá huỷ một phần. Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu nung ở nhiệt độ từ 950 đến 1200°C không xuất hiện pha tinh thể của Cr_2O_3 , điều này gián tiếp khẳng định ion Cr^{3+} đã nằm trong mạng nền tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [13].



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% chế tạo bằng phản ứng pha rắn nung ở nhiệt độ 950-1200°C, 5 giờ trong không khí.

Để xác định vị trí của ion Cr^{3+} thay thế vào ion Li^+ , Zn^{2+} hay Sn^{4+} trong mạng nền, chúng tôi dùng công thức (1) tính tỷ lệ phần trăm sai lệch của bán kính của ion mạng nền và ion pha tạp (D_r), khả năng thay thế chỉ có thể xảy ra khi D_r có giá trị nhỏ hơn 30% [14].

$$D_r = \frac{R_h(\text{CN}) - R_d(\text{CN})}{R_h(\text{CN})} \quad (1)$$

trong đó, R_h và R_d lần lượt là bán kính ion được thay thế trong mạng nền và ion pha tạp; CN là số phối trí. Bán kính của các ion $\text{Li}^+=0,76 \text{ \AA}$; $\text{Zn}^{2+}=0,74 \text{ \AA}$; $\text{Sn}^{4+}=0,69 \text{ \AA}$; $\text{Cr}^{3+}=0,615 \text{ \AA}$ [6], dựa vào công thức (1) tính được D_r ở bảng 1:

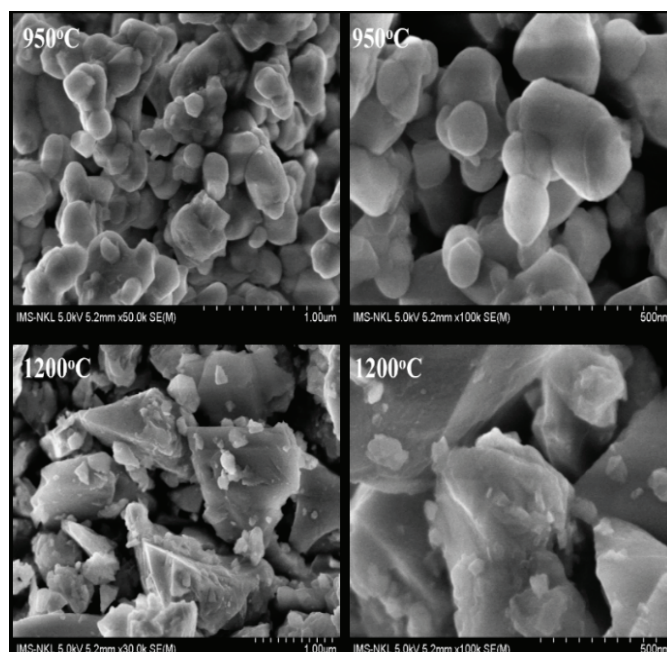
Bảng 1. Giá trị tỷ lệ phần trăm sai lệch (D_r) khi Cr^{3+} thay thế các ion trong mạng nền.

	Li^+	Zn^{2+}	Sn^{4+}
D_r	19,08%	16,89%	10,87%

Từ bảng 1 cho thấy, khi ion Cr^{3+} thay thế ion Sn^{4+} trong mạng nền cho giá trị phần trăm sai lệch nhỏ nhất và nhỏ hơn 30%, do vậy ion Cr^{3+} ưu tiên thay thế Sn^{4+} trong mạng nền [14].

3.2. Hình thái bề mặt của vật liệu

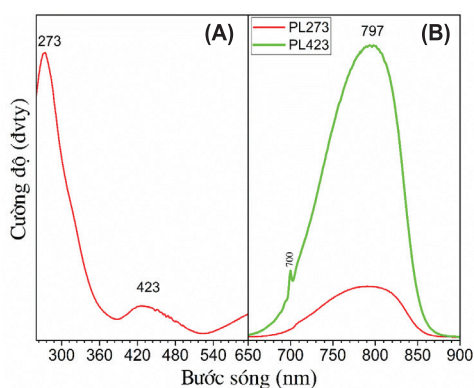
Hình 2 trình bày hình ảnh bề mặt vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 950 và 1200°C, 5 giờ trong không khí được phóng đại 50.000 và 100.000 lần. Kết quả hình 2 cho thấy, nung mẫu ở 950°C biên hạt rõ ràng, kích thước hạt khoảng 100-300 nm; khi nung mẫu ở 1200°C các hạt có xu hướng kết đám và có kích thước hạt lớn nhất cỡ 1 μm .



Hình 2. Ảnh FE-SEM của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 950 và 1200°C, 5 giờ trong không khí.

3.3. Tính chất quang của vật liệu

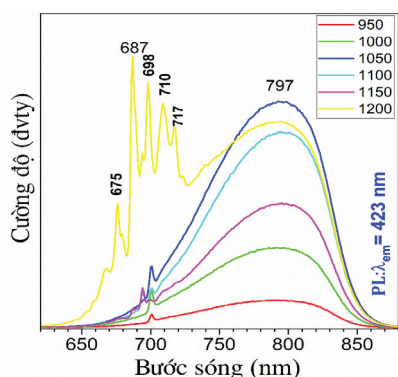
Hình 3 trình bày phổ kích thích phát quang (A) và phổ phát quang (B) của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Kết quả hình 3A cho thấy, khi kích thích tại đỉnh 797 nm vật liệu hấp thụ ở vùng 260-500 nm và hấp thụ cực đại ở bước sóng 273 và 423 nm. Nguyên nhân đỉnh hấp thụ 273 do chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (4P), đỉnh hấp thụ 423 nm là do sự chuyển mức năng lượng $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ (4F) của ion Cr^{3+} mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [15]. Hình 3A là phổ phát quang của vật liệu khi kích thích bởi bước sóng 273 và 423 nm, kết quả nhận được cho thấy hình dạng phổ tương tự nhau, cho phát xạ vùng đỏ đến hồng ngoại gần và bước sóng cực đại ở bước sóng 797 nm. Nguồn gốc vùng phát xạ và đỉnh phát xạ là do sự chuyển dời mức năng lượng spin cho phép $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ của ion Cr^{3+} trong mạng nền $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ [7, 8, 16]. Kết quả nhận được cũng cho thấy, khi kích thích bởi bước sóng 423 nm cho cường độ phát quang mạnh hơn nhiều khi kích thích bởi bước sóng 273 nm (hình 3B) và điều này được giải thích là do cường độ đèn ở bước sóng 273 nm yếu hơn ở bước sóng 423 nm. Ngoài ra quan sát hình 3B, khi kích thích bằng bước sóng 423 nm còn quan sát đỉnh phát xạ $\sim 700 \text{ nm}$ và nguồn gốc của đỉnh phát xạ này được cho là chuyển mức $\text{E}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ (vạch R) của ion Cr^{3+} [17]. Từ những kết quả này thêm khẳng định ion Cr^{3+} đã thay thế vào mạng nền $\text{Li}_2\text{MgSn}_2\text{O}_6$ mới cho những phát xạ và hấp thụ như trên.



Hình 3. Phổ kích thích huỳnh quang đo ở bước sóng 797 nm (A) và phổ phát quang đo ở bước sóng 273 và 423 nm (B) của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất quang của vật liệu

Nhiệt độ ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể và sẽ ảnh hưởng đến tính chất quang của vật liệu, ngoài ra nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến khả năng thay thế ion Cr^{3+} vào ion kim loại trong mạng nền. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang của vật liệu. Hình 4 trình bày ảnh hưởng của nhiệt độ nung mẫu đến tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung từ 950 đến 1200°C, 5 giờ trong không khí. Ở nhiệt độ nung mẫu từ 950 đến 1100°C hình dạng phổ không có sự thay đổi, đều cho phát xạ từ vùng đỏ đến hồng ngoại gần với cực đại phát xạ ở đỉnh 797 nm. Cường độ phát xạ mạnh nhất ở nhiệt độ nung mẫu 1050°C. Điều này được giải thích, ở nhiệt độ nung mẫu 950-1050°C chỉ có pha tinh thể $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$, ở nhiệt độ 1100-1200°C xuất hiện thêm pha tinh thể SnO_2 với chất lượng tinh thể kém. Ngoài ra, nhiệt độ nung mẫu 1050°C chất lượng tinh thể tốt hơn khi nung ở nhiệt độ 950 và 1000°C; ở nhiệt độ 1050°C khả năng ion Cr^{3+} thay thế ion Sn^{4+} trong mạng nền cũng tăng lên. Ở nhiệt độ nung mẫu 1150°C hình dạng phổ tương tự khi nung ở 950

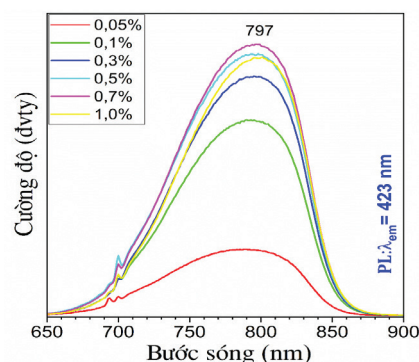


Hình 4. Phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} 0,7% được nung từ 950 đến 1200°C, 5 giờ trong không khí.

đến 1100°C, tuy nhiên xuất hiện đỉnh phát xạ ở 698 nm. Ở nhiệt độ nung mẫu 1200°C ngoài vùng phát xạ hồng ngoại gần, còn quan sát đỉnh phát xạ vùng đỏ và đỏ xa ở các đỉnh phát xạ 675, 687, 698, 710 và 717 nm; nguyên nhân các đỉnh phát xạ này là do sự chuyển dời dải bên phonon trong ion Cr^{3+} [18]. Nguyên nhân phát xạ này là ở 1200°C ngoài pha tinh thể $\text{LiZnSn}_2\text{O}_6$ còn xuất hiện pha tinh thể SnO_2 với chất lượng tinh thể khá tốt.

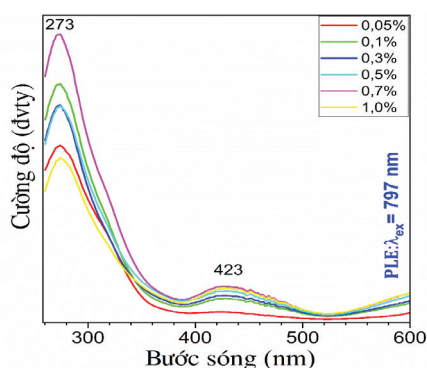
3.5. Ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu

Hình 5 là phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Kết quả nhận được hình 5 cho thấy, khi nồng độ Cr^{3+} pha tạp từ 0,05 đến 0,7% cường độ huỳnh quang tăng, khi nồng độ pha tạp tăng 1,0% Cr^{3+} cường độ huỳnh quang lại giảm. Điều này được giải thích khi tăng nồng độ đến 0,7% dẫn đến làm tăng tâm ion phát quang và làm tăng cường độ phát quang, tuy nhiên nồng độ cao hơn dẫn đến mật độ các tâm và khoảng cách giữa các tâm bị thu hẹp xuất hiện quá trình truyền năng lượng giữa các ion Cr^{3+} - Cr^{3+} , sự truyền năng lượng làm giảm quá trình tái hợp nên cường độ huỳnh quang giảm [18]. Từ kết quả nhận được cho thấy cường độ huỳnh quang phát xạ mạnh nhất khi nồng độ pha tạp Cr^{3+} là 0,7%.



Hình 5. Phổ phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí.

Để có thêm khẳng định ảnh hưởng của nồng độ đến tính chất quang của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ kích thích phát quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C, 5 giờ trong không khí. Phổ kích thích huỳnh quang phụ thuộc vào nồng độ pha tạp được trình bày dưới hình 6. Kết quả phổ kích thích huỳnh quang nhận được ở hình 6 cho thấy hình dạng phổ PLE không có sự thay đổi, tuy nhiên cường độ PLE phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ pha tạp. Cường độ PLE đạt giá trị cực đại tại nồng độ pha tạp Cr^{3+} 0,7%. Kết quả này phù hợp với kết quả phổ PL ở hình 5.



Hình 6. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} nồng độ khác nhau được nung ở 1050°C , 5 giờ trong không khí.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ cho phát xạ hồng ngoại gần bằng phương pháp phản ứng pha rắn với quy trình đơn giản, rẻ tiền, độ lặp cao và có thể chế tạo được số lượng lớn. Ở nhiệt độ nung mẫu dưới 1050°C vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ đơn pha, cấu trúc tinh thể lục giác, bề mặt vật liệu có biên hạt rõ ràng và có kích thước 100-300 nm ở nhiệt độ nung 950°C . Khảo sát tính chất quang cho thấy, vật liệu phát xạ mạnh trong vùng hồng ngoại gần tại bước sóng cực đại 797 nm khi kích thích ở 423 nm. Tính chất quang của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ nung và nồng độ pha tạp. Cường độ phát xạ mạnh nhất của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ thu được khi nung ở 1050°C và nồng độ pha tạp Cr^{3+} 0,7%. Kết quả nhận được cho thấy, vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6:\text{Cr}^{3+}$ có tiềm năng ứng dụng lớn trong chế tạo NIR LEDs.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 thông qua đề tài mã số HPU2.2022-UT-07. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Peamsuwan, P. Waramit, I. Worapun, et al. (2024), "Investigation of tungsten halogen lamp for possible usage as heat source for testing solar collector", *Energy and Built Environ.*, **5**(4), pp.517-528, DOI: 10.1016/j.enbenv.2023.04.002.
- [2] H.W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, et al. (2001), *Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*, Wiley-VCH, 361pp.
- [3] V. Rajendran, H. Chang, R.S. Liu (2019), "Recent progress on broadband near-infrared phosphors-converted light emitting diodes for future miniature spectrometers", *Opt. Mater. X*, **1**, DOI: 10.1016/j.omx.2019.100011.
- [4] V. Sharma, E.O. Olweny, P. Kapur, et al. (2014), "Prostate cancer detection using combined auto-fluorescence and light reflectance spectroscopy: Ex vivo study of human prostates", *Biomed. Opt. Express*, **5**, DOI: 10.1364/boe.5.001512.

[5] X. Zou, X. Wang, H. Zhang, et al. (2022), "A highly efficient and suitable spectral profile Cr^{3+} -doped garnet near-infrared emitting phosphor for regulating photomorphogenesis of plants", *Chem. Eng. J.*, **428**, DOI: 10.1016/j.cej.2021.132003.

[6] J. Zhong, Y. Zhuo, F. Du, et al. (2022), "Efficient broadband near-infrared emission in the $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ phosphor", *Adv. Opt. Mater.*, **10**, pp.1-8, DOI: 10.1002/adom.202101800.

[7] Q. Shao, H. Ding, L. Yao, et al. (2018), "Photoluminescence properties of a $\text{ScBO}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and its applications for broadband near-infrared LEDs", *RSC Adv.*, **8**, pp.12035-12042, DOI: 10.1039/c8ra01084f.

[8] S. Liu, Z. Wang, H. Cai, et al. (2020), "Highly efficient near-infrared phosphor $\text{LaMgGa}_5\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+}$ ", *Inorg. Chem. Front.*, **7**, pp.1467-1473, DOI: 10.1039/d0qi00063a.

[9] J. Lai, W. Shen, J. Qiu, et al. (2020), "Broadband near-infrared emission enhancement in $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}:\text{Cr}^{3+}$ phosphor by electron-lattice coupling regulation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, pp.5067-5075, DOI: 10.1111/jace.17157.

[10] H. Zhang, J. Zhong, F. Du, et al. (2022), "Efficient and thermally stable broad-band near-infrared emission in a $\text{KAlP}_2\text{O}_7:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for nondestructive examination", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, pp.11663-11671, DOI: 10.1021/acsami.2c00200.

[11] M.H. Fang, G.N.A.D. Guzman, et al. (2020), "Ultra-high-efficiency near-infrared $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor and controlling of phytochrome", *J. Mater. Chem. C*, **8**, pp.11013-11017, DOI: 10.1039/d0tc02705g.

[12] J. Li, C. Chen, J. Li, et al. (2020a), "Synthesis of tin-glycerate and its conversion into SnO_2 spheres for highly sensitive low-ppm-level acetone detection", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **31**, pp.16539-16547, DOI: 10.1007/s10854-020-04208-7.

[13] J. Li, C.B. Wilson, R. Cheng, et al. (2020b), "Spin current from sub-terahertz-generated antiferromagnetic magnons", *Nature*, **578**, pp.70-74, DOI: 10.1038/s41586-020-1950-4.

[14] L. Shi, Y.J. Han, Z.G. Zhang, et al. (2019), "Synthesis and photoluminescence properties of novel $\text{Ca}_2\text{LaSbO}_6:\text{Mn}^{4+}$ double perovskite phosphor for plant growth LEDs", *Ceram. Int.*, **45**, pp.4739-4746, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.11.166.

[15] B. Bai, P. Dang, D. Huang, et al. (2020), "Broadband near-infrared emitting $\text{Ca}_2\text{LuScGa}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ phosphors: Luminescence properties and application in light-emitting diodes", *Inorg. Chem.*, **59**, pp.13481-13488, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01890.

[16] N.T. Huyen, M.T. Tran, N.V. Quang, et al. (2022), "Far-red-emitting Cr^{3+} -doped CaAl_2O_9 phosphors with excellent color purity and good quantum efficiency for plant growth LEDs", *Opt. Mater.*, **133**, DOI: 10.1016/j.optmat.2022.113002.

[17] K.S. Choudhari, N.D. Hebbar, S.D. Kulkarni, et al. (2019), " Cr^{3+} doped nanoporous anodic alumina: Facile microwave assisted doping to realize nanoporous ruby and phase dependent photoluminescence", *Ceram. Int.*, **45**(9), pp.12130-12137, DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.115.

[18] N.V. Quang, N.T. Huyen, N. Tu, et al. (2021), "A high quantum efficiency plant growth LED by using a deep-red-emitting $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphor", *Dalt. Trans.*, **50**, pp.12570-12582, DOI: 10.1039/d1dt00115a.

Nghiên cứu thực trạng phát sinh và thu gom chất thải từ vỏ lon nhôm ở các hộ gia đình tại quận Bắc Từ Liêm, thành phố Hà Nội

Bùi Thị Thu Trang, Hoàng Thị Huệ*, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Nguyễn Thị Hoài Thương

Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, phường Phú Diễn, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 24/2/2023; ngày chuyển phản biện 27/2/2023; ngày nhận phản biện 20/3/2023; ngày chấp nhận đăng 24/3/2023

Tóm tắt:

Bài báo sử dụng phương pháp xác định hệ số phát sinh kết hợp với điều tra xã hội học và khảo sát thực địa để nghiên cứu thực trạng phát sinh, thu gom chất thải từ vỏ lon nhôm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, vỏ lon nhôm chiếm khoảng 1% tổng lượng chất thải sinh hoạt của các hộ gia đình. Hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm là 0,0012 kg/người/ngày. Với dân số năm 2021 của quận Bắc Từ Liêm là 340.605 người, khối lượng chất thải vỏ lon nhôm là 408,726 kg/ngày. Quá trình điều tra khảo sát cho thấy, vấn đề chất thải vỏ lon nhôm vẫn chưa được quản lý và giải quyết triệt để, địa phương chưa có văn bản quy định cụ thể trong quản lý chất thải vỏ lon nhôm, kinh phí để tổ chức các hoạt động liên quan còn hạn chế. Hầu hết người dân đều nhận thức được trách nhiệm phân loại chất thải vỏ lon nhôm của hộ gia đình (80%) nhưng chưa thực hiện đầy đủ và triệt để. 77% số người được hỏi cho rằng việc thu gom chất thải rắn (CTR) sinh hoạt hiện nay đã đảm bảo vệ sinh môi trường. Tỷ lệ người dân cho rằng tái chế vỏ lon nhôm giúp bảo vệ môi trường chiếm 94%. Về việc sẵn sàng tham gia các hoạt động giảm thiểu chất thải vỏ lon nhôm tại địa phương, số người đồng ý tham gia chiếm 70%. Mức độ sẵn sàng mua các sản phẩm làm từ nhôm tái chế của người dân là 94%.

Từ khóa: chất thải rắn sinh hoạt, quận Bắc Từ Liêm, vỏ lon nhôm.

Chỉ số phân loại: 2.7, 2.11

Studying the current situation of waste generation and collection from aluminium cans in Bac Tu Liem district, Hanoi

Thi Thu Trang Bui, Thi Hue Hoang*, Thi Hong Hanh Nguyen, Thi Hoai Thuong Nguyen

Faculty of Environment, Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien Street, Phu Dien Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 24 February 2023; revised 20 March 2023; accepted 24 March 2023

Abstract:

This study applies the method of determining the generation coefficient combined with sociological investigation and field survey to study the current situation of generation and collection of waste from aluminium cans. The research result showed that aluminium cans account for about 1% of the total domestic waste of households. The aluminium cans generation rate (kg/person/day) in the study area is 0.0012 kg/person/day. With the 2021 population of Bac Tu Liem district being 340,605 people, the volume of aluminium can waste calculated is 408.726 kg/day. The results of the survey investigation process showed that the amount of waste generated during the procurement and recycling process is mostly unregulated. The problem of aluminium cans waste has not been fully managed and solved. Local authorities still do not have specific regulations on the management of aluminium can waste, and funding for organising related activities is also limited. Most people are aware of the responsibility to classify aluminium cans waste (80%), but they have not fully and thoroughly implemented it. 77% of people interviewed said that the current garbage collection has ensured environmental hygiene. The percentage of people who think that recycling aluminium cans helps protect the environment accounts for 94%. Regarding the readiness to participate in local aluminium cans waste reduction activities, the number of people who agreed to participate accounted for 70%. The willingness of people to buy products made from recycled aluminium is 94%.

Keywords: aluminium cans, Bac Tu Liem district, domestic solid waste.

Classification numbers: 2.7, 2.11

*Tác giả liên hệ: Email: hthue@hunre.edu.vn

1. Mở đầu

Nguyên liệu nhôm được sử dụng rộng rãi trong vận tải, thực phẩm và thuốc men, đóng gói, xây dựng, điện tử và truyền tải điện. Khả năng tái chế cao của nhôm, cùng với giá trị phế liệu lớn và nhu cầu năng lượng thấp trong quá trình tái chế khiến nhôm được nhiều người trên thế giới lựa chọn. Năm 2014, Đức và Thụy Sĩ đã mở một nhà máy tái chế nhôm trị giá 258 triệu USD tại Đức để sản xuất 400.000 tấn nhôm hằng năm bằng cách sử dụng phế liệu và tỷ lệ tái chế của vỏ lon nhôm là 99%. Ở Thụy Sĩ, tỷ lệ tái chế này lên tới khoảng 90% [1]. Tại Mỹ, mỗi ngày có 120.000 vỏ lon nhôm được tái chế, tỷ lệ tái chế là 58,1% [2]. Nhu cầu về lon nhôm tại Việt Nam ước tính đạt 10 tỷ lon trong năm 2018 và dự kiến sẽ tăng 10% mỗi năm [3]. Lượng phế liệu kim loại được tái chế tại các làng nghề khoảng 95,2%, tạo ra tổng số hơn 700.000 tấn sản phẩm nhôm tái chế hằng năm [4].

Việt Nam đã và đang từng bước hình thành một hệ thống quản lý CTR đồng bộ tại các đô thị, khu công nghiệp, các khu du lịch, thương mại... với mục tiêu kiểm soát ô nhiễm, quản lý và bảo vệ môi trường, hướng tới phát triển bền vững [5]. Tuy nhiên, việc xây dựng và thực tiễn còn nhiều hạn chế, bất cập. Nhiệm vụ quản lý nhà nước về CTR được Chính phủ giao Bộ Tài nguyên và Môi trường làm đầu mối, tuy nhiên tại các địa phương chưa được phân giao một cách thống nhất, đồng bộ với cơ quan Trung ương mà được phân tán cho các cơ quan chuyên môn. Thực tế, nhiều địa phương còn thiếu mô hình quản lý CTR sinh hoạt hiệu quả và phù hợp với thực tiễn, đồng thời, cơ chế thực hiện, kiểm tra, giám sát chưa chặt chẽ, triệt để.

Hướng tới mục tiêu bảo vệ môi trường, Chỉ thị số 33/CT-TTg của Thủ tướng Chính phủ ngày 20/8/2020 nêu rõ mục tiêu “thực hiện phân loại chất thải tại nguồn; chất thải nhựa và các chất thải khác có thể tái chế không được để lẫn với chất thải hữu cơ; khuyến khích xây dựng và thực hiện các mô hình kiểu mẫu để làm cơ sở nhân rộng cho các cơ quan, đơn vị trong lĩnh vực và địa bàn quản lý; hoàn thiện chế định quản lý CTR theo hướng coi chất thải và chất thải nhựa là tài nguyên; thúc đẩy phát triển các mô hình kinh tế tuần hoàn; thực hiện tốt việc giảm thiểu, phân loại chất thải tại nguồn, thu gom, tái sử dụng, tái chế, xử lý chất thải” [6]. Việc thu mua vỏ lon nhôm và tái chế sẽ tiết kiệm được đến 80% năng lượng so với sản xuất nhôm tinh chế từ nguyên liệu thô. Đồng thời giảm chất thải độc vào môi trường từ nhiên. Ngoài ra, quá trình tái chế nhôm phế liệu cũng giúp hạn chế được việc khai thác nguồn tài nguyên tự nhiên. Và chất lượng nhôm tái chế cũng không thua kém so với nhôm tinh chế từ nguyên liệu thô. Lon nhôm là một trong những mặt hàng tiêu dùng dễ tái chế nhất, vì nhôm tái chế rẻ hơn sản phẩm hoàn toàn mới, khiến các nhà sản xuất mong muốn tái chế. Việt Nam đã có nhiều nghiên cứu liên quan tới CTR nói chung, tuy nhiên chất thải từ vỏ các lon nhôm (như lon Coca, Pepsi...) chưa được nghiên cứu nhiều.

Quận Bắc Từ Liêm, TP Hà Nội có lợi thế quy hoạch và phát triển đồng bộ vì có quỹ đất rộng, nguồn tài nguyên xanh, giao thông kết nối thuận tiện. Địa phương cũng đặc biệt quan tâm đến vấn đề môi trường, trong đó có phong trào tái chế vỏ lon nhôm hướng tới đô thị “xanh, sạch, văn minh, hiện đại”.

Xuất phát từ những lý do trên, đề tài “Nghiên cứu thực trạng phát sinh, thu gom chất thải từ vỏ lon nhôm ở các hộ gia đình tại quận Bắc Từ Liêm, TP Hà Nội” được thực hiện với mục tiêu đánh giá hiện trạng, xác định hệ số phát sinh chất thải từ vỏ lon nhôm phát sinh trong quá trình sinh hoạt hằng ngày tại các hộ gia đình để từ đó đề xuất các giải pháp nâng cao hiệu quả hoạt động tái chế chất thải nhôm hướng đến nền kinh tế tuần hoàn.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp thu thập số liệu

Nghiên cứu sử dụng các số liệu, tài liệu thứ cấp từ các nghiên cứu khoa học, các văn bản liên quan như: điều kiện kinh tế - xã hội, tự nhiên của quận Bắc Từ Liêm, TP Hà Nội; thông tin từ các văn bản quy phạm pháp luật hiện hành liên quan đến quản lý chất thải trên địa bàn quận Bắc Từ Liêm, TP Hà Nội; thông tin từ các nghiên cứu liên quan về tái chế và quản lý chất thải trên thế giới và ở Việt Nam.

Dữ liệu sơ cấp được thu thập từ các cuộc khảo sát thực địa, tham vấn cộng đồng và tham vấn cơ sở thu mua phế liệu thông qua phiếu điều tra và phỏng vấn trực tiếp.

2.2. Phương pháp điều tra xã hội học

Nghiên cứu đã thiết lập 3 mẫu phiếu điều tra: 1 mẫu phiếu đối với người dân và người thu gom chất thải tại quận Bắc Từ Liêm (gồm 3 phường: Phú Diễn, Cổ Nhuế 1, Xuân Đình); 1 mẫu phiếu đối với 5 cơ sở thu mua phế liệu trên địa bàn quận Bắc Từ Liêm; 1 mẫu phiếu đối với cán bộ môi trường trên địa bàn quận. Nội dung trọng tâm của phiếu điều tra cho đối tượng người dân là hiện trạng phát sinh, phân loại, tái chế và chuyển giao CTR sinh hoạt tại hộ gia đình; hiện trạng vấn đề thu gom, phí thu gom và cơ sở vật chất phục vụ quá trình thu gom CTR sinh hoạt hộ gia đình; nhận thức, thái độ, hành vi và mức độ hài lòng của người dân về vấn đề chất thải vỏ lon nhôm và quản lý chất thải vỏ lon nhôm quy mô hộ gia đình; sự sẵn lòng tham gia của người dân về phân loại, thu gom, tái sử dụng, tái chế, chuyển giao chất thải vỏ lon nhôm. Nội dung trọng tâm của phiếu điều tra cho đối tượng là cơ sở thu mua phế liệu liên quan tới tổng lượng vỏ lon nhôm và hình thức thu mua mỗi tháng, hình thức phân loại; quy trình tái chế; những thuận lợi và khó khăn của cơ sở thu mua phế liệu. Nội dung trọng tâm của phiếu điều tra cho đối tượng là cán bộ môi trường liên quan tới hiện trạng phát sinh và quản lý CTR sinh hoạt tại hộ gia đình.

Cỡ mẫu được xác định theo công thức sau [7]:

$$n = \frac{N}{1+N(e^2)}$$

trong đó: n : cỡ mẫu điều tra; N : tổng số dân trong khu vực nghiên cứu; e : mức sai số chấp nhận (e nằm trong khoảng 0,05 đến 0,1).

Với dân số quận Bắc Từ Liêm là 340.605 người [8], độ chính xác là 94%, sai số tiêu chuẩn là $\pm 6\%$. Khi đó cỡ mẫu nghiên cứu được tính như sau:

$$n = \frac{340.605}{1 + 340.605(0,06^2)} = 278$$

Nghiên cứu đã tiến hành phỏng vấn điều tra 300 hộ gia đình, trong đó có cả người làm công việc thu gom chất thải tại các ngõ, xóm. Người dân đại diện hộ tham gia trả lời phỏng vấn có độ tuổi từ 18 tới 65.

2.3. Phương pháp xác định hệ số phát sinh

Các bước xác định hệ số phát sinh như sau:

Bước 1: Lựa chọn địa điểm thực nghiệm. Nghiên cứu lựa chọn 90 hộ gia đình trong số 300 hộ gia đình để phỏng vấn sâu và tiến hành hoạt động nghiên cứu phân loại, xác định khối lượng chất thải vỏ lon nhôm. Dung lượng mẫu phân bố 30 hộ gia đình/phường, tại các phường: Phú Diễn, Xuân Đình, Cổ Nhuế, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội.

Bước 2: Thu gom vỏ lon nhôm tại hộ gia đình. Trước tiên, nghiên cứu giới thiệu cho các hộ gia đình biết được các loại vỏ lon nhôm có thể phát sinh tại gia đình trong một ngày và phổ biến kế hoạch khảo sát thực nghiệm, yêu cầu người dân để riêng vỏ lon nhôm vào một túi riêng biệt với các chất thải sinh hoạt khác. Sau đó, chất vỏ lon nhôm từ mỗi hộ gia đình sẽ được thu gom sau 2 tuần.

Bước 3: Xác định khối lượng vỏ lon nhôm. Cân vỏ lon nhôm và ghi chép số liệu cụ thể.

Bước 4: Xác định thành phần, khối lượng của các loại vỏ lon nhôm. Cân từng loại vỏ lon nhôm và ghi số liệu vào nhật ký thu gom. Tiến hành đều đặn trong 3 tháng để xác định hệ số phát sinh của vỏ lon nhôm. Sau đó dọn dẹp rác thải theo quy định.

Căn cứ vào kết quả cân thực tế từ 90 hộ gia đình kết hợp với kết quả điều tra phỏng vấn của 300 hộ để tính toán hệ số phát sinh của chất thải lon nhôm theo công thức sau [9]:

$$\text{Hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm} = \frac{\text{Khối lượng chất thải vỏ lon nhôm}}{\text{Số nhân khẩu của hộ dân}} \quad (\text{kg/người/ngày}) \quad (1)$$

$$\text{Tổng khối lượng chất thải vỏ lon nhôm phát sinh} = \text{Hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm} \times \text{Dân số} \quad (2)$$

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm của mẫu khảo sát

Đặc điểm của người dân tham gia phỏng vấn được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Đặc điểm của người dân tham gia phỏng vấn.

Thứ tự	Đặc điểm	Số lượng (người)	Tỷ lệ (%)
1	Giới tính	Nữ	49
		Nam	51
2	Tuổi	Dưới 30 tuổi	78
		30-50 tuổi	19
		Trên 50 tuổi	3
3	Trình độ học vấn	Dưới THPT	1
		THPT	11
		Đại học/cao đẳng/trung cấp	81
		Trên đại học	7
4	Nghề nghiệp	Học sinh, sinh viên	34
		Cán bộ/công chức/viên chức	29
		Nông dân	4
		Kinh doanh tự do	33
5	Thu nhập	Dưới 3 triệu VNĐ/tháng	14
		3-6 triệu VNĐ/tháng	27
		6-9 triệu VNĐ/tháng	41
		Trên 9 triệu VNĐ/tháng	18
6	Nhân khẩu/hộ	2 người	8
		3 người	12
		4 người	44
		5 người	28
		6 người	4
		7 người	3
		8 người	1

Đặc điểm của cơ sở thu mua phế liệu như sau:

- Một cơ sở tái chế sơ cấp: có hoạt động thu mua phế liệu, thực hiện các hoạt động sơ chế. Cơ sở có số nhân công chính là 5 người, ngoài ra trong công đoạn bốc dỡ, phân loại thường thuê ngoài 7-8 người.

- Hai cơ sở thu mua thứ cấp: có các hoạt động thu mua vỏ lon nhôm phế liệu, phân loại chúng và bán phế liệu sau phân loại. Nhân công được thuê tại các cơ sở này thường 2-4 người.

- Hai cơ sở thu mua sơ cấp: có các hoạt động thu mua và bán phế liệu mà không có thêm bất kỳ một hoạt động nào khác. Các cơ sở này thường kinh doanh hộ gia đình nên không thuê nhân công.

Kết quả bảng 2 cho thấy, mức thu nhập trung bình hàng tháng của nhóm hộ thu gom sơ cấp là thấp nhất, tiếp đến là nhóm hộ thu gom thứ cấp và cao nhất là nhóm hộ tái chế sơ cấp.

Bảng 2. So sánh thu nhập trung bình tháng của từng nhóm cơ sở tái chế.

Cơ sở thu mua thứ cấp		Cơ sở thu mua sơ cấp		Cơ sở tái chế sơ cấp
Thanh Ngọc	Hà Hùng	Hòa Bắc	Minh Hà	Ngọc Thạch
8-10	7-10	15-18	13-14	26-28

Đơn vị: triệu đồng/hộ/tháng.

Theo thông tin thu thập từ phiếu điều tra, các cơ sở thu mua dưới hình thức mua bán tại nhà, từ những người đi thu gom “đồng nát” tại các hộ gia đình. Với quy mô vừa và nhỏ, nên hình thức phân loại tại đây đều bằng tay. Trung bình mỗi ngày mỗi cơ sở thu mua được từ 1,5 đến 3,5 tấn phế liệu từ những người thu mua “đồng nát” và các hộ dân trong địa bàn. Hầu hết, các cơ sở chỉ thu mua các loại phế liệu như nhựa, giấy, nilon và vỏ lon nhôm. Trong địa bàn quận Bắc Từ Liêm hiện nay chưa có cơ sở tái chế nên tất cả phế liệu đều được các cơ sở thu mua nhỏ mua và bán lại cho các cơ sở thu mua lớn hơn và công ty tái chế bên ngoài địa bàn quận này. Theo ước tính của các chủ cơ sở thu mua, chất thải vỏ lon nhôm vẫn là loại phế liệu được thu mua ít nhất.

3.2. Nguồn phát sinh vỏ lon nhôm

Các nguồn phát sinh và thành phần chất thải vỏ lon nhôm được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Nguồn phát sinh và thành phần chất thải vỏ lon nhôm.

Phân loại	Nguồn phát sinh	Thành phần
Chất thải vỏ lon nhôm sinh hoạt	Các khu chung cư, biệt thự, hộ gia đình; các trung tâm thương mại, dịch vụ công cộng, nhà ga, bến tàu, bến xe, sân bay, công viên, khu vui chơi giải trí; các trường học, cơ quan, trung tâm, viện nghiên cứu...	Lon bia, lon nước ngọt, hộp đựng thực phẩm...
Chất thải vỏ lon nhôm công nghiệp	Các làng nghề, khu công nghiệp, tiểu công nghiệp, thủ công nghiệp...	Lon bia, lon nước ngọt, hộp đựng đồ ăn đóng hộp, hộp đựng các dụng cụ/sản phẩm phục vụ cho các hoạt động công nghiệp/làng nghề...
Chất thải vỏ lon nhôm xây dựng	Các khu nhà/đường phố/cao ốc đang xây dựng/sửa chữa, sân nền xây dựng	Lon bia, lon nước ngọt, hộp đựng các dụng cụ/sản phẩm phục vụ cho các hoạt động xây dựng...
Chất thải vỏ lon nhôm y tế	Các trung tâm y tế, bệnh viện, trạm xá, phòng khám tư nhân	Lon bia, lon nước ngọt, ống kim tiêm, ống dây truyền, ống thuốc...

3.3. Khối lượng và hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm tại các hộ gia đình

Kết quả thu gom và cân chất thải vỏ lon nhôm phát sinh được thực hiện liên tục tại 90 hộ gia đình tại phường Phú Diễn (30 hộ), phường Xuân Đình (30 hộ) và phường Cổ Nhuế 1 (30 hộ) trong 3 tháng (tháng 12/2020 và tháng 1-2/2021) được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4. Khối lượng chất thải vỏ lon nhôm tại các hộ dân.

Tháng	Phường Phú Diễn	Phường Xuân Đình	Phường Cổ Nhuế 1	Tổng
Tháng 12	2,7	2,8	3,5	9,0
Tháng 1	3,0	1,8	2,6	7,4
Tháng 2	6,1	7,5	8,4	22,0
Tổng	11,8	12,1	14,5	38,4

Kết quả bảng 4 cho thấy, khối lượng chất thải vỏ lon nhôm phát sinh trong 3 tháng tại 3 khu vực có sự chênh lệch giữa các tháng. Tháng 2 có lượng chất thải vỏ lon nhôm cao nhất trong 3 tháng với 22 kg/tháng/369 người. Đối với tháng 12, tổng khối lượng chất thải vỏ lon nhôm phát sinh là 9 kg/tháng/369 người và tháng 1 là 7,4 kg/tháng/369 người.

Bảng 5 thể hiện tháng 2 có khối lượng phát sinh cao hơn gấp 2 lần tháng 1 và 12. Điều này cho thấy, hệ số phát sinh phụ thuộc vào từng thời điểm, do tháng 2 dương lịch trùng vào dịp Tết Nguyên đán thường diễn ra các hoạt động mua sắm, vui chơi, ăn uống... dẫn đến nhu cầu sử dụng vỏ lon nhôm nhiều hơn. Hệ số phát sinh trung bình của 3 khu vực có sự khác biệt không đáng kể cho thấy hiện trạng sử dụng vỏ lon nhôm của người dân ở cả 3 khu vực tương đối đồng đều. Hệ số phát sinh chất thải nhôm được tính theo công thức (1), kết quả thể hiện hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm khu vực nghiên cứu là 0,012 kg/người/ngày. Với dân số năm 2021 của quận Bắc Từ Liêm là 340.605 người, khối lượng chất thải vỏ lon nhôm được tính theo công thức (2) cho kết quả là 408,726 kg/ngày đêm.

Bảng 5. Khối lượng và hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm của các hộ dân.

Phường	Khối lượng vỏ lon nhôm phát sinh của một người trong 1 tháng (kg)				Khối lượng vỏ lon nhôm phát sinh của một người trong 1 ngày (kg)			
	Tháng 12 (31 ngày)	Tháng 1 (31 ngày)	Tháng 2 (28 ngày)	Trung bình	Tháng 12 (31 ngày)	Tháng 1 (31 ngày)	Tháng 2 (28 ngày)	Trung bình
Phường Phú Diễn (108 người)	0,025	0,028	0,056	0,036	0,0008	0,0009	0,0020	0,0012
Phường Xuân Đình (135 người)	0,021	0,013	0,056	0,030	0,0007	0,0004	0,0020	0,0010
Phường Cổ Nhuế 1 (126 người)	0,028	0,021	0,067	0,038	0,0009	0,0007	0,0024	0,0013
Trung bình	0,025	0,021	0,060	0,035	0,0008	0,0007	0,0021	0,0012

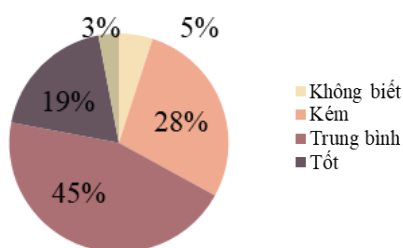
3.4. Đánh giá hiện trạng công tác quản lý chất thải vỏ lon nhôm trên địa bàn quận Bắc Từ Liêm

Theo kết quả khảo sát, các cơ sở đều thu mua dưới hình thức mua bán tại hộ gia đình. Nguyên liệu đầu vào của các cơ sở tái chế nhôm có nhiều loại. Trong đó, các loại vỏ lon nhôm chưa qua sơ chế được các cơ sở mua trực tiếp tại các hộ gia đình. Loại đã qua sơ chế được mua từ các cơ sở thu mua, cá nhân thu mua phế liệu. Các cơ sở thu mua phế liệu đa số mua chất thải vỏ lon nhôm từ những người đi thu gom “đồng nát” tại các hộ gia đình. Giá thu mua vỏ lon nhôm phế liệu dao động trong khoảng 300-500 đồng/lon. Sau khi thu mua, các loại chất thải vỏ lon nhôm được các cơ sở thu mua phân loại và bán lại cho các cơ sở tái chế. Trung bình các cơ sở thu mua khoảng 50-100 kg chất thải vỏ lon nhôm mỗi tháng.

Một số thuận lợi trong công tác quản lý chất thải vỏ lon nhôm: Chương trình thu gom, phân loại rác thải tại nguồn, các hướng dẫn kỹ thuật về thu gom, phân loại rác thải tại nguồn cho cả khu vực đô thị và nông thôn đang được tổ chức thực hiện trên địa bàn quận. Hiệu suất thu gom CTR trên địa bàn là 96,3%. Đến nay các phường đã phát động chương trình ra quân tổng vệ sinh môi trường theo định kỳ hàng tuần. Cụ thể như: vận động toàn thể nhân dân, cán bộ, nhân dân, các tổ chức chính trị xã hội tham gia các buổi tổng vệ sinh môi trường của thôn, xóm, thực hiện các biện pháp vệ sinh môi trường, tiêu độc, khử trùng, sát khuẩn tại các khu dân cư, khu vực chướng trại, đường phố... vào thứ bảy, chủ nhật hằng tuần. Một số phường đã thành lập đoàn kiểm tra, giám sát và xử lý các trường hợp cá nhân, hộ gia đình có hành vi gây ô nhiễm môi trường.

Những khó khăn trong công tác quản lý chất thải vỏ lon nhôm: Theo đánh giá của cán bộ môi trường quận Bắc Từ Liêm, xu hướng sử dụng các sản phẩm tái chế từ vỏ lon nhôm trong những năm gần đây luôn có xu hướng tăng. Trong khi đó, chất thải vỏ lon nhôm tại địa phương chưa có phương án giải quyết riêng mà được thu gom cùng rác thải sinh hoạt bình thường để đưa về bãi chôn lấp hoặc lò đốt. Nguồn kinh phí đầu tư cho công tác thu gom và cơ sở hạ tầng thiết yếu phục vụ xử lý chất thải tái chế và chất thải nguy hại vẫn chưa đồng bộ và đáp ứng được so với nhu cầu thực tế.

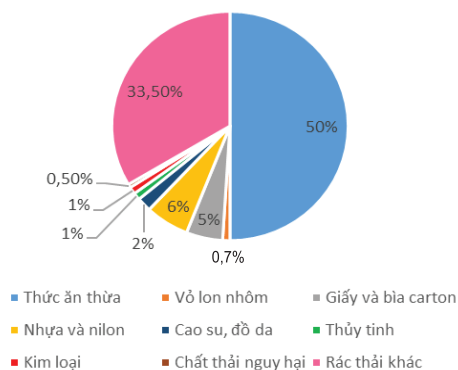
Theo kết quả điều tra, 65% người dân được tham gia khảo sát trả lời là địa phương không có hoạt động nào liên quan tới phân loại, giảm thiểu, tái chế rác thải vỏ lon nhôm, 35% người được hỏi trả lời là chính quyền địa phương có tổ chức các hoạt động giảm thiểu chất thải nói chung và có phân liên quan đến chất thải vỏ lon nhôm nhưng chưa thực sự hiệu quả. Điều này cho thấy những khó khăn trong việc tiếp cận với người dân của cán bộ môi trường. Thực tế hiện nay, chính quyền địa phương chưa có các văn bản pháp luật riêng cho quản lý chất thải tái chế nói chung và chất thải vỏ lon nhôm nói riêng, cũng như kinh phí để tổ chức các hoạt động đang còn thiếu thốn. Hình 1 thể hiện tỷ lệ người dân tham gia phỏng vấn cho rằng công tác quản lý chất thải nhôm đang ở mức trung bình chiếm tỷ lệ 45% (hình 1).



Hình 1. Đánh giá của người dân về công tác quản lý chất thải vỏ lon nhôm của cơ quan quản lý tại địa phương.

3.5. Nhận thức của người dân về hiện trạng phát sinh và thu gom chất thải vỏ lon nhôm

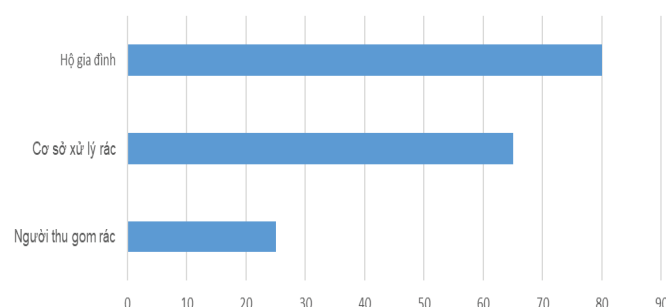
Kết quả khảo sát cho thấy, lượng chất thải vỏ lon nhôm chiếm khoảng 1% trong tổng lượng chất thải sinh hoạt. Thức ăn thừa chiếm tỷ lệ cao nhất (50%), tiếp đó là nhựa và nilon chiếm 6%, giấy và bìa carton chiếm 5% và 38%, còn lại là thủy tinh, cao su, đồ da, kim loại và các chất thải khác (hình 2).



Hình 2. Thành phần chất thải sinh hoạt khu vực nghiên cứu.

Kết quả thu thập từ phiếu điều tra thể hiện mức độ sẵn lòng của người dân mua các sản phẩm làm từ nhôm tái chế là rất cao (94%). Sử dụng các sản phẩm làm từ nhôm tái chế hạn chế ô nhiễm môi trường, giúp giảm thải những chất độc xả vào môi trường tự nhiên. Ngoài ra, việc sử dụng nhôm tái chế còn giúp giảm 80 triệu tấn khí gây gia tăng hiệu ứng nhà kính mỗi năm. Kết quả điều tra cũng thể hiện người dân nhận thức được việc phân loại chất thải tái chế trước khi đổ bỏ là cần thiết, chiếm tỷ lệ rất cao (97%). Hầu hết người dân tham gia phỏng vấn đều hiểu rõ lợi ích của việc phân loại chất thải trước khi đổ bỏ như tiết kiệm thời gian và chi phí phân loại, thu gom và xử lý cho người thu gom/quản lý; giảm tác động tới môi trường, bảo vệ môi trường sống của con người và các loài sinh vật khác; giúp dễ dàng hơn trong việc xử lý, tái chế.

Kết quả điều tra về công tác tuyên truyền thải bỏ vỏ lon nhôm cho thấy, phần lớn người dân được ban quản lý môi trường tuyên truyền về việc thải bỏ vỏ lon nhôm đúng cách (77%). Việc tuyên truyền nâng cao nhận thức của người dân về vấn đề phân loại vỏ lon nhôm tại các địa phương là rất cần thiết để nhắc nhở người dân có ý thức hơn trong việc thải bỏ đúng cách. Hầu hết người dân đã nhận thức được trách nhiệm phân loại rác thải vỏ lon nhôm của hộ gia đình (80%), tuy nhiên chưa thực hiện được hoàn toàn và triệt để. Một số người dân cho rằng, trách nhiệm phân loại là của cơ sở xử lý rác (65%) và người đi thu gom rác (25%) (hình 3).

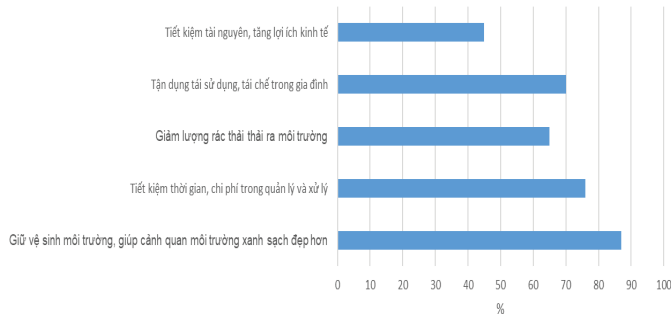


Hình 3. Trách nhiệm phân loại rác thải vỏ lon nhôm.

Người dân nhận thức được yêu cầu về quản lý phân loại, tái chế rác thải đối với hộ gia đình phần lớn là (1) nộp đủ và đúng thời hạn phí bảo vệ môi trường chi trả cho dịch vụ thu gom, xử lý chất thải đúng quy định theo pháp luật, và (2) giảm thiểu, phân loại tại nguồn thu gom và chuyển chất thải sinh hoạt đến đúng nơi quy định (76%). 77% người dân tham gia phỏng vấn cho rằng việc thu gom CTR hiện nay đã đảm bảo vệ sinh môi trường. Tuy nhiên, khảo sát thực tế cho thấy, chất thải sinh hoạt tại các hộ gia đình thường được lưu giữ vào túi nhựa/nilon và được đặt trước cửa nhà để xe thu gom thuận tiện vận chuyển. Như vậy, các phường trong quận Bắc Từ Liêm đang thiếu các thùng rác chuyên dụng bố trí trên các tuyến đường thu gom, tình trạng này không chỉ làm ảnh hưởng đến cuộc sống của người dân mà còn gây mất thẩm mỹ cảnh quan khu vực.

Theo kết quả nghiên cứu từ phiếu điều tra cho thấy, tỷ lệ người dân cho rằng tái sử dụng, tái chế vỏ lon nhôm giúp bảo vệ môi trường chiếm 94%. Việc tái chế vỏ lon nhôm giúp tiết kiệm 95%

năng lượng tiêu thụ so với việc sản xuất vỏ lon nhôm từ nguyên liệu nhôm nguyên sinh và giảm nhu cầu khai thác nhôm, tiết kiệm quặng khoáng sản. Việc tuyên truyền người dân thu gom và thải bỏ chất thải vỏ lon nhôm đúng quy định giúp bảo vệ môi trường, có ý nghĩa rất lớn trong việc hạn chế một lượng chất thải ra môi trường. Hầu hết người dân đều hiểu rằng việc thu gom và thải bỏ chất thải vỏ lon nhôm đúng quy định có ý nghĩa về giữ vệ sinh môi trường, giúp cảnh quan môi trường xanh sạch đẹp hơn (87%); giúp tiết kiệm thời gian, chi phí trong quản lý và xử lý (76%) (hình 4).

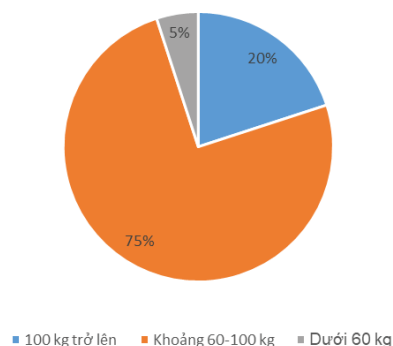


Hình 4. Ý nghĩa của việc thu gom và thải bỏ vỏ lon nhôm đúng quy định.

Kết quả điều tra về mức độ hài lòng của người dân đối với dịch vụ thu gom chất thải hiện nay thì ý kiến trả lời “rất hài lòng” chỉ chiếm 2%; “hài lòng” chiếm 22%, “bình thường” chiếm 60%, “không hài lòng” chiếm 6%, “rất không hài lòng” chiếm 10% (hình 4). Kết quả điều tra cũng thể hiện tỷ lệ người dân tham gia tái chế chất thải vỏ lon nhôm chiếm 76%. Về việc sẵn sàng tham gia các hoạt động giảm thiểu chất thải vỏ lon nhôm của địa phương, số người đồng ý tham gia chiếm 70%.

Người dân đã nhận thức được lợi ích khi tham gia các hoạt động giảm thiểu chất thải nói chung và chất thải vỏ lon nhôm nói riêng. Có 70% số người được hỏi mong muốn khi tham gia các hoạt động giảm thiểu chất thải nhằm mục đích bảo vệ môi trường, hiểu biết về tác hại của chất thải nhôm và hiểu hơn về cách phân loại chất thải.

Theo kết quả từ phiếu điều tra cơ sở thu mua, ước tính trung bình tổng lượng vỏ lon nhôm của hộ thu mua trong một tháng khoảng 60-100 kg chiếm 75%, khoảng 100 kg trở lên chiếm 20%, dưới 60 kg chiếm 5% (hình 5).



Hình 5. Ước tính trung bình tổng lượng vỏ lon nhôm của một hộ thu mua trong một tháng.

Kết quả nghiên cứu cho thấy có hai hình thức thu mua vỏ lon nhôm chính: (1) Các “bà đồng nát” mua tại các hộ gia đình rồi đưa ra bán lại cho cơ sở thu mua (79%); (2) Mua-bán tại các điểm thu mua nhỏ (21%). Theo kết quả phiếu điều tra, các hộ thu mua sau khi thu mua vỏ lon nhôm sẽ phân loại bằng tay (phân loại thủ công) chiếm 95%, còn phân loại bằng máy chiếm tỷ lệ 5%.

4. Kết luận

Chất thải vỏ lon nhôm chiếm tỷ lệ khoảng 1% tổng khối lượng CTR sinh hoạt hằng ngày của các hộ gia đình. Hệ số phát sinh chất thải vỏ lon nhôm là 0,0012 kg/người/ngày. Với dân số năm 2021 của quận Bắc Từ Liêm là 340.605 người, khối lượng chất thải vỏ lon nhôm là 408,726 kg/ngày.

Lượng chất thải vỏ lon nhôm phát sinh trong quá trình thu mua và tái chế hầu hết chưa được kiểm soát chặt chẽ, vấn đề chất thải vỏ lon nhôm vẫn chưa được quản lý và giải quyết triệt để. Địa phương chưa có những văn bản pháp luật cụ thể về quản lý chất thải vỏ lon nhôm, cũng như kinh phí để tổ chức các hoạt động liên quan còn hạn chế.

Người dân nhận thức được việc phân loại rác tái chế trước khi đổ bỏ là cần thiết chiếm tỷ lệ 97%. Hầu hết người dân đã nhận thức được trách nhiệm phân loại rác thải vỏ lon nhôm của hộ gia đình (80%), tuy nhiên chưa thực hiện được hoàn toàn và triệt để. 77% người dân tham gia phỏng vấn cho rằng việc thu gom rác hiện nay đã đảm bảo vệ sinh môi trường. 94% người dân cho rằng tái sử dụng, tái chế vỏ lon nhôm giúp bảo vệ môi trường. 70% người dân sẵn sàng tham gia các hoạt động giảm thiểu chất thải vỏ lon nhôm của địa phương. Mức độ sẵn lòng của người dân mua các sản phẩm làm từ nhôm tái chế là 94%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Brems, J. Baeyens, R. Dewil (2012), “Recycling and recovery of post-consumer plastic solid waste in a European context”, *Thermal Science*, **16**(3), pp.669-685, DOI: 10.2298/TSCI120111121B.
- [2] V.S. Sangawar, S.S. Deshmukha (2012), “A short overview on development of the plastic waste management: Environmental issues and challenges”, *Scientific Reviews & Chemical Communications (SRCC)*, **2**(3), pp.349-354.
- [3] H. Thuy (2019), “Showa Denko increases the amount of aluminium cans produced in Vietnam”, *Vietnam News Agency*, <https://bnews.vn/showa-denko-tang-luong-lon-nhom-san-xuat-tai-viet-nam/120728.html#:~:text=Nhu%20c%E1%BA%A7u%20v%E1%BB%81%20lon%20nh%C3%B4m,trung%20h%E1%BA%A1n%20%C4%91%E1%BA%BFn%20n%C4%83m%202021>, accessed 10 February 2022 (in Vietnamese).
- [4] Sustainable Production and Consumption (2018), “Aluminum recycling: A wise step in 2018”, <https://scp.gov.vn/tin-tuc/t2369/tai-che-nhom-buoc-di-khon-ngoonam-2018.html>, accessed 10 February 2022 (in Vietnamese).
- [5] Ministry of Natural Resources and Environment (2021), “Assessment of the implementation of environmental protection policies in industrial and economic zones”, <https://monre.gov.vn/Pages/danh-gia-tinh-hinh-thuc-hien-chinh-sach-bvmt-trong-cac-khu-cong-nghiep-va-khu-kinh-te.aspx>, accessed 10 February 2022 (in Vietnamese).
- [6] Prime Minister (2020), *Directive No. 33/CT-TTg of The Prime Minister, Dated August 20, 2020, on Strengthening The Management, Reuse, Recycling, Treatment and Reduction of Plastic Waste* (in Vietnamese).
- [7] V.C. Dam (2008), *Scientific Research Methodology Textbook*, Education Publisher, 202pp (in Vietnamese).
- [8] General Statistics Office of Vietnam (2022), *Hanoi City Statistical Yearbook 2021*, Statistics Publishing House, 684pp (in Vietnamese).
- [9] T. Glover (2003), “Developing operational definitions and measuring interobserver reliability using house crickets (*Acheta domestica*)”, *Exploring Animal Behavior in Laboratory and Field*, pp.31-40, DOI: 10.1016/B978-012558330-5/50004-2.

Tối ưu hóa một số yếu tố công nghệ tiền xử lý bằng thủy phân enzyme pullulanase kết hợp quá trình thủy nhiệt để sản xuất tinh bột kháng tiêu hóa RS3 từ nguyên liệu bột gạo

Phạm Cao Thăng*, Phạm Anh Tuấn, Nguyễn Duy Lâm

Viện Cơ điện nông nghiệp và Công nghệ sau thu hoạch, 60 Trung Kinh, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 27/3/2024; ngày chuyển phản biện 29/3/2024; ngày nhận phản biện 19/4/2024; ngày chấp nhận đăng 24/4/2024

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu này là thực nghiệm đa yếu tố và tối ưu hóa một số yếu tố công nghệ tiền xử lý thủy phân bằng enzyme pullulanase kết hợp quá trình thủy nhiệt để tạo tinh bột kháng tiêu hóa RS3 (tinh bột kháng RS3) từ bột gạo giống lúa IR50404. Kế hoạch thực nghiệm đa yếu tố sử dụng mô hình quy hoạch của Box-Behnken với 3 biến độc lập tương ứng miền biến thiên: nồng độ enzyme pullulanase (1,5-2,5%); nhiệt độ thủy phân (52-58°C); thời gian thủy phân (8-12 giờ). Các hàm mục tiêu gồm: hàm lượng tinh bột kháng RS3 (%), hàm lượng đường khử (%) và độ hòa tan (%). Các thí nghiệm được tiến hành trong cùng điều kiện với các thông số đã được xác định từ các thực nghiệm đơn yếu tố: chuẩn bị dịch thủy phân enzyme với hàm lượng tinh bột gạo/nước 15% ở pH 5,5; chế độ thủy nhiệt sau quá trình thủy phân bằng enzyme với 3 chu kỳ xử lý nhiệt/làm nguội: hấp nhiệt (130°C, 60 phút) → làm nguội và thời gian lưu trữ (4°C, 18 giờ). Xử lý số liệu và tối ưu hóa bằng phần mềm Design - Expert 7.1 có sử dụng thuật toán hàm mong đợi với mong muốn hàm lượng tinh bột kháng RS3, hàm lượng đường khử và độ hòa tan đạt giá trị lớn nhất, tương ứng hệ số quan trọng 5/5, 4/5 và 4/5. Kết quả của nghiên cứu đã xác định được chế độ tiền xử lý bằng thủy phân enzyme tối ưu với nồng độ enzyme pullulanase 2,2% ở nhiệt độ 54,4°C trong thời gian 10,4 giờ, tương ứng hàm lượng tinh bột kháng RS3 đạt 47,58±0,22%, hàm lượng đường khử đạt 14,12±0,08% và độ hòa tan đạt 68,52±0,18% sau quá trình thủy nhiệt.

Từ khóa: enzyme pullulanase, thủy phân, tinh bột gạo IR50404, tinh bột kháng tiêu hóa RS3, tối ưu hóa.

Chỉ số phân loại: 2.8, 2.10

Optimisation of some technological factors of pretreatment by pullulanase enzymatic hydrolysis combined with hydrothermal process to produce resistant starch RS3 from rice flour ingredients

Cao Thang Pham*, Anh Tuan Pham, Duy Lam Nguyen

Vietnam Institute of Agricultural Engineering and Post Harvest Technology, 60 Trung Kinh Street, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 27 March 2024; revised 19 April 2024; accepted 24 April 2024

Abstract:

The purpose of the study was to conduct a multi-factor experiment and optimise some technological factors of pretreatment by pullulanase enzymatic hydrolysis combined with hydrothermal process to produce resistant starch (RS3) from rice flour of IR50404 paddy variety. The multi-factor experimental plan used the Box-Behnken planning model with 3 independent variables corresponding to the variation range: pullulanase enzyme concentration (1.5-2.5%); hydrolysis temperature (52-58°C), hydrolysis time (8-12 hours). The objective functions include: RS3-resistant starch content (%), reducing sugar content (%), and solubility (%). The experiments were conducted under the same conditions with the parameters determined from single-factor experiments: Prepare enzymatic hydrolysis solution with rice starch/water concentration of 15% at pH 5.5; hydrothermal mode includes 3 heat treatment/cooling cycles: autoclaving (130°C, 60 minutes) → cooling and storage time (4°C, 18 hours). Experimental data processing and optimisation used Design - Expert 7.1 software with expected function algorithm with the desire that the RS3-resistant starch content, reducing sugar content and solubility reach their maximum values, corresponding to the important coefficients of 5/5, 4/5, and 4/5. The results were the determination of the optimal enzymatic hydrolysis pretreatment regime with pullulanase enzyme concentration of 2.2%, hydrolysis temperature of 54.4°C for 10.4 hours, corresponding to RS3 resistant starch content reached 47.58±0.22%, reducing sugar content reached 14.12±0.08%, and solubility reached 68.52±0.18% after hydrothermal process.

Keywords: digestive resistant starch RS3, hydrolysis, optimisation, pullulanase enzyme, rice starch IR50404.

Classification numbers: 2.8, 2.10

*Tác giả liên hệ: Email: phamcaothang2017@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Tinh bột là loại carbohydrate tự nhiên quan trọng và là polyme dự trữ của thực vật được tìm thấy nhiều trong lá, thân, quả, hạt, củ và rễ của các loại cây khác nhau. Tinh bột có ý nghĩa lớn về mặt dinh dưỡng, được phẩm và công nghiệp do các đặc tính vật lý, hóa học và chức năng dinh dưỡng độc đáo của nó nhờ khả năng thủy phân thành glucose trong quá trình tiêu hóa bởi α -amylase. Quá trình oxy hóa trao đổi chất của glucose cung cấp năng lượng tức thời được sử dụng trong các hoạt động trao đổi chất và các hoạt động tế bào khác nhau [1]. Các loại tinh bột tự nhiên có cấu trúc dạng hạt và tinh thể phức tạp, kích thước khác nhau ở các loài thực vật khác nhau [2]. Tuy nhiên, mỗi loại tinh bột tự nhiên có nguồn gốc khác nhau cũng có những đặc tính khác biệt liên quan đến thuộc tính chức năng và phạm vi ứng dụng. Công nghệ biến tính tinh bột nhờ sự biến đổi vật lý, enzyme và hóa học thường được áp dụng để cải thiện đặc tính chức năng của tinh bột tự nhiên có nguồn gốc khác nhau. Trong đó phương pháp vật lý (thủy phân enzyme, nhiệt ẩm, hấp nhiệt/làm nguội, bức xạ, sóng siêu âm...) có thể tạo ra những thay đổi về hình thái, cấu trúc tinh thể và vùng vô định hình, làm tăng hàm lượng tinh bột kháng RS3, đây là phương pháp thân thiện với môi trường và có thể mang lại các đặc tính chức năng mong muốn [3].

Phương pháp tiền xử lý thủy phân bằng enzyme trong sản xuất tinh bột kháng nhằm cắt nhánh amylopectin mà không phải là amyloza, trong đó các enzyme pullulanase và isoamylase thường được sử dụng phổ biến. Quá trình thủy phân đồng thời enzyme pullulanase và isoamylase có thể tác động lên các liên kết α -(1,6)-glycosidic tại các điểm nhánh trên các phân tử amylopectin, từ đó loại bỏ các điểm nhánh và làm tăng tỷ lệ amylose so với amylopectin trong cấu trúc tinh bột dẫn đến làm tăng hàm lượng tinh bột kháng RS3 [4]. Nhiều nghiên cứu đã sử dụng enzyme pullulanase để thủy phân cắt mạch nhánh amylopectin với các loại nguyên liệu tinh bột khác nhau như ngô [5], gạo [6], đậu Hà Lan [7], sắn [8]... các kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng tinh bột kháng RS3, độ thủy phân, hàm lượng đường khử và các đặc tính chức năng như độ hòa tan, độ trương nở... phụ thuộc vào loại tinh bột, tỷ lệ tinh bột/ nước, nồng độ enzyme, nhiệt độ và thời gian thủy phân.

Trong khi biến tính tinh bột bằng phương pháp nhiệt ẩm (HMT) có khả năng chuyển hóa tinh bột tiêu hóa nhanh thành tinh bột tiêu hóa chậm và tinh bột kháng tiêu hóa. Cơ chế hình thành tinh bột kháng RS3 bằng HMT liên quan đến sự phá vỡ cấu trúc tinh thể của hạt tinh bột và sự phân ly cấu trúc xoắn kép, sau đó là sự sắp xếp lại các tinh thể bị phá vỡ. Sự trương nở ban đầu và khả năng di chuyển của vùng vô định hình do HMT gây ra thuận lợi cho việc sắp xếp chuỗi xoắn kép và do đó hình thành kháng RS3 [9]. Các phương pháp xử lý nhiệt để sản xuất tinh bột kháng RS3 hiện nay thuộc nhóm thủy nhiệt (xử lý nhiệt ẩm, ủ nhiệt, hấp nhiệt) [10]. Quá trình xử lý thủy nhiệt và sự hình thành RS3 phụ thuộc vào nồng độ tinh bột, độ thủy phân liên quan tới hàm lượng amylose, độ dài mạch amylose và chế độ nhiệt (nhiệt độ và thời gian gia nhiệt), số lần (chu kỳ) xử lý nhiệt/làm mát, thời gian và nhiệt độ lưu trữ [10-12].

Kết quả thực nghiệm đơn yếu tố quá trình thủy phân tinh bột gạo bằng enzyme pullulanase để sản xuất tinh bột kháng tiêu hóa RS3 đã xác định được: Cơ chất là tinh bột gạo hàm lượng cơ chất 15% (w/w); pH 5,5-6,0; nhiệt độ 55-57°C; thời gian thủy phân 10 giờ; nồng độ enzyme 20 NPUN/g (2,0%). Kết quả xác định được hàm lượng tinh bột kháng RS3 là 31,8%, amylose 49,56%, độ thủy phân 5,53, độ polyme hóa 343, độ hòa tan nước 28,7%, độ trương nở 8,93% [13]. Tiếp theo, nghiên cứu này đã khảo sát làm giàu hàm lượng RS3 sau quá trình thủy phân enzyme pullulanase bằng phương pháp hấp nhiệt/làm nguội 3 chu kỳ tương ứng chế độ hấp nhiệt (130°C, 60 phút)/làm nguội, lưu trữ (4°C, 18 giờ) và thu được hàm lượng RS3 trên 45%.

Mục tiêu của nghiên cứu này là thực nghiệm đa yếu tố và tối ưu hóa một số yếu tố công nghệ tiền xử lý tinh bột gạo bằng thủy phân enzyme pullulanase kết hợp quá trình hấp nhiệt/làm nguội 3 chu kỳ. Các yếu tố thực nghiệm gồm nồng độ enzyme pullulanase (1,5-2,5%); nhiệt độ thủy phân (52-58°C); thời gian thủy phân (8-12 giờ). Các hàm mục tiêu thực nghiệm gồm: hàm lượng tinh bột kháng RS3 (%), hàm lượng đường khử (%) và độ hòa tan (%).

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

2.1.1. Nguyên liệu

Bột gạo giống IR50404 của Công ty TNHH Chế biến thực phẩm Hòa Phát (39/4F Bà Điểm 8, ấp Nam Lân, xã Bà Điểm, huyện Hóc Môn, TP Hồ Chí Minh). Tinh bột đã được tinh chế có hàm lượng carbohydrate tổng >90%, protein <0,5% và lipid <0,02%, hàm lượng amylose 29,14%, hàm lượng tinh bột kháng RS3 2,92%, độ ẩm 5% [14].

2.1.2. Vật liệu hóa chất sử dụng

Vật liệu hóa chất sử dụng: Enzym pullulanase (Promozyme®D2) từ *Bacillus acidopullulyicus* của Novozymes (Biotechnology, China), hoạt độ 1.000 NPUN/g. Bộ kit Megazyme (Ireland) với 3 loại enzyme: α -amylase bền nhiệt (Megazyme cat. no. E-BLAAM, 10.000 U/ml với cơ chất tinh bột tan), protease tinh khiết (Megazyme cat. no. E-BSPRT, 50 mg/ml, ~350 tyrosine U/ml), amyloglucosidase tinh khiết (Megazyme cat. no. E-AMGDF, 3.300 U/ml với cơ chất là tinh bột tan). Các hóa chất phân tích khác đều thuộc loại tinh khiết.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chuẩn bị mẫu và tiến hành thí nghiệm

+ Bước 1: Chuẩn bị mẫu thí nghiệm đa yếu tố quá trình tiền xử lý thủy phân bằng enzyme pullulanase với các điều kiện chung: 25g tinh bột gạo/mẫu với cùng hàm lượng cơ chất 15% (w/w), pH 5,5 được hồ hóa ở nhiệt độ 70°C trong thời gian 30 phút trước khi tiến hành thủy phân bằng pullulanase [13]. Các thông số của quá trình thủy phân enzyme (nồng độ enzyme, nhiệt độ và thời gian thủy phân) được tiến hành theo quy hoạch thực nghiệm đa yếu tố. Kết thúc quá trình thủy phân được bất hoạt enzyme bằng hấp 130°C trong 30 phút.

+ Bước 2: Mẫu tinh bột sau quá trình thủy phân enzyme được tiến hành quá trình hấp nhiệt/làm nguội 3 chu kỳ: hấp nhiệt (130°C, 60 phút)/làm nguội và thời gian lưu trữ (4°C, 18 giờ).

Mục tiêu của các thí nghiệm đa yếu tố được phân tích từ các mẫu tinh bột sau quá trình biến tính (bước 1 và bước 2) với 03 chỉ tiêu đánh giá gồm hàm lượng tinh bột kháng RS3 (%), hàm lượng đường khử (%) và độ hòa tan (%).

2.2.2. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm đa yếu tố

Cơ sở lập luận chọn biến và miền biến thiên của các yếu tố thực nghiệm từ kết quả thực nghiệm đơn yếu tố [13]. Kế hoạch thực nghiệm đa yếu tố quá trình tiền xử lý bằng thủy phân enzyme được tiến hành theo quy hoạch thực nghiệm của Box-Behnken với 3 biến độc lập được mã hóa (bảng 1) tương ứng miền biến thiên: Nồng độ enzyme pullulanase, ký hiệu X_1 (1,5-2,5%); Nhiệt độ thủy phân, ký hiệu X_2 (52-58°C); Thời gian thủy phân, ký hiệu X_3 (8-12 ngày). Các hàm mục tiêu thực nghiệm gồm: hàm lượng tinh bột kháng RS3 Y_1 (%), hàm lượng đường khử Y_2 (%) và độ hòa tan Y_3 (%). Giải bài toán tối ưu bằng phương pháp chấp nhận mục tiêu theo thuật toán “Hàm mong đợi” [15].

Bảng 1. Kế hoạch thực nghiệm theo biến mã hóa và biến thực.

Biến số	Ký hiệu	Đơn vị	Mức		
			-I	0	+I
Nồng độ enzyme pullulanase	X_1	%	1,5	2	2,5
Nhiệt độ thủy phân	X_2	°C	52	55	58
Thời gian thủy phân	X_3	giờ	8	10	12

2.2.3. Phương pháp xác định hàm lượng tinh bột RS

Xác định hàm lượng tinh bột kháng RS3 theo phương pháp AOAC Method 985.29 bằng bộ kit của Megazyme với 3 loại enzyme kèm theo. Trong đó, α -amylase và amyloglucosidase để thủy phân thành phần tinh bột tiêu hóa thành các phần hòa tan, protease để thủy phân 2 enzyme đã nêu. Tiến hành kết tủa bằng cồn và rửa để loại bỏ những thành phần hòa tan. Sản phẩm cuối được xác định hàm lượng tro và hàm lượng protein để hiệu chỉnh kết quả [16].

2.2.4. Phương pháp xác định hàm lượng đường khử

Thực hiện theo TCVN 13076:2014 [17].

2.2.5. Độ hòa tan

Mẫu tinh bột (khoảng 0,5 g bột khô) trộn trong 30 ml nước trong ống ly tâm và trộn kỹ bằng máy vortex. Sau khi làm nóng khoảng 30 phút trong nồi cách thủy 90°C rồi đem ly tâm 1.500 vòng/phút trong 30 phút. Rót phần dịch nổi vào một đĩa nhôm rồi sấy khô để xác định phần bột trên đĩa. Tính theo công thức sau:

$$\text{Độ hòa tan (\%)} = \frac{\text{Khối lượng tinh bột hòa tan sau sấy (g)}}{\text{Khối lượng mẫu ban đầu (g)}} \times 100 \quad [18]$$

2.2.6. Phương pháp xử lý số liệu

Sử dụng phần mềm Excel SPSS 18 để phân tích và xử lý thống kê. Kết quả được xử lý số liệu thực nghiệm đa yếu tố và tối ưu hóa bằng phần mềm Design - Expert 7.1 [15, 19].

2.2.7. Thiết bị sử dụng

Cân phân tích (BP 211D, Sartorius, Đức); máy đo pH (Model C831, Turnhout, Bỉ); máy quang phổ (Thermo Scientific, Mỹ); tủ sấy (Mettler, Đức); bể ổn nhiệt thường JSRC-13C (JS Research, Hàn Quốc); bể ổn nhiệt có lắc JSSB-30T (JS Research, Hàn Quốc); nồi hấp tự động (Yuin, Việt Nam); máy khuấy từ gia nhiệt (IKA, Đức)...

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả thực nghiệm đa yếu tố

Số liệu thực nghiệm đa yếu tố được xử lý thống kê và tổng hợp ở bảng 2.

Bảng 2. Tổng hợp kết quả thực nghiệm đa yếu tố.

TT	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	1,5	58	10	41,13	11,81	59,17
2	2	55	10	46,63	13,84	67,29
3	1,5	52	10	44,34	12,68	63,59
4	2	52	8	43,33	13,11	62,12
5	2	58	8	42,07	12,88	60,52
6	2	58	12	43,96	13,03	63,65
7	2	55	10	46,55	13,81	66,95
8	2	52	12	46,51	13,78	67,36
9	1,5	55	8	40,51	12,31	57,37
10	2,5	55	8	46,18	13,66	66,93
11	2,5	58	10	46,93	13,28	67,31
12	2	55	10	46,85	13,78	67,31
13	2,5	55	12	46,56	13,97	67,48
14	1,5	55	12	45,98	12,87	66,55
15	2,5	52	10	46,61	13,58	67,14

Tiến hành xử lý số liệu bằng phần mềm Design - Expert 7.1, phân tích ANOVA kiểm tra sự có nghĩa của các hệ số hồi quy và sự tương thích của các mô hình thực nghiệm tương ứng 3 hàm mục tiêu (Y_1 , Y_2 , Y_3) được tổng hợp ở bảng 3.

Bảng 3. Kết quả phân tích hồi quy các hàm mục tiêu Y_1 , Y_2 , Y_3 .

Nguồn gốc	Hàm Y_1		Hàm Y_2		Hàm Y_3	
	Chuẩn F	Giá trị p	Chuẩn F	Giá trị p	Chuẩn F	Giá trị p
Mô hình	59,68	0,0001	421,63	<0,0001	144,42	<0,0001
A	198,96	<0,0001	1955,59	<0,0001	485,34	<0,0001
B	43,55	0,0012	389,10	<0,0001	90,16	0,0002
C	115,7	0,0001	240,41	<0,0001	323,21	<0,0001
AB	24,18	0,0044	54,70	0,0007	41,57	0,0013
AC	50,27	0,0009	10,52	0,0229	146,95	<0,0001
BC	3,23	0,1323	45,52	0,0011	8,78	0,0314
A ²	8,42	0,0337	584,86	<0,0001	21,32	0,0057
B ²	54,74	0,0007	590,91	<0,0001	119,55	0,0001
C ²	50,47	0,0009	37,31	0,0017	88,78	0,0002
Không tương thích	8,23	0,1103	2,08	0,3406	4,49	0,1874
Hệ số xác định R ²	0,9908		0,9987		0,9962	
Hệ số điều chỉnh R ² _{Adj}	0,9742		0,9963		0,9893	
Hệ số dự báo R ² _{Pred}	0,8619		0,9833		0,9455	

3.1.1. Khảo sát sự biến thiên của hàm Y_1

Kết quả phân tích hồi quy với $F\text{-value}=59,68$ ($p<0,05$) cho thấy, mô hình là có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 99,99% ($p=0,0001$). Sự có nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F, các giá trị $p<0,05$ thể hiện các hệ số hồi quy A, B, C, AB, AC, A^2 , B^2 , C^2 là có ý nghĩa thống kê, trong khi hệ số BC ($p>0,05$) là không có ý nghĩa, tuy vậy trong mô hình vẫn giữ lại hệ số BC để tiến hành tối ưu hóa. Mặt khác chuẩn $F=8,23$ ($p>0,05$) cho thấy sự không tương thích của mô hình Y_1 là không có nghĩa. Hệ số xác định (R^2) của mô hình Y_1 là 0,9908 đã mô tả 99,08% sự thay đổi của hàm mục tiêu Y_1 phụ thuộc vào các biến độc lập. Trong khi hệ số dự báo (Pred R - Squared 0,8619) là tương thích với hệ số điều chỉnh (Adj R - Squared 0,9742).

Phương trình hồi quy hàm Y_1 theo biến coded được mã hóa (1a) và theo biến thực (1b)

$$Y_1 = 46,68 + 1,79A - 0,84B + 1,37 C + 0,88AB - 1,27AC - 0,32BC - 0,54A^2 - 1,38B^2 - 1,33 C^2 \quad (1a)$$

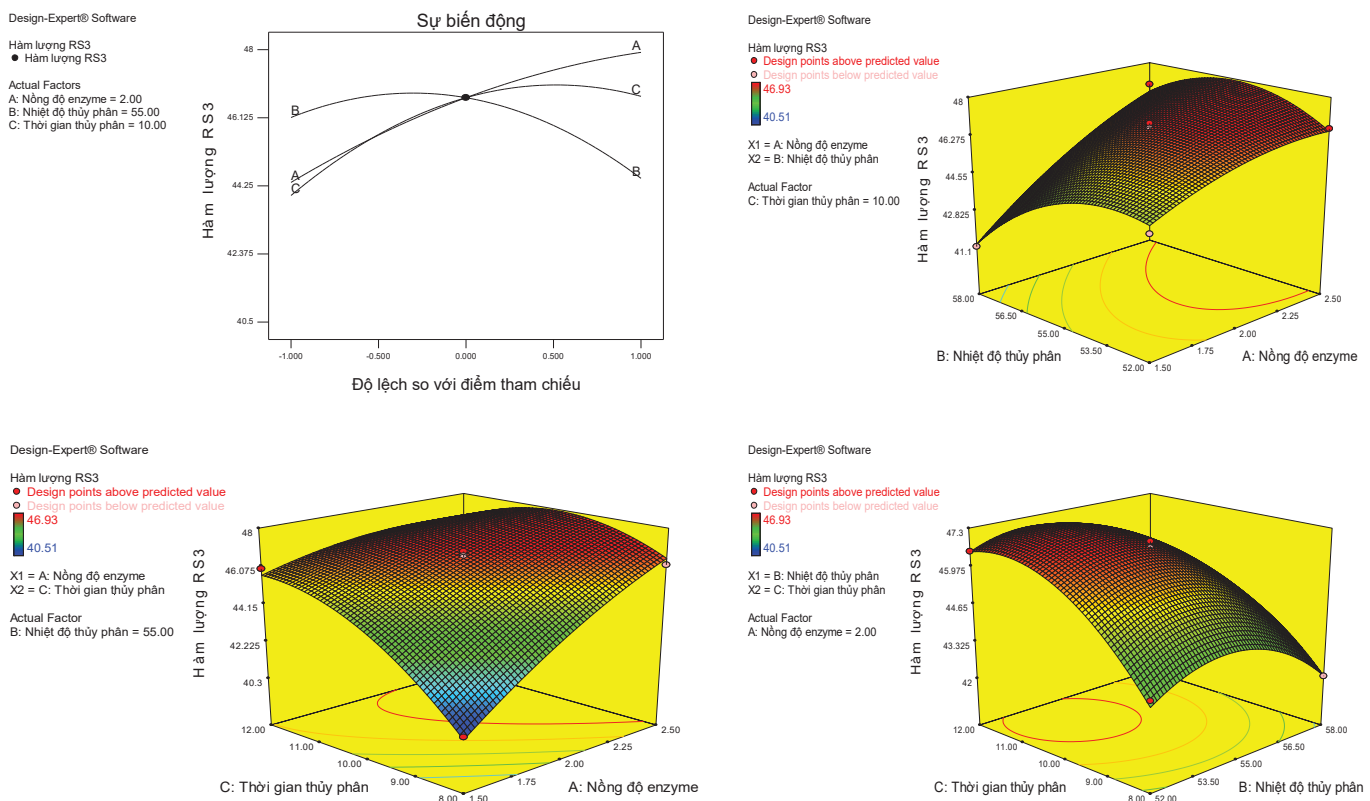
$$Y_1 = -448,634 - 7,38X_1 + 15,9738X_2 + 12,81917X_3 + 0,58833 X_1X_2 - 1,2725X_1X_3 - 0,05375 X_2X_3 - 2,16833 X_1^2 - 0,15356 X_2^2 - 0,33177 X_3^2 \quad (1b)$$

Quan sát hình 1 (2D) và các hệ số hồi quy (1a) cho thấy, nồng độ enzyme là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất, tiếp theo là thời gian và nhiệt độ thủy phân đến hàm lượng tinh bột kháng RS3 trong khoảng biến thiên 40,51-46,93%. Khi nồng độ enzyme tăng trong khoảng 1,5-2% thì hàm lượng RS3 có xu hướng tăng mạnh và

tiếp tục tăng chậm dần trong khoảng 2-2,5%. Trong khi nhiệt độ thủy phân tăng trong khoảng 52-55°C thì hàm lượng RS3 tăng dần đều và có xu hướng giảm dần trong khoảng từ 55-58°C. Mặt khác thời gian thủy phân 8-10 giờ thì hàm lượng RS3 có xu hướng tăng mạnh, tốc độ tăng giảm dần trong khoảng 10-12 giờ tiếp theo. Theo nghiên cứu của K.Y. Lee và cs (2010) [6] thủy phân bằng enzyme pullulanase trên cơ chất tinh bột gạo hàm lượng 10% (w/v) nhiệt độ 57,5°C, nồng độ enzyme 0,9-4,8% cho thấy mức độ thủy phân đạt được thấp nhất là 0,24% ở nồng độ enzyme là 0,9% sau 8 giờ và cao nhất là 10,2% ở nồng độ enzyme 4,8% ở 24 giờ, sau 24 giờ mức độ thủy phân chững lại. Quá trình thủy phân làm giảm tỷ lệ tinh bột tiêu hóa nhanh (từ 78,31 xuống 44,65%), trong khi tăng tỷ lệ tinh bột tiêu hóa chậm (từ 0,8 lên 22,18%) và tinh bột kháng RS3 tăng từ 20,79 lên 34,43%. Điều này là phù hợp với kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ enzyme và thời gian thủy phân đến hàm lượng RS3, điểm khác biệt về mức độ thủy phân là do miền thực nghiệm của nồng độ enzyme và tỷ lệ hàm lượng cơ chất khác nhau dẫn đến sự chênh lệch lớn về thời gian thủy phân.

3.1.2. Khảo sát sự biến thiên của hàm Y_2

Kết quả phân tích hồi quy với $F\text{-value}=421,63$ ($p<0,05$) cho thấy, mô hình là có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 99,99% ($p<0,0001$). Sự có nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F, các giá trị $p<0,05$ thể hiện các hệ số hồi quy A, B, C, AB, AC, BC, A^2 , B^2 và C^2 đều có ý nghĩa thống kê. Mặt khác, chuẩn $F=2,08$ ($p>0,05$) cho thấy sự không tương thích của mô hình Y_2 là không có nghĩa. Hệ số xác định (R^2) của mô hình Y_2 là 0,9987 đã



Hình 1. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_1 .

mô tả 99,87% sự thay đổi của hàm mục tiêu Y_2 phụ thuộc vào các biến độc lập. Trong khi hệ số dự báo (Pred R - Squared 0,9833) là tương thích với hệ số điều chỉnh (Adj R - Squared 0,9963).

Phương trình hồi quy hàm Y_2 theo biến coded đã được mã hóa (2a) và theo biến thực (2b):

$$Y_2 = 13,81 + 0,6A - 0,27B + 0,21C + 0,14AB - 0,062AC - 0,13BC - 0,48A^2 - 0,49B^2 - 0,12C^2 \quad (2a)$$

$$Y_2 = -162,1225 + 4,365 X_1 + 5,89542 X_2 + 2,03479 X_3 + 0,095 X_1 X_2 - 0,0625 X_1 X_3 - 0,021667 X_2 X_3 - 1,194 X_1^2 - 0,054167 X_2^2 - 0,030625 X_3^2 \quad (2b)$$

Quan sát hình 2 (2D) và các hệ số hồi quy (2a) cho thấy, nồng độ enzyme là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất, tiếp theo là nhiệt độ và thời gian thủy phân đến hàm lượng đường khử biến thiên trong khoảng 12,31-13,98%. Khi nồng độ enzyme tăng trong khoảng 1,5-2% thì hàm lượng đường khử tăng mạnh và có xu hướng tăng chậm dần khi tăng nồng độ đến 2,2% và sau đó gần như hàm lượng đường khử không tăng trong khoảng 2,2-2,5%. Trong khi nhiệt độ thủy phân tăng trong khoảng 52-55°C thì hàm lượng đường khử tăng dần đều và có xu hướng giảm mạnh trong khoảng 55-58°C. Mặt khác hàm lượng đường khử tăng theo thời gian thủy phân với mức tăng dần đều 8-11 giờ và có xu hướng tăng chậm dần khi kéo dài thời gian thủy phân đến 12 giờ. Cũng theo nghiên cứu của K.Y. Lee và cs (2010) [6] cho thấy mức độ thủy phân đạt được thấp nhất là 0,24% ở nồng độ enzyme là 0,9% sau 8 giờ và cao nhất là 10,2% ở nồng độ enzyme 4,8%, điều này chứng tỏ nồng độ enzyme là yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất, trong khi mức độ thủy phân có quan hệ tỷ lệ thuận với hàm lượng đường khử.

3.1.3. Khảo sát sự biến thiên của hàm Y_3

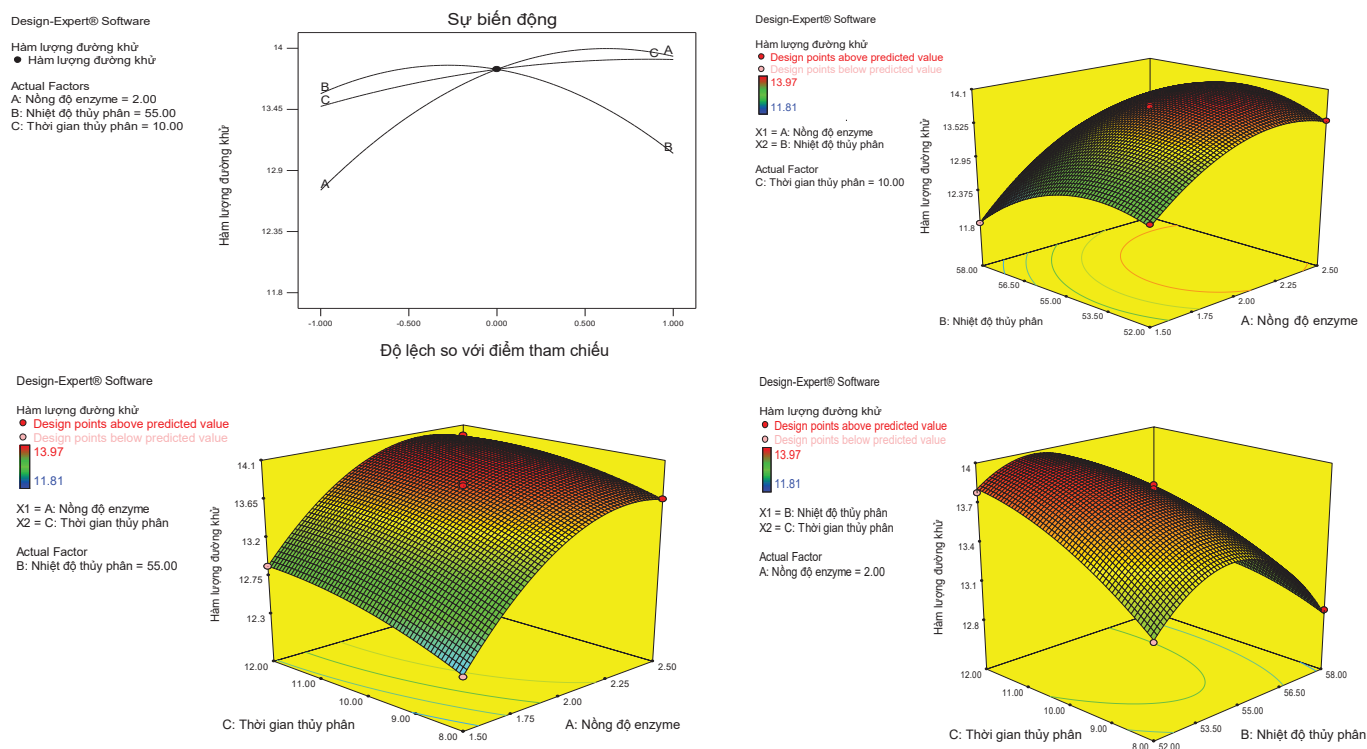
Kết quả phân tích hồi quy với F-value=144,42 ($p<0,05$) cho thấy, mô hình là có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy trên 99,99% ($p<0,0001$). Sự có nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F với các giá trị $p<0,05$ thể hiện các hệ số hồi quy A, B, C, AB AC, BC, A^2 , B^2 , C^2 đều có ý nghĩa thống kê. Mặt khác chuẩn F=4,49 ($p>0,05$) cho thấy, sự không tương thích của mô hình Y_3 là không có nghĩa. Hệ số xác định (R^2) của mô hình Y_3 là 0,9962 đã mô tả 99,62% sự thay đổi của hàm mục tiêu Y_3 phụ thuộc vào các biến độc lập. Trong khi hệ số dự báo (Pred R - Squared 0,9455) là tương thích với hệ số điều chỉnh (Adj R - Squared 0,9893).

Phương trình hồi quy Y_3 theo biến coded đã được mã hóa (3a) và theo biến thực (3b) như sau:

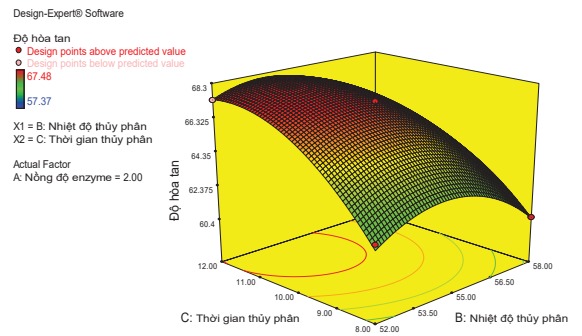
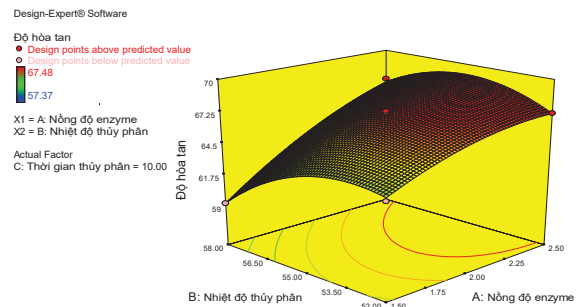
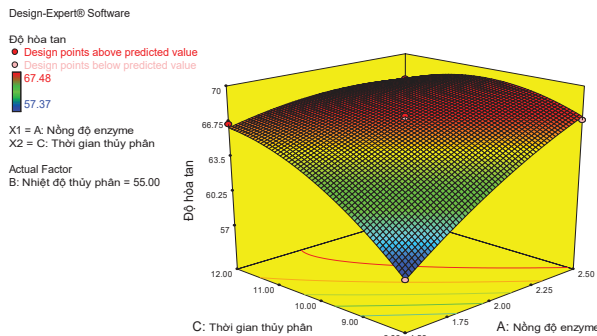
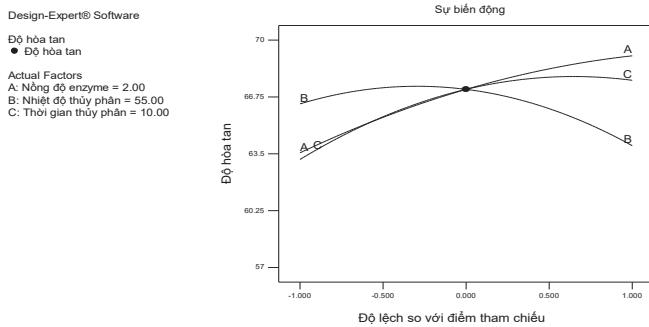
$$Y_3 = 67,18 + 2,77A - 1,19B + 2,26C + 1,15AB - 2,16AC - 0,53BC - 0,86A^2 - 2,03B^2 - 1,75C^2 \quad (3a)$$

$$Y_3 = -678,75213 - 1,26833X_1 + 23,70593X_2 + 19,00875X_3 + 0,765X_1X_2 - 2,1575X_1X_3 - 0,087917X_2X_3 - 3,42167X_1^2 - 0,022505X_2^2 - 0,43635X_3^2 \quad (3b)$$

Quan sát hình 3 (2D) và các hệ số hồi quy (3a) cho thấy, nồng độ enzyme là yếu tố có ảnh hưởng lớn nhất, tiếp theo là thời gian và nhiệt độ thủy phân đến độ hòa tan trong khoảng biến thiên 57,37-67,48%. Khi nồng độ enzyme tăng trong khoảng 1,5-2% thì độ hòa tan tăng mạnh và có xu hướng tăng chậm dần khi tăng nồng độ enzyme 2-2,5%. Trong khi nhiệt độ thủy phân tăng trong khoảng 52-55°C thì độ hòa tan tăng dần đều và có xu hướng giảm



Hình 2. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_2 .



Hình 3. Biểu diễn 2D và 3D quan hệ giữa các yếu tố thực nghiệm đến hàm mục tiêu Y_3 .

mạnh trong khoảng từ 55-58°C. Mặt khác độ hòa tan tăng dần đều trong khoảng thời gian thủy phân từ 8-10 giờ, sau đó có xu hướng tăng chậm dần đến 11 giờ, sau 11-12 giờ độ hòa tan chững lại.

3.2. Tối ưu hóa quá trình thủy phân bằng enzyme

Kết quả khảo sát đa yếu tố cho thấy sự biến thiên của các yếu tố thực nghiệm thông qua sự thay đổi các thuộc tính có liên quan đến các hàm mục tiêu theo chiều hướng mong muốn và ngược lại là điều kiện ràng buộc trên cơ sở thương lượng được đưa ra ở bảng 4.

Bảng 4. Điều kiện ràng buộc của các yếu tố và mục tiêu thực nghiệm.

Yếu tố	Mục tiêu mong đợi	Hệ số quan trọng
Nồng độ enzyme pullulanase (%)	2,0-2,5%	Hệ số quan trọng 5/5
Nhiệt độ thủy phân (°C)	52-55°C	Hệ số quan trọng 4/5
Thời gian thủy phân (giờ)	10-12 giờ	Hệ số quan trọng 4/5
Hàm lượng tinh bột kháng RS3 (%)	Giá trị lớn nhất	Hệ số quan trọng 5/5
Hàm lượng đường khử (%)	Giá trị lớn nhất	Hệ số quan trọng 4/5
Độ hòa tan (%)	Giá trị lớn nhất	Hệ số quan trọng 4/5

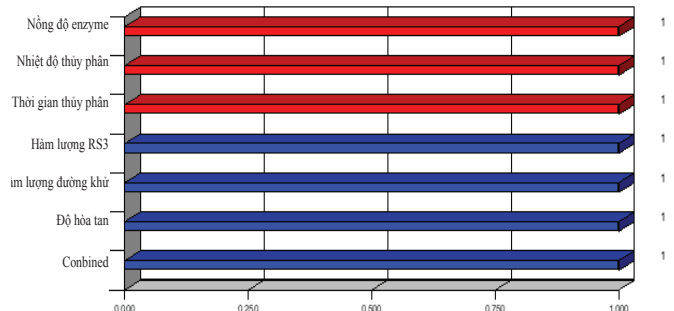
Thông qua hệ số quan trọng theo mức độ ảnh hưởng của các yếu tố thực nghiệm được lựa chọn ưu tiên: nồng độ enzyme pullulanase (5/5), nhiệt độ thủy phân (4/5) và thời gian thủy phân (4/5). Đối với các hàm mục tiêu thì ưu tiên hàm lượng tinh bột kháng RS3 (5/5), trong khi hàm lượng đường khử và độ hòa tan chọn mức ưu tiên thấp hơn (4/5), điều này đồng nghĩa với việc ưu tiên và mong đợi khả năng làm giàu tinh bột kháng RS3 cao nhất với chi phí sử dụng enzyme thấp nhất và chấp nhận các yếu tố nhiệt độ và thời gian xử lý.

Tiến hành xử lý số liệu tối ưu hóa bằng phần mềm Design - Expert 7, kết quả đã xác định được phương án tối ưu như sau (bảng 5):

Bảng 5. Các yếu tố thực nghiệm và các hàm mục tiêu đạt được.

Các yếu tố thực nghiệm	Các hàm mục tiêu đạt được
Nồng độ enzyme pullulanase: 2,22%	Hàm lượng tinh bột kháng RS3: 47,51%
Nhiệt độ thủy phân: 54,39°C	Hàm lượng đường khử: 14,04%
Thời gian thủy phân: 10,35 giờ	Độ hòa tan: 68,49%

Trong khi mục tiêu mong đợi của mô hình thực nghiệm thể hiện ở hình 4:



Hình 4. Mức độ đáp ứng sự mong đợi.

Với 3 yếu tố thực nghiệm gồm nồng độ enzyme pullulanase, nhiệt độ và thời gian thủy phân đáp ứng sự mong đợi tương ứng đạt được 100%, tương ứng các hàm mục tiêu hàm lượng tinh bột kháng RS3, hàm lượng đường khử và độ hòa tan đều đáp ứng 100% so với mong đợi, đồng nghĩa với mục tiêu chung của mô hình thực nghiệm đáp ứng 100% sự mong đợi.

Tiến hành thực nghiệm lại với các yếu tố thực nghiệm được lựa chọn lần cận điểm tối ưu với nồng độ enzyme pullulanase 2,2%, nhiệt độ thủy phân 54,4°C, thời gian thủy phân 10,4 giờ ở cùng điều kiện chung theo kế hoạch thực nghiệm đa yếu tố. Kết quả thực nghiệm với 3 lần lặp lại lấy giá trị trung bình tương ứng các hàm mục tiêu đạt được: Hàm lượng tinh bột kháng RS3 47,58±0,22%, hàm lượng đường khử 14,12±0,08% và độ hòa tan 68,52±0,18%. So sánh giá trị thực nghiệm với mô hình tối ưu thì 3 hàm mục tiêu đều có sự sai lệch có nghĩa thống kê ($p < 0,05$), điều này cho thấy, mô hình tối ưu là phù hợp với thực nghiệm.

Theo K.Y. Lee và cs (2010) [6] sử dụng phương pháp tiền xử lý bằng thủy phân enzyme pullulanase cũng với tinh bột gạo có hàm lượng 10% (w/v), nhiệt độ 57,5°C, nồng độ enzyme 0,9-4,8%, đã xác định được nồng độ enzyme 4,8% trong thời gian 24 giờ, tỷ lệ tinh bột tiêu hóa nhanh giảm (từ 78,31 xuống 44,65%), trong khi tăng tỷ lệ tinh bột tiêu hóa chậm (từ 0,8 lên 22,18%) và tinh bột kháng RS3 tăng từ 20,79 lên 34,43%. So với kết quả tối ưu hóa sử dụng nồng độ enzyme thấp hơn (2,2%) tuy vậy hàm lượng RS3 đạt cao hơn (47,58±0,22%), thời gian thủy phân ngắn hơn (10,4 giờ). Điều này cho thấy, sự khác biệt trong nghiên cứu tiền xử lý bằng enzyme pullulanase kết hợp quá trình hấp nhiệt/làm nguội 3 chu kỳ là có hiệu quả làm giàu hàm lượng RS3, mặt khác giảm chi phí sử dụng enzyme và tiết kiệm thời gian sản xuất.

Trong khi các nghiên cứu khác với cùng phương pháp tiền xử lý bằng thủy phân enzyme pullulanase cho các loại tinh bột khác nhau như H. Zhang và cs (2011) [5] thủy phân tinh bột ngô với hàm lượng cơ chất 5% (w/v), nồng độ enzyme 1,2%, pH 4-5,5, nhiệt độ 42-52°C thì hàm lượng RS3 tối đa đạt tối đa 40,2% ở nhiệt độ 46°C. Z.H. Lu và cs (2018) [7] thủy phân tinh bột đậu Hà Lan kết hợp xử lý siêu âm. Kết quả xác định được nồng độ enzyme 2,67%, nhiệt độ 50°C, pH 5,2 kết hợp với xử lý siêu âm trong 6 giờ đã tạo ra được 18% tinh bột tiêu hóa chậm và 26% tinh bột kháng RS3. Khi tăng nồng độ pullulanase lên 13,35% thì tinh bột kháng RS3 tăng nhẹ nhưng tinh bột tiêu hóa chậm giảm. N. Vatanasuchart và cs (2010) [8] thủy phân tinh bột sắn, kết quả xác định được ở pH 5,0, hàm lượng cơ chất 10%, nồng độ pullulanase 10% trong 8, 16 và 24 giờ cho thấy có sự gia tăng đáng kể hàm lượng RS3 lần lượt là 41,2, 45,8 và 42,5% so với tinh bột sắn hồ hóa (9,2%). Điều này cho thấy, phương pháp tiền xử lý thủy phân bằng enzyme pullulanase là có hiệu quả về khả năng cắt mạch nhánh amylopectin cho nhiều loại tinh bột tự nhiên khác nhau. Quá trình thủy phân có thể tác động lên các liên kết α -(1,6)-glycosidic tại các điểm nhánh trên các phân tử amylopectin, từ đó loại bỏ các điểm nhánh và làm tăng tỷ lệ amylose so với amylopectin trong cấu trúc tinh bột dẫn đến làm tăng hàm lượng tinh bột kháng RS3. Tuy vậy, để sử dụng có hiệu quả lượng enzyme pullulanase cho mỗi loại tinh bột cần thực nghiệm tối ưu hóa các thông số của quá trình thủy phân.

4. Kết luận

Kết quả thực nghiệm đa yếu tố và tối ưu hóa đã xác định được chế độ tối ưu tiền xử lý thủy phân bằng enzyme pullulanase ở điều kiện hàm lượng tinh bột/nước 15%, pH 5,5 trước quá trình thủy nhiệt bằng hấp nhiệt/làm nguội 3 chu kỳ, với nồng độ

enzyme 2,2% ở nhiệt độ 54,4°C trong thời gian 10,4 giờ, tương ứng hàm lượng tinh bột kháng RS3 đạt 47,58±0,22%, hàm lượng đường khử đạt 14,12±0,08% và độ hòa tan đạt 68,52±0,18% sau quá trình thủy nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Annison, D.L. Topping (1994), "Nutritional role of resistant starch: Chemical structure vs physiological function (1994)", *Annual Review of Nutrition*, **14**, pp.297-320.
- [2] R.F. Tester, J. Karkalas, X. Qi (2004), "Starch-composition, fine structure and architecture", *Journal of Cereal Science*, **39**, pp.151-165.
- [3] S. Choton, J.D. Bandral, J. Singh, et al. (2024), "Enzymatic modification of starch: A review", *Saudi Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, **10(1)**, DOI: 10.36348/sjmps.2024.v10i01.001.
- [4] C.W. Simons, C. Hall, S. Vatansever (2018), "Production of resistant starch (RS3) from edible bean starches", *Journal of Food Processing and Preservation*, **42(4)**, DOI: 10.1111/jfpp.13587.
- [5] H. Zhang, Z. Jin (2011), "Preparation of resistant starch by hydrolysis of maize starch with pullulanase", *Carbohydrate Polymers*, **83**, pp.865-867.
- [6] K.Y. Lee, S. Lee, H.G. Lee (2010), "Effect of the degree of enzymatic hydrolysis on the physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starch", *Food Sci. Biotechnol.*, **19(5)**, pp.1333-1340.
- [7] Z.H. Lu, N. Belanger, E. Donner, et al. (2018), "Debranching of pea starch using pullulanase and ultrasonication synergistically to enhance slowly digestible and resistant starch", *Food Chemistry*, **268**, pp.533-541.
- [8] N. Vatanasuchart, P. Tungtrakul, K. Wongkrajang, et al. (2010), "Properties of pullulanase debranched cassava starch and type-III resistant starch", *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, **44**, pp.131-141.
- [9] M. Pratiwi, D.N. Faridah, H.N. Lioe (2017), "Structural changes to starch after acid hydrolysis, debranching, autoclaving-cooling cycles, and heat moisture treatment (HMT): A review", *Starch*, **70(1-2)**, DOI: 10.1002/star.201700028.
- [10] J.H. Dupuis, Q. Liu, R.Y. Yada (2014), "Methodologies for Increasing the resistant starch content of food starches: A review", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **13(6)**, pp.1219-1234, DOI: 10.1111/1541-4337.12104.
- [11] S. Li, R. Ward, Q. Gao (2011), "Effect of heat-moisture treatment on the formation and physicochemical properties of resistant starch from mung bean (*Phaseolus radiatus*) starch", *Food Hydrocolloids*, **25**, pp.1702-1709.
- [12] C. Onyango, T. Bley, A. Jacob, et al. (2006), "Influence of incubation temperature and time on resistant starch type III formation from autoclaved and acid-hydrolysed cassava starch", *Carbohydrate Polymers*, **66**, pp.494-499.
- [13] P.C. Thang, P.M. Tuan, B.K. Thuy, et al. (2019a), "Hydrolysis of rice starch by pullulanase enzyme for the production of resistant starch", *Vietnam Journal of Agriculture & Rural Development*, **1+2**, pp.104-112.
- [14] P.C. Thang, B.N. Trung, L.M. Tuan, et al. (2019b), "Selection of rice varieties with suitable amylose content for the production of resistant starch", *Vietnam Journal of Agriculture & Rural Development*, **2**, pp.55-63 (in Vietnamese).
- [15] G. Derringer, R. Suich (1980), "Simultaneous optimization of several responses variables", *Journal of Quality Technology*, **12(4)**, pp.214-219.
- [16] Megazyme (2017), *Total Dietary Fiber Assay Procedure*.
- [17] Ministry of Science and Technology (2014), *TCVN 10376:2014 (ISO 5377:1981) - Hydrolyzed Starch Products - Determination of Reducing Power and Dextrose Equivalent - Lane and Eynon Constant Titration Method* (in Vietnamese).
- [18] P.V. Hung, N.L. Vien, N.T.L. Phi (2016), "Resistant starch improvement of rice starches under a combination of acid and heat-moisture treatments", *Food Chemistry*, **191**, pp.67-73, DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.02.002.
- [19] Design - Expert version 7.1 (2007), *Software for Design of Experiment*, Stat - Ease, Inc., Minneapolis, USA.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tiền xử lý lạnh đông và lên men nội sinh đến chất lượng và thời gian chế biến hành đen bằng phương pháp nhiệt ẩm

Trần Phương Chi^{1*}, Hoàng Thị Lệ Hằng², Trần Đình Thắng³

¹Viện Công nghệ Hóa sinh Môi trường, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, phường Trảng Thi, TP Vinh, tỉnh Nghệ An, Việt Nam

²Viện Nghiên cứu Rau quả, thị trấn Trâu Quỳ, huyện Gia Lâm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bào, phường 4, quận Gò Vấp, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/5/2024; ngày chuyển phản biện 23/5/2024; ngày nhận phản biện 14/6/2024; ngày chấp nhận đăng 18/6/2024

Tóm tắt:

Hành đen là dạng sản phẩm mới được chế biến bằng cách xử lý củ hành tím tươi (*Allium ascalonicum* L.) trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm được kiểm soát mà không sử dụng chất phụ gia. Mục tiêu của nghiên cứu này là xác định các điều kiện tiền xử lý lạnh đông và lên men nội sinh phù hợp (nhiệt độ, thời gian) nhằm phá vỡ cấu trúc tế bào, thúc đẩy các phản ứng do enzyme (phản ứng thủy phân các polysaccharit, protein, phản ứng chuyển hóa hợp chất polyphenol ở dạng liên kết sang dạng tự do...), nâng cao hàm lượng các thành phần dinh dưỡng và các hoạt chất trong sản phẩm hành đen và rút ngắn thời gian lên men. Kết quả nghiên cứu đã xác định được điều kiện tiền xử lý lạnh đông ở nhiệt độ -20°C trong 30 giờ, điều kiện lên men nội sinh ở nhiệt độ 45°C trong 2 ngày là phù hợp. Ở các điều kiện này, sản phẩm hành đen đạt chất lượng tốt, tương ứng tổng thời gian lên men rút ngắn xuống 17 ngày so với đối chứng là 24 ngày. Nghiên cứu này bước đầu mang lại tính khả thi cho việc sản xuất hành đen ở quy mô công nghiệp.

Từ khóa: *Allium ascalonicum* L., hành đen, lạnh đông, lên men nội sinh, phương pháp nhiệt ẩm, tiền xử lý.

Chỉ số phân loại: 2.10, 4.6

Study on the effect of freezing pretreatment and endogenous fermentation on the quality and processing time of black shallots using the moist heat treatment method

Phuong Chi Tran^{1*}, Thi Le Hang Hoang², Dinh Thang Tran³

¹Institute of Biotechnology and Environmental Technology, Vinh University, 182 Le Duan Street, Trang Thi Ward, Vinh City, Nghe An Province, Vietnam

²Fruit and Vegetable Research Institute, Trau Quy Town, Gia Lam District, Hanoi, Vietnam

³Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao Street, Ward 4, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 20 May 2024; revised 14 June 2024; accepted 18 June 2024

Abstract:

Black shallots are new products made by processing fresh shallots (*Allium ascalonicum* L.) under controlled temperature and humidity conditions without the use of additives. The purpose of this study was to determine suitable freezing pretreatment and endogenous fermentation conditions (treatment temperature, treatment time) to break down the cell structure in raw materials, to promote reactions caused by enzymes (hydrolysis reaction of polysaccharides, proteins, reaction of converting polyphenol compounds in bound form to free form...), improving the content of nutritional ingredients and active ingredients in black shallot products and shorten fermentation time. The results have determined the suitable freezing pretreatment condition at a temperature of -20°C for 30 hours and the suitable endogenous fermentation condition at a temperature of 45°C for 2 days. Under these conditions, the black shallot products achieved good quality, corresponding to the total fermentation time shortened to 17 days compared to the control which was 24 days. This research initially gave feasibility for black shallot production on an industrial scale.

Keywords: *Allium ascalonicum* L., black shallots, endogenous fermentation, freezing, moist heat treatment method, pretreatment.

Classification numbers: 2.10, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: phuongchi53@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Hành tím (*Allium ascalonicum* L.) có giá trị dinh dưỡng cao (carbohydrate, protein, chất khoáng, vitamin B và C) và chứa các chất có hoạt tính sinh học quan trọng như: các hợp chất chứa lưu huỳnh, phenolic, flavonoid..., không chỉ được sử dụng như gia vị mà còn là một loại kháng sinh thực vật có nhiều ứng dụng trong y học. Các nghiên cứu đã phát hiện ra rằng, hành có nhiều tác dụng có lợi như chống oxy hóa, hạ đường huyết, chống ung thư... Hành có nhiều lợi ích sức khỏe tiềm năng, nhưng việc tiêu thụ hành tươi bị hạn chế vì nó có mùi hăng và vị cay do các hợp chất organosulphur. Tuy vậy, các phương pháp xử lý nhiệt như luộc, xào, hấp, chiên, sấy... có thể giảm mùi vị hăng cay đó. Trong đó, hành đen là một dạng sản phẩm mới được chế biến bằng cách xử lý củ hành tươi trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm được kiểm soát mà không sử dụng chất phụ gia [1], ở điều kiện này hành có sự thay đổi về màu sắc (chuyển sang màu đen), trạng thái kết cấu (mềm dẻo hơn), đồng thời các hợp chất kém bền và có mùi khó chịu trong hành tươi sẽ chuyển thành hợp chất bền và mùi vị ngọt dịu hơn.

Một số enzym trong hành, tỏi tươi ảnh hưởng lớn đến chất lượng của sản phẩm hành, tỏi đen. Alliinase là một enzym đặc trưng trong chi *Allium*, xúc tác phản ứng chuyển đổi Alliin thành allicin và các alkyl alkane-thiosulfinate khác, góp phần loại bỏ mùi hăng cay [2] trong hành tươi. GGTs (γ -glutamyltranspeptidases) xúc tác cho quá trình chuyển các nhóm γ -glutamyl từ γ -glutamylpeptide sang các peptide, axit amin hoặc nước [3]. Trong quá trình hình thành tỏi đen, GGTs xúc tác quá trình thủy phân glutathione và hình thành hợp chất dễ bay hơi thông qua việc phân cắt gốc γ -glutamyl của γ -glutamyl alk(en)yl-Cys sulfoxides [4]. Do đó, GGTs đóng một vai trò quan trọng đối với chất lượng và hương vị của các sản phẩm hành, tỏi đen. Ngoài ra, trong hành chứa các enzym liên quan đến quá trình chuyển hóa đường ở giai đoạn đầu quá trình xử lý nhiệt như amylase, sucrose hydrolase, hexokinase và invertase [5, 6].

Phương pháp chế biến truyền thống đối với sản phẩm tương tự là tỏi đen đơn giản nhưng tốn nhiều thời gian (kéo dài đến 30 ngày) và chất lượng không ổn định. Do quá trình xử lý nhiệt tỏi tươi ở nhiệt độ và độ ẩm có kiểm soát trong 30-60 ngày mà không cần xử lý trước, trong thời gian này các đặc tính cảm quan và thành phần hóa học bị biến đổi liên quan đến quá trình lên men nội sinh và một số phản ứng hóa học [7, 8]. Tuy nhiên, quá trình biến đổi này sẽ xảy ra rất chậm do các hợp chất và các hệ enzym đều nằm trong tế bào. Do đó, cần phải áp dụng kết hợp các công nghệ khác để tăng cường các hoạt chất và rút ngắn thời gian chế biến, hạn chế tiêu tốn năng lượng, đáp ứng được nhu cầu sản xuất công nghiệp. Kết quả nghiên cứu T.P. Chi và cs (2023) [9] cho thấy, khi áp dụng các phương pháp tiền xử lý nguyên liệu hành tím (tiền xử lý lạnh đông, tiền xử lý sóng siêu âm) kết hợp lên men nội sinh (giai đoạn đầu) trước khi xử lý nhiệt ẩm cao trong quá trình chế biến hành đã góp phần nâng cao chất lượng sản phẩm hành đen và giảm thời gian chế biến. Trong đó, mẫu hành đen ở phương pháp tiền xử lý lạnh đông có hàm lượng các chất chống oxy hóa (các hợp chất phenolic, flavonoid) cao nhất, đồng thời có thời gian chế biến ngắn nhất (chỉ còn 18 ngày so với công thức đối chứng là 24 ngày).

Việc áp dụng chế độ tiền xử lý lạnh đông và chế độ lên men nội sinh giai đoạn đầu phù hợp sẽ ảnh hưởng tích cực đến sự phá vỡ cấu trúc tế bào, tạo điều kiện cho quá trình tiếp xúc giữa các enzym và cơ chất trong tế bào với nhau, dẫn đến các phản ứng do enzym (phản ứng thủy phân, phản ứng oxy hóa) diễn ra nhanh và hiệu quả hơn. Do vậy, trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ tiền xử lý lạnh đông và điều kiện lên men nội sinh đến chất lượng và thời gian lên men hành đen.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Củ hành tím (*Allium ascalonicum* L.) trồng tại huyện Vĩnh Châu, tỉnh Sóc Trăng được thu hoạch ở độ già 70-75 ngày (kể từ thời gian bắt đầu trồng), đóng thùng carton và vận chuyển đến Trung tâm Thực hành Thí nghiệm của Trường Đại học Vinh trong thời gian tối đa 3 ngày. Tại đây, tiến hành lựa chọn các củ hành đồng đều về màu sắc và kích thước (đường kính 20-30 mm), rửa sạch, cắt bỏ rễ rồi làm khô đến độ ẩm 75-80%.

2.2. Hóa chất và thiết bị sử dụng

2.2.1. Thiết bị và dụng cụ

+ Tủ lên men tự động CYF-32P (Hãng Chin Ying Fa, Đài Loan, Trung Quốc) gồm 32 khay, kích thước (46x72 cm)/khay. Thiết bị có chức năng điều khiển tự động 2 thông số gồm nhiệt độ trong khoảng (30-100°C) và độ ẩm không khí (30-100%).

+ Tủ lạnh âm sâu ULT340 (Anh).

+ Cân kỹ thuật và cân phân tích điện tử, máy xay Philips HR2221 (Trung Quốc)...

2.2.2. Hóa chất

Axit gallic, quercetin, AlCl_3 , NaOH, Na_2CO_3 , axit 3,5-dinitrosalicylic (DNS), ninhydrin, ethanol...

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm 1 - Xác định chế độ tiền xử lý lạnh đông phù hợp: Các mẫu nguyên liệu hành tím ($m=1$ kg) được tiền xử lý lạnh đông ở 3 mức nhiệt độ A (A_1 -10°C, A_2 -20°C, A_3 -30°C) và 3 mức thời gian B khác nhau (B_1 15 giờ, B_2 30 giờ, B_3 45 giờ), tổng cộng có 9 công thức. Các công thức lặp lại 3 lần. Bố trí thí nghiệm như ở bảng 1.

Bảng 1. Bố trí thí nghiệm 1.

A_1B_1	A_1B_2	A_1B_3
A_2B_1	A_2B_2	A_2B_3
A_3B_1	A_3B_2	A_3B_3

Sau công đoạn tiền xử lý, các mẫu hành tím được tiến hành lên men nội sinh ở 45°C trong 3 ngày. Kết thúc thời gian lên men nội sinh, các mẫu tiếp tục được xử lý nhiệt ẩm ở điều kiện nhiệt độ 70°C, độ ẩm tương đối 80% trong 15 ngày. Sản phẩm hành đen thu được đem sấy bơm nhiệt ở 53-55°C đến độ ẩm yêu cầu $45\pm 2\%$.

Trên cơ sở theo dõi sự thay đổi cấu trúc tế bào của hành ngay sau tiền xử lý (vi ảnh SEM) và chất lượng của sản phẩm hành đen (pH, sự biến đổi màu sắc, axit amin, đường khử, hàm lượng phenolic và flavonoid tổng số cùng các chỉ tiêu cảm quan), từ đó xác định được các thông số công nghệ tiền xử lý thích hợp nhất.

Thí nghiệm 2 - Xác định nhiệt độ và thời gian lên men nội sinh phù hợp: Các mẫu nguyên liệu hành tím ($m=1$ kg) sau khi tiền xử lý lạnh đông (chế độ lạnh đông được lựa chọn từ thí nghiệm 1) được bọc trong giấy bạc có đục lỗ và thực hiện quá trình lên men nội sinh. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố trong quá trình lên men nội sinh, bao gồm:

+ Thí nghiệm 2.1: Nhiệt độ 35, 40, 45, 50 và 55°C (cố định thời gian lên men nội sinh là 3 ngày).

+ Thí nghiệm 2.2: Thời gian 0, 1, 2, 3 và 4 ngày (cố định nhiệt độ lựa chọn từ thí nghiệm 2.1).

Các công thức trong mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Kết thúc thời gian lên men nội sinh, các mẫu tiếp tục được giữ ở cùng điều kiện: nhiệt độ 70°C, độ ẩm tương đối 80% trong 15 ngày. Sau thời gian xử lý nhiệt ẩm, các mẫu được sấy bơm nhiệt ở nhiệt độ 53-55°C cho đến khi sản phẩm đạt độ ẩm $45\pm 2\%$. Trên cơ sở theo dõi chất lượng của hành đen tạo ra (pH, sự biến đổi màu sắc, axit amin, đường khử, hàm lượng phenolic và flavonoid tổng số và các chỉ tiêu cảm quan), từ đó xác định được nhiệt độ, thời gian lên men nội sinh phù hợp.

2.3.2. Phương pháp phân tích

- Cấu trúc bên trong của hành được xác định bằng kính hiển vi điện từ quét SEM (JCM-6000Plus, Jeol, Nhật Bản) [10].

- Xác định pH theo TCVN 7806:2007 (ISO 1842:1991).

- Xác định sự biến đổi màu sắc hành (ΔE) qua từng giai đoạn bằng máy đo màu (Konica Minolta, Nhật Bản).

- Xác định hàm lượng đường khử theo phương pháp DNS, dựa vào phản ứng tạo màu giữa đường khử với thuốc thử 3,5-Dinitrosalicylic axit (DNS) [11].

- Hàm lượng axit amin được xác định theo phương pháp của R. McGrath (1972) [12].

- Hàm lượng phenolic tổng số (TPC) được xác định theo phương pháp Folin-Ciocalteu [13].

- Hàm lượng flavonoid tổng số (TFC) được xác định theo phương pháp tạo màu với $AlCl_3$ trong môi trường kiềm [14].

- Đánh giá chất lượng cảm quan bằng phương pháp cho điểm dựa theo TCVN 3215-79. Với 4 chỉ tiêu đánh giá gồm màu sắc, trạng thái, mùi, vị của hành đen. Các chỉ tiêu được đánh giá riêng rẽ bằng phương pháp mô tả đối với màu sắc, trạng thái và thử nếm với mùi và vị theo thang 5 điểm, điểm cao nhất là 5, điểm thấp nhất là 1. Mức độ quan trọng của từng chỉ tiêu thông qua hệ số quan trọng tương ứng: màu sắc (0,8), trạng thái (0,8), mùi (1,2) và vị (1,2). Mức xếp loại theo tổng điểm: tốt (18,2-20), khá (15,2-18,1), trung bình (11,2-15,1), kém (7,2-11,1), hỏng $\leq 7,1$.

2.3.3. Phương pháp xử lý thống kê

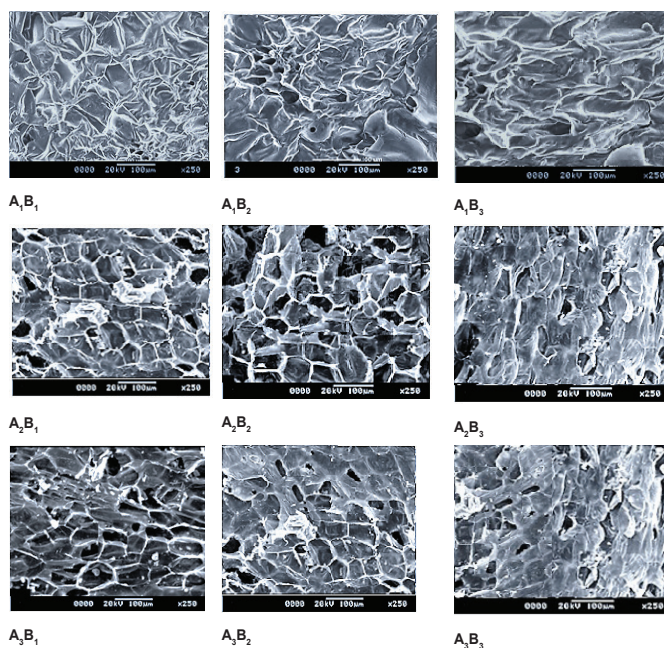
Dữ liệu được trình bày dưới dạng số trung bình của các thí nghiệm $\pm$ độ lệch chuẩn, $p < 0,05$ được xem là khác nhau có ý nghĩa thống kê. Dùng phép kiểm định LSD (kiểm định khác biệt nhỏ nhất có ý nghĩa) từ phân tích ANOVA để so sánh sự khác nhau giữa các nghiệm thức, số liệu được thu thập và xử lý bằng phần mềm SPSS.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định nhiệt độ và thời gian tiền xử lý lạnh đông nguyên liệu phù hợp

3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tiền xử lý lạnh đông đến cấu trúc bên trong của hành tím

Ảnh hưởng của các điều kiện tiền xử lý đông lạnh khác nhau lên vi cấu trúc của hành đông lạnh được kiểm tra bằng SEM, kết quả thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Ảnh SEM của hành ở các điều kiện tiền xử lý đông lạnh khác nhau.

Ảnh chụp vi mô của hành xử lý đông lạnh ở nhiệt độ -10°C ở các mức thời gian khác nhau (A_1B_1 , A_1B_2 , A_1B_3) cho thấy, hình dạng tế bào và cấu trúc tế bào không còn rõ ràng, do ở nhiệt độ này hình thành tinh thể đá lớn và phân bố không đồng đều, làm rách màng tế bào, phá vỡ cấu trúc tế bào, tạo ra các lỗ ở màng tế bào lớn dễ thoát ẩm. Ảnh chụp vi mô của hành xử lý đông lạnh ở nhiệt độ -20 và -30°C ở các mức thời gian khác nhau (A_2B_1 , A_2B_2 , A_3B_1 , A_3B_2) cho thấy, hình dạng, cấu trúc tế bào bị co lại, thành tế bào đa diện không đều với các cạnh bị biến dạng nhưng các tế bào riêng lẻ vẫn được tổ chức tốt, cho thấy ở nhiệt độ này hình thành nhiều tinh thể đá nhỏ phân bố đồng đều nhưng vẫn chưa làm phá vỡ thành tế bào hoàn toàn. Hành xử lý đông lạnh trong khoảng thời

Bảng 2. Ảnh hưởng chế độ tiền xử lý lạnh đông khác nhau đến chất lượng của hành đen.

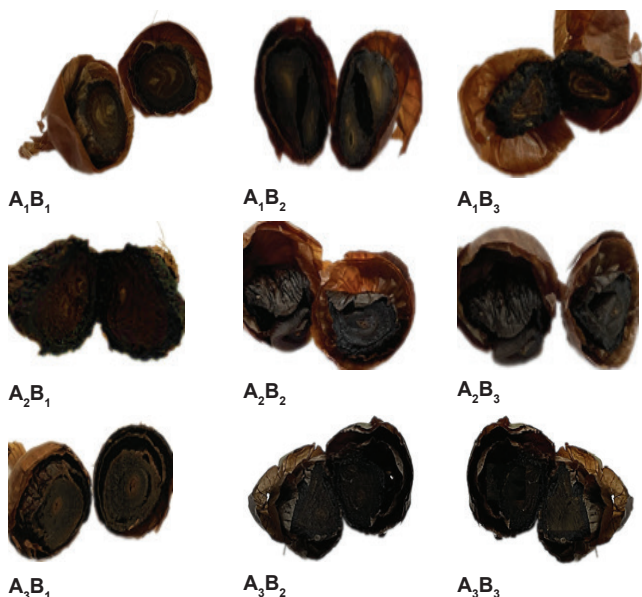
Chi tiêu	Công thức	A ₁ B ₁	A ₁ B ₂	A ₁ B ₃	A ₂ B ₁	A ₂ B ₂	A ₂ B ₃	A ₃ B ₁	A ₃ B ₂	A ₃ B ₃
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)		51,21±0,65 ^a	56,19±0,73 ^c	54,26±0,71 ^b	58,03±0,77 ^d	62,92±0,95 ^{gh}	63,31±0,98 ^h	60,53±0,67 ^c	61,55±0,83 ^f	62,14±0,89 ^e
pH		4,92±0,06 ^f	4,75±0,05 ^c	4,69±0,04 ^c	4,28±0,03 ^d	4,02±0,03 ^c	3,81±0,02 ^b	3,98±0,03 ^{bc}	3,86±0,03 ^b	3,61±0,02 ^a
Đường khử mg/gck		642,97±1,71 ^a	674,08±1,95 ^c	665,32±1,83 ^b	722,87±2,03 ^f	758,26±2,14 ^h	732,16±2,06 ^g	716,44±1,96 ^e	718,16±1,78 ^c	699,24±1,96 ^d
Axit amin (mg/gck)		5,11±0,03 ^a	6,49±0,04 ^c	6,08±0,03 ^b	7,03±0,06 ^e	8,02±0,07 ^g	7,56±0,06 ^f	7,06±0,05 ^c	6,82±0,04 ^d	6,51±0,04 ^c
TPC (mg GAE/gck)		15,82±0,10 ^a	18,74±0,13 ^c	17,26±0,11 ^b	20,33±0,13 ^{de}	22,77±0,15 ^g	21,82±0,14 ^f	20,01±0,12 ^d	21,93±0,14 ^a	20,69±0,17 ^c
TFC (mg QE/gck)		4,87±0,02 ^a	5,38±0,03 ^c	5,07±0,03 ^b	5,81±0,04 ^e	6,22±0,05 ^g	5,93±0,04 ^f	5,6±0,03 ^d	5,86±0,04 ^e	5,72±0,03 ^{de}
Đánh giá cảm quan		14,62±0,07 ^a	15,61±0,11 ^c	15,02±0,08 ^b	17,35±0,12 ^e	18,56±0,10 ^g	17,84±0,12 ^f	16,94±0,09 ^d	17,51±0,08 ^{ef}	17,01±0,07 ^d

Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình ±SD, các chữ cái khác nhau trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức p<0,05.

gian dài (45 giờ) cho thấy, nhiều khu vực, hồ bị sập với hình dạng, kích thước khác nhau (A₁B₃, A₂B₃, A₃B₃) có sự vỡ cấu trúc tăng lên đáng kể theo thời gian lạnh đông. Những thay đổi này có thể do sự hình thành các tinh thể đá riêng lẻ trong tế bào tăng lên cùng với thời gian lạnh đông. Những thay đổi về cấu trúc đối với cả rôt và củ sen đông lạnh cũng thể hiện tương tự [15, 16].

3.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tiền xử lý lạnh đông đến chất lượng của hành đen

Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tiền xử lý lạnh đông đến chất lượng hành đen được thể hiện ở bảng 2 và hình 2.



Hình 2. Sản phẩm hành đen ở các chế độ tiền xử lý lạnh đông khác nhau.

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, sự biến đổi màu sắc ở các công thức khác nhau tùy theo mức độ tổn thương cấu trúc tế bào. Cụ thể, sự biến đổi màu sắc ΔE của mẫu hành ở các công thức A₁B₁, A₁B₂, A₁B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -10°C với các mức thời gian khác nhau) thấp hơn so với các mẫu còn lại do màu đen không đồng đều từ ngoài vào trong (hình 2). Nguyên nhân là khi tiền xử lý

lạnh đông củ hành tím ở -10°C hình thành tinh thể đá lớn làm rách thành tế bào, trong quá trình xử lý nhiệt, nước tự do trong hành dễ dàng bốc hơi, làm giảm tốc độ các phản ứng thủy phân tạo các cơ chất (đường khử, axit amin) cho phản ứng tạo màu (phản ứng Maillard). Trong khi tiền xử lý lạnh đông củ hành ở -20 và -30°C, hình thành tinh thể đá kích thước nhỏ nhiều hơn, nằm rải rác trong tế bào, dẫn đến khi xử lý nhiệt ẩm hành ở các giai đoạn sau, sự tiếp xúc các cơ chất với enzym đồng đều hơn. Có thể nhận thấy, sự biến đổi màu sắc ΔE của mẫu hành ở các công thức A₂B₁, A₂B₂, A₂B₃, A₃B₁, A₃B₂, A₃B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -20 và -30°C với các mức thời gian khác nhau) diễn ra đều từ ngoài vào trong củ hành, tuy nhiên không có sự khác biệt đáng kể về sự biến đổi màu sắc giữa hai chế độ tiền xử lý lạnh đông ở -20 và -30°C (hình 2).

Giá trị pH ở các mẫu hành đen giảm so với nguyên liệu hành tím tươi (pH 6,33) và mức độ giảm ở các công thức là khác nhau. Cụ thể, giá trị pH của các mẫu hành ở nhóm công thức A₁B₁, A₁B₂, A₁B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -10°C với các mức thời gian khác nhau) giảm chậm nhất, tiếp theo nhóm A₂B₁, A₂B₂, A₂B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C với các mức thời gian khác nhau) và nhóm A₃B₁, A₃B₂, A₃B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -30°C với các mức thời gian khác nhau), trong đó sự khác biệt về giá trị pH của hành đen ở chế độ tiền xử lý lạnh đông ở -20 và -30°C là không đáng kể. Ngoài ra, có thể nhận thấy, khi tăng thời gian tiền xử lý lạnh đông (từ 15 đến 45 giờ), giá trị pH của các mẫu hành giảm nhanh hơn trong quá trình chế biến (cụ thể mức độ giảm độ pH của mẫu hành khi tiền xử lý ở -20°C với các mức thời gian khác nhau như sau: A₂B₁ giảm 32,3%, A₂B₂ giảm 35,54% và A₂B₃ giảm 39,82%). Điều này chứng tỏ tùy mức độ phá vỡ cấu trúc của tế bào dẫn đến mức độ giải phóng các axit hữu cơ và giảm giá trị pH, làm cho hành có vị thanh ngọt.

Hàm lượng đường khử trong mẫu hành đen ở nhóm công thức A₂B₁, A₂B₂, A₂B₃ cao nhất, tiếp theo là A₃B₁, A₃B₂, A₃B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -30°C với các mức thời gian khác nhau), thấp nhất là A₁B₁, A₁B₂, A₁B₃ (tiền xử lý lạnh đông ở -10°C với các mức thời gian khác nhau). Có thể thấy rằng, tiền xử lý lạnh đông ở nhiệt độ -20°C làm thay đổi cấu trúc bên trong tế bào củ hành mà không gây ra sự bốc hơi nước nhanh trong quá trình chế biến như khi tiền xử lý ở -10°C, tạo điều kiện cho các phản ứng thủy phân polysaccharide thành monosaccharide và disaccharide diễn

ra mạnh mẽ hơn, dẫn đến hàm lượng đường khử cao hơn. Tiền xử lý lạnh đông ở nhiệt độ quá thấp (-30°C) có thể dẫn đến giảm khả năng hòa tan của enzym thủy phân trong hành, khiến chúng kém hoạt động trở lại trong quá trình xử lý nhiệt, giảm hiệu suất của các phản ứng thủy phân polysaccharide [17]. Ngoài ra có thể nhận thấy, mẫu hành ở công thức A_2B_2 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C trong 30 giờ) có hàm lượng đường khử cao nhất và khác biệt với các công thức còn lại. Sau 18 ngày chế biến, mẫu hành ở A_2B_2 có hàm lượng đường khử ($758,26 \pm 2,14$ mg/gck) tăng hơn 10 lần so với hành tím tươi ban đầu ($74,32 \pm 1,01$ mg/gck).

Tương tự hàm lượng đường khử, hàm lượng axit amin ở nhóm công thức A_2B_1 , A_2B_2 , A_2B_3 cao nhất, tiếp theo là A_3B_1 , A_3B_2 , A_3B_3 và thấp nhất là A_1B_1 , A_1B_2 , A_1B_3 . Trong đó, mẫu hành ở công thức A_2B_2 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C trong 30 giờ) có hàm lượng axit amin cao nhất và khác biệt với các công thức còn lại ($p < 0,05$). Mẫu hành đen ở công thức A_2B_2 có hàm lượng axit amin tăng gấp 1,94 lần so với ban đầu.

Có thể nhận thấy, hàm lượng phenolic, flavonoid tổng số trong mẫu hành ở tất cả công thức có xu hướng tăng sau quá trình xử lý nhiệt ẩm. Trong đó, hàm lượng hàm lượng phenolic, flavonoid tổng số trong mẫu hành ở nhóm công thức A_2B_1 , A_2B_2 , A_2B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C với các mức thời gian khác nhau) tăng nhanh nhất, tiếp theo là A_3B_1 , A_3B_2 , A_3B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -30°C với các mức thời gian khác nhau), tăng chậm nhất là A_3B_1 , A_3B_2 , A_3B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -10°C với các mức thời gian khác nhau). Sau 18 ngày ủ, mẫu hành ở A_2B_2 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C trong 30 giờ) có hàm lượng phenolic, flavonoid tổng số cao nhất (TPC, TFC lần lượt là $22,77 \pm 0,15$ mg GAE/gck, $6,22 \pm 0,05$ mg QE/gck; tăng 3,16 và 3,04 lần so với ban đầu) và khác biệt đáng kể so với các công thức còn lại ($p < 0,05$).

Điểm đánh giá cảm quan của hành đen ở nhóm công thức A_2B_1 , A_2B_2 , A_2B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C với các mức thời gian khác nhau) là cao nhất, tiếp theo A_3B_1 , A_3B_2 , A_3B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -30°C với các mức thời gian khác nhau), thấp nhất là A_3B_1 , A_3B_2 , A_3B_3 (tiền xử lý lạnh đông ở -10°C với các mức thời gian khác nhau). Trong đó, điểm đánh giá cảm quan của hành đen ở A_2B_2 (tiền xử lý lạnh đông ở -20°C trong 30 giờ) cao nhất ($18,56 \pm 0,10$ điểm), khác biệt có ý nghĩa với các công thức còn lại ($p < 0,05$). Sản phẩm có màu đen đều từ ngoài vào trong, trạng thái dẻo, vị thanh ngọt hài hòa, mất hoàn toàn mùi hăng cay và có mùi thơm nhẹ đặc trưng của hành đen.

Như vậy có thể nhận thấy rằng, chế độ tiền xử lý lạnh đông nguyên liệu ở nhiệt độ -20°C trong 30 giờ cho sản phẩm hành đen có hàm lượng phenolic tổng số, flavonoid tổng số, đường khử, axit amin cao nhất, pH phù hợp cho quá trình bảo quản ($\text{pH} < 4,5$) và tạo vị thanh ngọt hài hòa, đồng thời được đánh giá cảm quan tốt nhất. Do đó, chúng tôi quyết định lựa chọn chế độ tiền xử lý lạnh đông nguyên liệu hành tím ở nhiệt độ -20°C trong 30 giờ cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Xác định nhiệt độ và thời gian lên men nội sinh phù hợp

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên men nội sinh đến chất lượng hành đen

Một số enzym trong hành, tòi tươi ảnh hưởng lớn đến chất lượng của sản phẩm hành, tòi đen. Alliinase xúc tác phản ứng chuyển đổi Alliin thành allicin và các alkyl alkane-thiosulfinate khác, góp phần loại bỏ mùi hăng cay. Sự biến tính của alliinase diễn ra ở nhiệt độ 42°C và enzym có thể bị vô hiệu hóa sau khi xử lý nhiệt trên 60°C [2]. GGTs (γ -glutamyltranspeptidases) xúc tác cho quá trình chuyển các nhóm γ -glutamyl từ γ -glutamylpeptide sang các peptide, axit amin hoặc nước [4]. Nhiệt độ tối ưu của GGT trong hành là khoảng $45-50^{\circ}\text{C}$ [3]. Ngoài ra, trong hành, tòi chứa các enzym liên quan đến quá trình chuyển hóa đường ở giai đoạn đầu quá trình xử lý nhiệt như amylase, sucrose hydrolase, hexokinase và invertase [5, 6].

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ lên men nội sinh đến chất lượng sản phẩm hành đen (pH, sự biến đổi màu sắc, axit amin, đường khử, hàm lượng phenolic và flavonoid tổng số và các chỉ tiêu cảm quan) thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên men nội sinh đến chất lượng hành đen.

Chỉ tiêu	Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)				
	35	40	45	50	55
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)	$47,51 \pm 0,85^a$	$53,72 \pm 0,98^b$	$62,98 \pm 1,08^c$	$63,75 \pm 0,83^{cd}$	$64,80 \pm 0,71^d$
pH	$5,05 \pm 0,05^d$	$4,73 \pm 0,04^e$	$4,01 \pm 0,03^b$	$3,91 \pm 0,03^{ab}$	$3,82 \pm 0,04^a$
Đường khử (mg/gck)	$675,97 \pm 2,55^a$	$707,87 \pm 2,24^b$	$757,08 \pm 2,05^c$	$736,32 \pm 2,58^d$	$728,17 \pm 2,23^c$
Axit amin (mg/gck)	$5,9 \pm 0,05^a$	$6,92 \pm 0,06^b$	$8,29 \pm 0,07^c$	$7,94 \pm 0,06^d$	$7,54 \pm 0,05^c$
TPC (mg GAE/gck)	$15,53 \pm 0,05^a$	$18,46 \pm 0,08^b$	$22,74 \pm 0,11^c$	$21,02 \pm 0,09^d$	$19,11 \pm 0,07^c$
TFC (mg QE/gck)	$4,61 \pm 0,03^a$	$5,57 \pm 0,05^b$	$6,21 \pm 0,09^c$	$6,06 \pm 0,04^d$	$5,80 \pm 0,02^c$
Đánh giá cảm quan	$14,72 \pm 0,08^a$	$15,59 \pm 0,11^b$	$18,58 \pm 0,12^c$	$17,78 \pm 0,15^d$	$16,8 \pm 0,13^c$

Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ SD, các chữ cái khác nhau trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức $p < 0,05$.

Nhiệt độ lên men nội sinh ảnh hưởng lớn đến hoạt tính của enzym, các thành phần hoá học và chất lượng cảm quan của sản phẩm. Trong khoảng nhiệt độ $35-45^{\circ}\text{C}$, sự biến đổi màu sắc (ΔE), đường khử, axit amin, TPC, TFC, chất lượng cảm quan trong sản phẩm hành đen có xu hướng tăng, trong khi độ pH giảm dần. Sản phẩm hành đen tạo thành khi được lên men giai đoạn 1 ở 45°C có hàm lượng đường khử, axit amin, TPC, TFC, chất lượng cảm quan cao nhất, cho thấy đây là nhiệt độ phù hợp cho hệ enzym thủy phân trong hành hoạt động [18]. Đồng thời tại nhiệt độ này, hành đen có độ pH ($4,01 \pm 0,03$) phù hợp, vừa tạo vị thanh ngọt đặc trưng cho hành đen, vừa thuận lợi cho quá trình bảo quản sau này của sản phẩm. Khi tăng nhiệt độ lên $50-55^{\circ}\text{C}$, hàm lượng đường khử, axit amin, TPC, TFC, độ pH, chất lượng cảm quan trong sản phẩm hành đen có xu hướng giảm nhẹ. Từ các nhận xét trên, có thể thấy 45°C là nhiệt độ lên men nội sinh phù hợp trước quá trình lên men nhiệt ẩm.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian lên men nội sinh đến chất lượng hành đen

Thực hiện quá trình lên men nội sinh với điều kiện thời gian khác nhau (0, 1, 2, 3 và 4 ngày) tại nhiệt độ 45°C (được lựa chọn từ thí nghiệm 2.1). Tiến hành theo dõi ảnh hưởng của thời gian lên men nội sinh đến chất lượng của sản phẩm hành đen. Kết quả thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian lên men nội sinh đến chất lượng hành đen.

Chỉ tiêu	Thời gian	0 ngày	1 ngày	2 ngày	3 ngày	4 ngày
Sự biến đổi màu sắc (ΔE)		39,79 $\pm$ 1,14 ^a	52,51 $\pm$ 1,08 ^b	61,11 $\pm$ 1,02 ^c	63,01 $\pm$ 0,83 ^{cd}	64,80 $\pm$ 1,01 ^d
pH		4,98 $\pm$ 0,05 ^d	4,53 $\pm$ 0,03 ^c	4,12 $\pm$ 0,06 ^b	4,01 $\pm$ 0,04 ^{ab}	3,95 $\pm$ 0,03 ^a
Đường khử (mg/gck)		425,97 $\pm$ 3,55 ^a	618,32 $\pm$ 2,58 ^b	754,2 $\pm$ 2,25 ^c	756,82 $\pm$ 2,03 ^c	759,37 $\pm$ 3,23 ^c
Axit amin (mg/gck)		3,45 $\pm$ 0,03 ^a	6,38 $\pm$ 0,04 ^b	8,21 $\pm$ 0,08 ^c	8,29 $\pm$ 0,06 ^c	8,33 $\pm$ 0,05 ^c
TPC (mg GAE/gck)		14,67 $\pm$ 0,17 ^a	18,35 $\pm$ 0,23 ^b	23,73 $\pm$ 0,26 ^d	22,77 $\pm$ 0,12 ^{cd}	21,63 $\pm$ 0,21 ^c
TFC (mg QE/gck)		4,19 $\pm$ 0,04 ^a	5,29 $\pm$ 0,06 ^b	6,55 $\pm$ 0,09 ^c	6,21 $\pm$ 0,05 ^d	5,72 $\pm$ 0,03 ^c
Đánh giá cảm quan		13,45 $\pm$ 0,05 ^a	15,17 $\pm$ 0,06 ^b	18,86 $\pm$ 0,08 ^d	18,57 $\pm$ 0,07 ^d	16,84 $\pm$ 0,08 ^c

Kết quả phân tích được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ SD, các chữ cái khác nhau trong một cột thể hiện ý nghĩa của dữ liệu ở mức $p < 0,05$.

Có thể nhận thấy, mẫu hành đen có tiến hành giai đoạn lên men nội sinh (giai đoạn 1) trong 1, 2, 3 và 4 ngày đều có sự biến đổi màu sắc (ΔE), đường khử, axit amin, TPC, TFC, chất lượng cảm quan cao hơn so với mẫu hành đen không qua giai đoạn lên men nội sinh (công thức 0 ngày). Khi tăng thời gian lên men 0-2 ngày, sự biến đổi màu sắc (ΔE), đường khử, axit amin, TPC, TFC, chất lượng cảm quan trong sản phẩm hành đen có xu hướng tăng nhanh, trong khi độ pH giảm dần. Tuy nhiên khi kéo dài thời gian lên men nội sinh lên 4 ngày, sự biến đổi màu sắc (ΔE), hàm lượng đường khử và axit amin có sự tăng nhẹ nhưng không đáng kể, trong khi hàm lượng TPC, TFC, chất lượng cảm quan có xu hướng giảm nhẹ. Nguyên nhân do khi kéo dài thời gian lên men nội sinh, kết hợp thời gian xử lý nhiệt ẩm về sau làm suy thoái các thành phần TPC, TFC. Do vậy, lựa chọn thời gian lên men nội sinh là 2 ngày, cho sản phẩm hành đen có hàm lượng TPC, TFC, chất lượng cảm quan cao nhất và hàm lượng đường khử, axit amin, độ pH phù hợp.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã xác định được chế độ tiền xử lý lạnh đông và điều kiện lên men nội sinh phù hợp trước khi xử lý nhiệt ẩm. Cụ thể: Chế độ tiền xử lý lạnh đông nhiệt độ -20°C trong 30 giờ và chế độ lên men nội sinh ở nhiệt độ 45°C trong 2 ngày đã làm thay đổi cấu trúc bên trong của nguyên liệu hành tím ở mức phù hợp, tạo điều kiện cho các phản ứng nội sinh giữa các hợp chất dưới sự xúc tác của hệ enzym nằm trong tế bào, rút ngắn thời gian chế biến, cho sản phẩm hành đen đạt chất lượng tốt tương ứng tổng thời gian lên men 17 ngày so với đối chứng là 24 ngày.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.M.M. Rojas, A.M. Ortega, J.L. Ordóñez, et al. (2018), "Development and validation of UHPLC-HRMS methodology for the determination of flavonoids, amino acids and organosulfur compounds in black onion, a novel derived product from fresh shallot onions (*Allium cepa* var. *aggregatum*)", *LWT - Food Science and Technology*, **97**, pp.376-383, DOI: 10.1016/j.lwt.2018.07.032.
- [2] S. Kim, S. Lee, D. Shin, et al. (2016), "Change in organosulfur compounds in onion (*Allium cepa* L.) during heat treatment", *Food Sci. Biotechnol.*, **25**(1), pp.115-119, DOI: 10.1007/s10068-016-0017-7.
- [3] Y. Sun, J. Hu, W. Wang, et al. (2019), "Characterisation of gamma-glutamyltranspeptidases from dormant garlic and onion bulbs", *Food Sci. Nutr.*, **7**(2), pp.499-505, DOI: 10.1002/fsn3.820.
- [4] N. Yoshimoto, A. Yabe, Y. Sugino, et al. (2014), "Garlic gamma-glutamyl transpeptidases that catalyze deglutamylation of biosynthetic intermediate of alliin", *Front. Plant Sci.*, **5**, DOI: 10.3389/fpls.2014.00758.
- [5] A. Sadegh (2011), "Garlic physiological characteristics from harvest to sprouting in response to low temperature", *Journal of Stored Products and Postharvest Research*, **2**(15), pp.285-291, DOI: 10.5897/JSPPR11.023.
- [6] P.G. Bhat, T.N. Pattabiraman (1979), "Solubilisation & purification of a particular hexokinase from garlic (*Allium sativum*) bulbs", *Indian J. Biochem. Biophys.*, **16**(5), pp.284-287, DOI: 10.1007/978-1-4899-1810-9_11.
- [7] L.M. Casas, M.L. Yusty, J.L. Hernandez (2017), "Changes in the aromatic profile, sugars, and bioactive compounds when purple garlic is transformed into black garlic", *J. Agric. Food Chem.*, **65**(49), pp.10804-10811, DOI: 10.1021/acs.jafc.7b04423.
- [8] E. Sato, M. Kohno, H. Hamano, et al. (2006), "Increased anti-oxidative potency of garlic by spontaneous short-term fermentation", *Plant Foods Hum. Nutr.*, **61**(4), pp.157-160, DOI: 10.1007/s11130-006-0017-5.
- [9] T.P. Chi, L.T. Tam, N.T. Thanh, et al. (2023), "Effect of different pretreatments on black shallot quality", *Vietnam Journal of Agriculture and Rural Development*, **1**(6), pp.224-232.
- [10] Y.T. Chen, C.H. Lee, Y.A. Chen, et al. (2020), "Preparation of S-allyl cysteine-enriched garlic by two-step processing", *LWT - Food Science and Technology*, **124**, DOI: 10.1016/j.lwt.2020.109130.
- [11] G.L. Miller (1959), "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar", *Analytical Chemistry*, **31**(3), pp.426-428, DOI: 10.1021/ac60147a030.
- [12] R. McGrath (1972), "Protein measurement by ninhydrin determination of amino acids released by alkaline hydrolysis", *Anal. Biochem.*, **49**(1), pp.95-102.
- [13] V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M.L. Raventos (1999), "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent", *Meth. Enzymol.*, **299**, pp.152-178.
- [14] C.C. Chang, M.H. Yang, H.M. Wen, et al. (2020), "Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods", *Journal of Food and Drug Analysis*, **10**(3), DOI: 10.38212/2224-6614.2748.
- [15] L. Neri, I.H. Hernando, I.P. Munuera, et al. (2011), "Effect of blanching in water and sugar solutions on texture and microstructure of sliced carrots", *J. Food Sci.*, **76**(1), pp.E23-E30, DOI: 10.1111/j.1750-3841.2010.01906.x.
- [16] J. Tu, M. Zhang, B. Xu, et al. (2015), "Effect of physicochemical properties on freezing suitability of lotus (*Nelumbo nucifera*) root", *International Journal of Refrigeration*, **50**, pp.1-9, DOI: 10.1016/j.jrefrig.2014.10.006.
- [17] S.Y. Kim, H.S. Kim, J.S. Kim, et al. (2016), "Changes in quality of welsh onion (*Allium fistulosum* L.) during the freezing storage period under different freezing conditions", *Korean Journal of Food & Cookery Science*, **32**(6), pp.665-676.
- [18] Y. Kodera, M. Kurita, M. Nakamoto, et al. (2020), "Chemistry of aged garlic: Diversity of constituents in aged garlic extract and their production mechanisms via the combination of chemical and enzymatic reactions", *Exp. Ther. Med.*, **19**(2), pp.1574-1584.

Đánh giá hiệu quả của collagen đường uống trong điều trị thoái hoá khớp gối: Một phân tích gộp

Cao Kim Xoa^{1*}, Lê Bảo Trà Giang¹, Nguyễn Ngọc Hiếu², Nguyễn Hoàng Bảo Hân³, Trương Thị Ngọc Diễm⁴, Tăng Hà Nam Anh⁵

¹Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh, 41 Đinh Tiên Hoàng, phường Bến Nghé, quận 1, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Bệnh viện Quân y 7A, 466 Nguyễn Trãi, phường 8, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Nguyễn Tất Thành, 300A Nguyễn Tất Thành, phường 13, quận 4, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁴Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bảo, phường 4, quận Gò Vấp, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁵Bệnh viện Hoàn Mỹ Sài Gòn, 60-60A Phan Xích Long, phường 1, quận Phú Nhuận, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/7/2024; ngày chuyển phản biện 10/7/2024; ngày nhận phản biện 31/7/2024; ngày chấp nhận đăng 5/8/2024

Tóm tắt:

Thoái hoá khớp gối (THKG) là một trong những bệnh cơ xương khớp phổ biến nhất hiện nay. Tuy nhiên, tính hiệu quả của việc bổ sung collagen trong điều trị THKG vẫn còn là vấn đề gây tranh cãi. Phân tích gộp này nhằm xem xét hiệu quả của các chế phẩm collagen đối với các triệu chứng THKG. Phương pháp: Phân tích gộp được thực hiện trên 3 cơ sở dữ liệu: PubMed, Embase và Cochrane. Các thử nghiệm ngẫu nhiên có đối chứng (RCT) được lựa chọn để phân tích về lợi ích của collagen đường uống, sử dụng thang điểm đau VAS (Visual analog scale) và WOMAC (Western Ontario and McMaster Universities Osteoarthritis Index) đã được trích xuất và đánh giá chất lượng y văn. Kết quả có 13 nghiên cứu với tổng cộng 1708 người bệnh, bao gồm 934 người bệnh trong nhóm can thiệp và 774 người bệnh trong nhóm giả dược. Collagen đường uống làm giảm đáng kể WOMAC (MD=-3,11; khoảng tin cậy 95%: -8,06-1,84; $p<0,01$), trên thang điểm VAS (MD=-0,44; khoảng tin cậy 95%: -3,23-2,34; $p<0,01$). Kết luận: Sử dụng collagen đường uống mang lại hiệu quả tốt cho người bệnh THKG, giúp cải thiện 2 chỉ số WOMAC và VAS trên lâm sàng. Cần mở rộng nghiên cứu đánh giá hiệu quả và chi phí điều trị của liệu pháp collagen cho người bệnh khi sử dụng lâu dài.

Từ khóa: collagen đường uống, phân tích gộp, thoái hoá khớp gối, visual analog scale, Western Ontario and McMaster Universities Osteoarthritis Index.

Chỉ số phân loại: 3.2, 3.4

Evaluating the efficacy of oral collagen in the treatment of knee osteoarthritis: A meta-analysis

Kim Xoa Cao^{1*}, Bao Tra Giang Le¹, Ngoc Hieu Nguyen², Hoang Bao Han Nguyen³, Thi Ngoc Diem Truong⁴, Ha Nam Anh Tang⁵

¹University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City, 41 Dinh Tien Hoang Street, Ben Nghe Ward, District 1, Ho Chi Minh City, Vietnam

²7A Military Hospital, 466 Nguyen Trai Street, Ward 8, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Nguyen Tat Thanh University, 300A Nguyen Tat Thanh Street, Ward 13, District 4, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao Street, Ward 4, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁵Hoan My Sai Gon General Hospital, 60-60A Phan Xich Long Street, Ward 1, Phu Nhuan District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 8 July 2024; revised 31 July 2024; accepted 5 August 2024

Abstract:

Knee osteoarthritis (KOA) is one of the most common musculoskeletal diseases today. However, the effectiveness of collagen supplementation in the treatment of KOA remains controversial. This meta-analysis aims to examine the efficacy of collagen preparations on KOA symptoms. Method: The meta-analysis was conducted on 3 databases: PubMed, Embase, and Cochrane. Randomised controlled trials (RCTs) were selected for analysis regarding the benefits of oral collagen supplementation, using the Visual analog scale (VAS) and the Western Ontario and McMaster Universities Osteoarthritis Index (WOMAC). Medical quality was extracted and evaluated. Results: There were 13 studies with a total of 1708 patients, including 934 patients in the intervention group and 774 patients in the placebo group. Oral collagen significantly reduced WOMAC (MD=-3.11; 95% CI: -8.06-1.84; $p<0.01$), and VAS scores (MD=-0.44; 95% CI: -3.23-2.34; $p<0.01$). Conclusions: Oral collagen supplementation is effective for KOA patients, helping to improve both WOMAC and VAS scores clinically. Further research is needed to evaluate the long-term effectiveness and cost of collagen therapy for patients.

Keywords: knee osteoarthritis, meta-analysis, oral collagen, visual analog scale, Western Ontario and McMaster Universities Osteoarthritis Index.

Classification numbers: 3.2, 3.4

*Tác giả liên hệ: Email: ckxoa.ncs.dlds23@ump.edu.vn

1. Đặt vấn đề

THKG là một trong những bệnh lý phổ biến nhất và đang ngày càng trở thành một vấn đề sức khỏe đáng lo ngại trong cộng đồng. Đây là bệnh lý thoái hóa tiến triển mãn tính, gây ra sự mất cân bằng giữa việc tổng hợp và phá hủy sụn cũng như xương dưới sụn. Quá trình có thể bắt nguồn từ nhiều yếu tố khác nhau như di truyền, sự phát triển, rối loạn chuyển hóa hoặc chấn thương; cuối cùng dẫn đến những biến đổi về hình thái, sinh hóa, phân tử, cơ sinh học của tế bào sụn và chất nền của sụn; hậu quả là sụn bị nhuyễn hóa hoặc nứt loét, mất sụn khớp, xơ hóa xương dưới sụn, hình thành gai xương và hốc xương dưới sụn. THKG không chỉ gây tổn thương màng hoạt dịch và toàn bộ khớp mà còn ảnh hưởng đến nhiều cơ quan khác trong cơ thể, có tính chất hệ thống; các biểu hiện này bao gồm: thiếu máu, loãng xương, rối loạn mỡ máu, tăng nguy cơ cá bệnh tim mạch, đột quỵ và nhiều bệnh lý khác. Bệnh phổ biến ở nhóm trung niên và người cao tuổi, với tỷ lệ mắc bệnh ở phụ nữ (26%) cao hơn so với nam giới (12%) [1].

Điều trị THKG chủ yếu tập trung vào vấn đề làm giảm triệu chứng, hạn chế suy giảm chức năng và duy trì chất lượng cuộc sống cho người bệnh. Các phương pháp điều trị đa dạng, từ điều trị nội khoa, tiêm nội khớp đến phẫu thuật thay khớp gối. Bên cạnh đó, mặc dù còn nhiều tranh cãi, việc sử dụng thực phẩm dinh dưỡng và thực phẩm bổ sung trong điều trị cũng được cho là có thể đem lại lợi ích cho người bệnh, trong đó bao gồm vấn đề bổ sung collagen đường uống.

Collagen là một loại protein chính của mô liên kết chiếm tới 25-30% tổng lượng protein trong cơ thể người. Collagen cực kỳ quan trọng, liên quan mật thiết đến tình trạng khỏe mạnh, đàn hồi của da, tóc, móng, xương khớp và các mô khác. Có đến gần 30 type được xác định trong các công bố khoa học, trong đó trong cơ thể người chứa collagen type I, II, III và IV, mỗi type có chức năng riêng biệt cho từng bộ phận cơ quan. Trước đây, collagen chủ yếu được biết đến và sử dụng trong việc sử dụng mỹ phẩm làm đẹp da. Còn ngày nay, nó còn được đưa vào trong nghiên cứu và ứng dụng hỗ trợ điều trị trong bệnh xương khớp. Đặc biệt, collagen type II có nhiều trong sụn xương, là thành phần chính cấu tạo nên sụn, giúp duy trì chất nhờn cho sụn khớp luôn được bôi trơn, tạo điều kiện thuận lợi cho vận động và di chuyển hằng ngày ở bệnh nhân thoái hóa khớp [2].

Trong các nghiên cứu lâm sàng, thang đo VAS và WOMAC thường được sử dụng để đo lường mức độ đau và khả năng hoạt động của bệnh nhân THKG. Đây là những công cụ hiệu quả, có độ tin cậy cao và dễ thực hiện.

Những năm qua, đã có nhiều nghiên cứu thực hiện trên người bệnh cho kết quả ủng hộ liệu pháp bổ sung collagen đường uống cho bệnh nhân THKG. Năm 2017, T. Woo và cs (2017) [3] đã thực hiện khảo sát hiệu quả của collagen đường uống trên bệnh nhân THKG và viêm khớp dạng thấp. Kết quả cho thấy, liệu pháp này hiệu quả và an toàn với bệnh nhân viêm khớp dạng thấp, tuy nhiên tính hiệu quả ở người bệnh THKG còn gây tranh cãi. Một nghiên cứu khác được thực hiện bởi D.C. Crowley và cs (2009) [4] theo hướng bổ sung collagen type II cho nhóm can thiệp cho thấy, sau 90 ngày việc bổ sung collagen type II có hiệu quả đáng kể trong các hoạt động hằng ngày qua đó cải thiện chất lượng cuộc sống của người bệnh, dựa trên các thang đo WOMAC, VAS và LEQUESNE [5]. Nghiên cứu của J.P. Lugo và cs (2016) [6] cũng chỉ ra rằng, việc sử dụng collagen type II giúp cải thiện đáng kể các triệu chứng ở người bệnh THKG so với nhóm dùng giả dược. Cụ thể, nhóm dùng collagen đã giảm đáng kể trên thang đo WOMAC về chỉ số đau, độ cứng khớp và chức năng thể chất.

Để giải quyết các mâu thuẫn giữa các nghiên cứu lâm sàng ngẫu nhiên có đối chứng (RCT) đã được công bố, việc trích xuất và đánh giá chất lượng y văn của các nghiên cứu RCT, cũng như thực hiện một nghiên cứu phân tích gộp có hệ thống là cần thiết và có ý nghĩa với thực hành lâm sàng hiện nay.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Chiến lược tìm kiếm

Các thông tin về việc đánh giá hiệu quả của collagen đối với THKG tổng hợp từ các nghiên cứu ngẫu nhiên có đối chứng được tìm thấy từ 3 nguồn cơ sở dữ liệu PubMed, Embase và Cochrane. Dữ liệu từ ngày 1/1/1965 đến 15/6/2024 được chọn để sàng lọc theo hướng dẫn của PRISMA 2020. Các công cụ trên các cơ sở dữ liệu này, kết hợp với các thuật toán “AND”, “OR”, “NOT” đã được sử dụng để tìm kiếm và sàng lọc các nghiên cứu. Hai nhóm tác giả sẽ lọc dữ liệu độc lập, song song các RCT từ 3 nguồn PubMed, Cochrane và Embase dựa trên các tiêu chí lựa chọn và loại trừ để lựa chọn ra các nghiên cứu đủ điều kiện làm phân tích gộp. Các mâu thuẫn sẽ được giải quyết thông qua thảo luận, thống nhất và đồng thuận với ý kiến của tác giả thứ ba.

Các thuật ngữ tìm kiếm chính bao gồm: “collagen”, “osteoarthritis knee”, “osteoarthritis”, “arthritis” và “randomised controlled trial”.

2.2. Tiêu chí lựa chọn và tiêu chí loại trừ

Tiêu chí lựa chọn: Người bệnh trên 35 tuổi và được chẩn đoán mắc THKG; nhóm được can thiệp collagen đường uống so với nhóm giả dược; đánh giá hiệu quả sử dụng thang đo VAS hoặc/và WOMAC.

Tiêu chí loại trừ: Các nghiên cứu không phải RCT và trên động vật; bệnh nhân theo dõi dưới 2 tháng, cỡ mẫu nhỏ ($n < 15$) và các bài báo không được xuất bản bằng tiếng Anh.

2.3. Đánh giá chất lượng y văn

Chất lượng của các nghiên cứu RCT được đánh giá bằng công cụ Cochrane Risk of Bias. Công cụ này bao gồm 7 chỉ số: (1) phân phối ngẫu nhiên, (2) che giấu phân phối, (3) làm mù, (4) đánh giá kết quả mù, (5) dữ liệu kết quả không đầy đủ, (6) báo cáo chọn lọc và (7) các thành kiến khác không rõ ràng trong sáu dấu hiệu trước đó. Các thử nghiệm được đánh giá cao, thấp hoặc chưa chắc chắn trong mỗi chỉ tiêu trên.

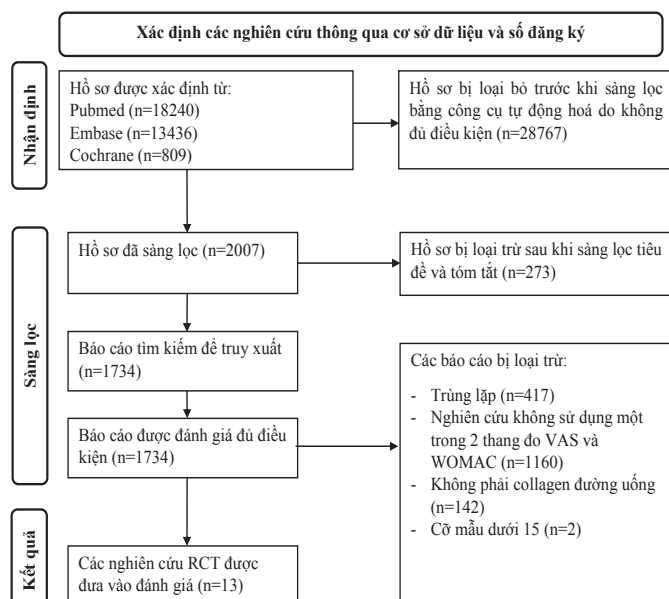
2.4. Phân tích thống kê

Các thử nghiệm được tổng hợp cùng có phương pháp thiết kế song song và mô hình được chọn là Random Effect (RE) với khoảng tin cậy 95%. Kết quả của nghiên cứu là các biến liên tục được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn. Cơ sở dữ liệu được xử lý bằng phần mềm Review Manager phiên bản 5.4.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Lựa chọn và xác định nghiên cứu

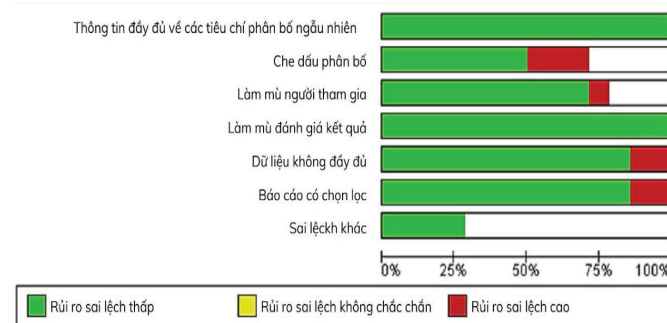
Nhóm nghiên cứu đã truy xuất tổng cộng 32485 bài báo liên quan từ 3 cơ sở dữ liệu PubMed, Embase và Cochrane, trong đó 28767 bài bị loại khỏi hệ thống sàng lọc tự động; sau khi xem xét tiêu đề và tóm tắt, 273 bài báo tiếp tục bị loại vì không sử dụng collagen. Tiếp theo, 1734 nghiên cứu được tiến hành đánh giá chi tiết toàn bộ báo cáo và 1721 bài đã bị loại trừ. Tổng cộng có 13 nghiên cứu đáp ứng các tiêu chí lựa chọn cho phân tích gộp (hình 1).



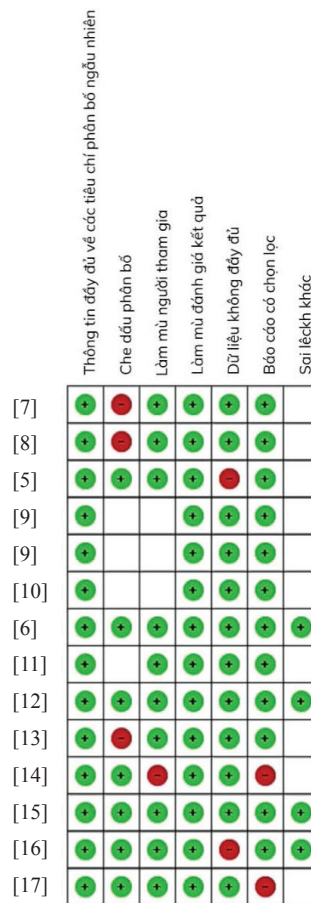
Hình 1. Sơ đồ quy trình lựa chọn bài báo trong phân tích gộp.

3.2. Đánh giá chất lượng các nghiên cứu

Nguy cơ thiên vị của 14 nghiên cứu được trích xuất từ 13 RCT được đánh giá thông qua công cụ Cochrane Risk of Bias gồm các tiêu chí: (1) thông tin đầy đủ về các tiêu chí phân bố ngẫu nhiên, (2) che giấu phân bố, (3) làm mù người tham gia, (4) làm mù đánh giá kết quả, (5) dữ liệu không đầy đủ, (6) báo cáo có chọn lọc, (7) sai lệch khác (hình 2 và 3). Các dấu chấm tròn màu xanh (+) biểu thị rủi ro sai lệch thấp, các dấu chấm tròn màu đỏ (-) biểu thị rủi ro sai lệch cao và các ô trống biểu thị rủi ro không chắc chắn hoặc không được đánh giá cho nghiên cứu đó.



Hình 2. Rủi ro của biểu đồ thiên vị.



Hình 3. Tổng quan về rủi ro sai lệch.

Các tiêu chí về phân nhóm ngẫu nhiên và dữ liệu kết quả không đầy đủ đạt chất lượng rủi ro thấp 100% và không có biến cố tử vong. Phần lớn các báo cáo đều đề cập đến cách thức phân nhóm và hiệu quả làm mù. Nhìn chung, trong số các nghiên cứu được lựa chọn có 10 nghiên cứu đạt chất lượng cao, 2 nghiên cứu đạt chất lượng khá, 1 nghiên cứu đạt chất lượng trung bình.

3.3. Đặc điểm nghiên cứu

Nhân khẩu học của 13 RCT trong phân tích gộp đã được tóm tắt ở bảng 1 và 2. Trong đó, có 5 bài nghiên cứu đánh giá cả chỉ số WOMAC và VAS, 5 bài đánh giá chỉ số VAS và 4 bài chỉ đánh giá bằng chỉ số WOMAC. Độ tuổi trung bình của các đối tượng dao động từ 47 đến 60, chỉ số BMI dao động từ 24 đến 41, chủ yếu là nữ giới. Điều này phù hợp với yếu tố nguy cơ của bệnh THKG. Số lượng người tham gia trong nhóm đối chứng dao động từ 11 đến 158 và thời gian theo dõi dao động từ 8 đến 48 tuần. Collagen được sử dụng với nhiều công thức khác nhau, chủ yếu có nguồn gốc từ thịt gà, thịt lợn và bò với liều từ 0,1 đến 10.000 mg/ngày. Nhóm đối chứng được sử dụng giả dược. Nhìn chung, bổ sung collagen đường uống đã chứng minh lợi ích trong nghiên cứu tiền lâm sàng và lâm sàng cho viêm xương khớp, cũng như là một cách tiếp cận an toàn và dễ chấp nhận hơn. Collagen đường uống được chứng minh là hữu ích đáng kể ở những bệnh nhân bị viêm khớp dạng thấp khi so sánh với giả dược [3, 17].

Bảng 1. Thông tin nhân khẩu học từ các nghiên cứu thử nghiệm ngẫu nhiên có đối chứng đã được đánh giá.

Thứ tự	Nguồn tham khảo	Năm xuất bản	Tuổi (năm)		Giới tính (nữ)		Chỉ số BMI	
			C	P	C	P	C	P
1	[8]	1999	56,2±12,4	56,2±12,7	70	80	ND	ND
2	[9]	2000	56,3±13,9	55,3±11,9	24	29	ND	ND
3	[10]	2000	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	[5]	2001	57,4±13	49,5±17	12	13	ND	ND
5	[11]	2008	47,85±10,15	47,37±10,75	85	89	ND	ND
6	[12]	2009	58,7±10,4	59,1±11,6	103	89	27,1±4,1	28,3±4,6
7	[7]	2009	47,11±10,55	47,06±11,14	241	128	ND	ND
8	[13]	2011	58,9±8,0	60,3±8,5	9	9	30,1±4,6	31,2±7,0
9	[14]	2012	54,3±8,7	54,5±9,8	23	18	ND	ND
10	[15]	2015	ND	ND	17	10	26,1±3,8	23,1±1,9
11	[6]	2016	53,5±7,9	53,1±7,8	30	30	25,2±0,4	24,7±3,0
12	[16]	2021	52,1±6,6	53,5±5,8	30	26	24,4±3,4	25,3±3,3
13	[17]	2022	50,94±7,13	48,71±7,31	ND	ND	25,11±2,66	

ND: không có dữ liệu; C: collagen; P: giả dược; BMI: chỉ số khối cơ thể.

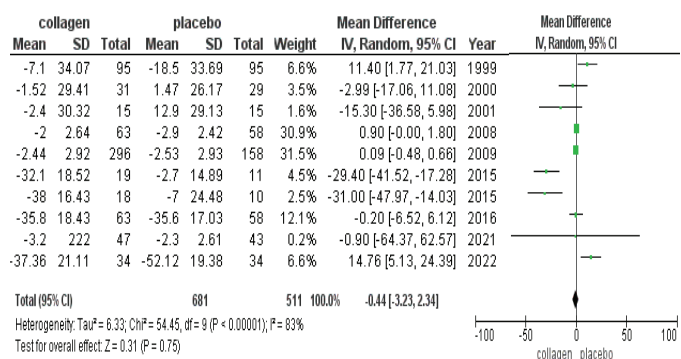
Bảng 2. Đặc điểm chi tiết của các thử nghiệm sau can thiệp.

Thứ tự	Nguồn tham khảo	Nguồn collagen	Thời gian (tuần)	Cỡ mẫu		Tổng WOMAC		Tổng VAS	
				C	P	C	P	C	P
1	[8]	Lợn/bò	24	95	95	ND		51,1 ± 24,8	39,1 ± 26,5
2	[9]	Lợn/bò	24	31	29	ND		54,6 ± 20,7	60,4 ± 18,3
3	[10]	Lợn/bò	32	47	47	62,4±9	57,2±8	ND	ND
4	[5]	Lợn/bò	24	15	15	ND	ND	64,7±23,4	69,6±25,1
5	[11]	Gà	24	105	106	ND	ND	3,4 ± 2,2	2,6±1,9
6	[12]	Gà	24	126	124	2,8±2,8	3,3±3,3	ND	ND
7	[7]	Gà	24	296	158	ND	ND	3,6±2,6	3,38±2,4
8	[13]	Lợn/bò	48	15	15	20,3±10,5	29,2±13,8	ND	ND
9	[14]	Gà	10	40	40	6,13±2,6	7,5±3,4	ND	ND
10	[15]	Lợn/bò	13	19	11	31,1±9,8	45,5±9,4	31,1±15,2	57,3±13,5
11	[15]	Lợn/bò	13	18	10	25,8±11,3	47,3±19,4	51,1±9,4	52,7±12,7
12	[6]	Gà	24	63	58	24,0±1,23	17,0±1,25	22,6±18,4	22,6±17,0
13	[16]	Gà	8	47	43	3,4±3,3	4,1±4,1	2,2±1,8	2,2±1,8
14	[17]	Lợn/bò	12	34	34	-5,69±3,66	-2,71±3,95	17,7±13,8	4,5±13,7

ND: không có dữ liệu; C: collagen; P: giả dược; VAS: Visual Analog Scale; WOMAC: Western Ontario and McMaster Universities Osteoarthritis Index.

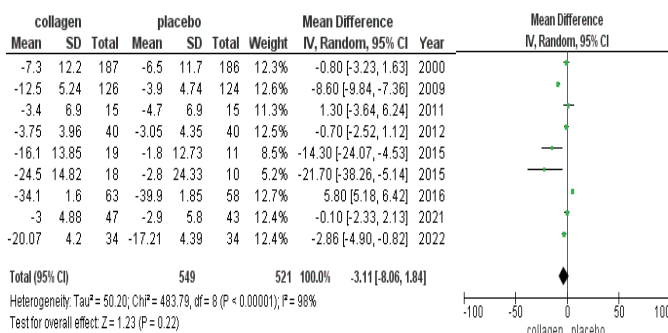
3.4. Kết quả phân tích

Kết quả chính của nghiên cứu này bao gồm những thay đổi trong thang đo VAS và WOMAC. Trong 13 nghiên cứu với tổng cộng 1708 bệnh nhân, bao gồm 934 người trong nhóm can thiệp và 774 người trong nhóm giả dược. Phân tích trên thang đo VAS, có 10 nghiên cứu với 1192 bệnh nhân, trong đó có 681 người thuộc nhóm can thiệp và 511 người thuộc nhóm giả dược. Kết quả cho thấy, nhóm sử dụng collagen có hiệu quả hơn nhóm sử dụng giả dược là MD=-0,44; khoảng tin cậy 95%: -3,23-2,34 với sự không đồng nhất giữa các nghiên cứu ($I^2=83\%$, $p<0,01$) (hình 4).



Hình 4. Biểu đồ forest cho thấy tác động của việc bổ sung collagen đến cải thiện thang đo VAS ở người thoái hóa khớp gối.

Phân tích trên thang đo WOMAC, có 9 nghiên cứu được công bố với 1070 người bệnh, bao gồm 549 người nhóm can thiệp và 511 người nhóm giả dược. Phân tích gộp cho thấy bổ sung collagen cải thiện thang đo WOMAC so với nhóm đối chứng là MD=-3,11; khoảng tin cậy 95%: -8,06-1,84, không đồng nhất giữa các nghiên cứu là ($I^2=98\%$, $p<0,01$). Ba nghiên cứu của J.P. Lugo và cs (2016) [6], L.L. Zhang và cs (2008) [11] và P.B. Ruiz và cs (2009) [12] đã chứng minh rằng, bổ sung collagen cải thiện thang đo WOMAC. Nghiên cứu của J.P. Lugo và cs (2016) [6] sử dụng collagen có nguồn gốc từ gà, nghiên cứu của S. Kumar và cs (2015) [15] và P.B. Ruiz và cs (2009) [12] đều sử dụng lợn hoặc bò cho nhóm can thiệp (hình 5).



Hình 5. Biểu đồ forest cho thấy tác động của việc bổ sung collagen đến việc cải thiện thang đo WOMAC ở người thoái hóa khớp gối.

Nhìn chung, kết quả phân tích gộp cho thấy collagen đường uống có hiệu quả trong việc cải thiện thang đo WOMAC và thang đo VAS, một sự thay đổi có ý nghĩa thống kê ($p<0,01$).

3.5. Bàn luận

Nghiên cứu sử dụng phương pháp phân tích gộp cho thấy, collagen đường uống cải thiện đáng kể chỉ số đau của người bệnh THKG trên thang đo WOMAC và VAS sau ít nhất 2 tháng sử dụng. Đặc biệt, chỉ số WOMAC thể hiện rõ ràng hiệu quả của collagen đối với bệnh viêm khớp hơn so với thang đo VAS. Kết quả này tương đồng với phân tích gộp của J.M.G. Coronado và cs (2019) [18]. Tuy nhiên, phân tích gộp của X. Liu và cs (2018) [19] lại không tìm thấy đủ bằng chứng để khuyến nghị sử dụng collagen trong thực hành lâm sàng. Sự không nhất quán này có thể do các nghiên cứu về collagen đường uống có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến khả dụng sinh học của hoạt chất, sự khác biệt về liều lượng collagen sử dụng trong mỗi nghiên cứu, điều này có thể thể gây ra kết quả khác nhau. Hơn nữa, sự mâu thuẫn này có thể đến từ số lượng RCT được đưa vào phân tích gộp của các bài công bố trước đây là chưa đủ lớn (vì các bài RCT về collagen những năm gần đây mới xuất hiện nhiều).

Lợi thế này đã giúp bài nghiên cứu tập hợp các RCT mới nhất theo tiêu chuẩn PRISMA 2020, làm cho quá trình sàng lọc bài và đánh giá một cách khách quan hơn.

Bên cạnh đó, nghiên cứu có một số hạn chế sau: Đầu tiên, một số RCT giới hạn số lượng người tham gia dẫn đến tổng cỡ mẫu của nghiên cứu nhỏ. Thứ hai, các nghiên cứu sử dụng các công thức collagen khác nhau, có thể ảnh hưởng đến kết quả bài phân tích gộp. Cuối cùng, vì nghiên cứu lựa chọn các báo cáo công bố bằng tiếng Anh và chỉ gói gọn trong 3 nguồn dữ liệu là Embase, PubMed, Cochrane, có thể đã bỏ sót các nghiên cứu quan trọng được viết bằng các ngôn ngữ khác hay nằm ở cơ sở dữ liệu khác hoặc các nghiên cứu trong mục không được công khai.

4. Kết luận

Collagen đường uống đã được chứng minh là có hiệu quả trong điều trị THKG khi sử dụng ở dạng không biến tính hoặc biến tính một phần, và cho thấy hiệu quả vượt trội so với giả dược. Điểm nổi bật của collagen đường uống là sự tiện lợi và an toàn cho người bệnh, do đó có thể trở thành một liệu pháp tiềm năng và được cân nhắc sử dụng trong điều trị. Tuy nhiên, hiệu quả của collagen với người bệnh THKG chỉ đang đánh giá trên thang đo VAS và WOMAC. Để đảm bảo tính khách quan và chính xác của các nghiên cứu, cần tiến hành thêm các nghiên cứu lâm sàng với số lượng bệnh nhân lớn hơn và thời gian kéo dài hơn, nhằm đánh giá chất lượng cuộc sống của người bệnh và các chỉ số khác trong cơ thể (chức năng gan, chức năng thận, chuyển hóa lipid và glucose...). Đồng thời, mở rộng nghiên cứu phân tích lợi ích kinh tế và chi phí điều trị là cần thiết để làm rõ lợi ích toàn diện của việc ứng dụng liệu pháp này trong điều trị THKG cho người bệnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Chen, X. Zheng, H. Huang, et al. (2019), "The effects of a home-based exercise intervention on elderly patients with knee osteoarthritis: A quasi-experimental study", *BMC Musculoskeletal Disorders*, **20**(1), DOI: 10.1186/s12891-019-2521-4.
- [2] A.E. Bello, S. Oesser (2006), "Collagen hydrolysate for the treatment of osteoarthritis and other joint disorders: A review of the literature", *Current Medical Research and Opinion*, **22**(11), pp.2221-2232, DOI: 10.1185/030079906X148373.
- [3] T. Woo, L. Lau, N. Cheng, et al. (2017), "Efficacy of oral collagen in joint pain-osteoarthritis and rheumatoid arthritis", *Journal of Arthritis*, **6**(2), DOI: 10.4172/2167-7921.1000233.
- [4] D.C. Crowley, F.C. Lau, P. Sharma, et al. (2009), "Safety and efficacy of undenatured type II collagen in the treatment of osteoarthritis of the knee: A clinical trial", *International Journal of Medical Sciences*, **6**(6), pp.312-321, DOI: 10.7150/ijms.6.312.

- [5] E.H. Choy, D.L. Scott, G.H. Kingsley, et al. (2001), "Control of rheumatoid arthritis by oral tolerance", *Arthritis Rheum.*, **44**(9), pp.1993-1997, DOI: 10.1002/1529-0131(200109)44:9<1993::AID-ART347>3.0.CO;2-A.
- [6] J.P. Lugo, Z.M. Saiyed, N.E. Lane (2016), "Efficacy and tolerability of an undenatured type II collagen supplement in modulating knee osteoarthritis symptoms: A multicenter randomized, double-blind, placebo-controlled study", *Nutrition Journal*, **15**, DOI: 10.1186/s12937-016-0130-8.
- [7] W. Wei, L.L. Zhang, J.H. Xu, et al. (2009), "A multicenter, double-blind, randomized, controlled phase III clinical trial of chicken type II collagen in rheumatoid arthritis", *Arthritis Research & Therapy*, **11**(6), DOI: 10.1186/ar2870.
- [8] K.M. McKown, L.D. Carbone, S.B. Kaplan, et al. (1999), "Lack of efficacy of oral bovine type II collagen added to existing therapy in rheumatoid arthritis", *Arthritis Rheum.*, **42**(6), pp.1204-1208, DOI: 10.1002/1529-0131(199906)42:6<1204::AID-ANR17>3.0.CO;2-U.
- [9] M. Cazzola, M. Antivalle, P.S. Puttini, et al. (2000), "Oral type II collagen in the treatment of rheumatoid arthritis: A six-month double blind placebo-controlled study", *Clinical Exp. Rheumatol.*, **18**(5), pp.571-577.
- [10] R.W. Moskowitz (2000), "Role of collagen hydrolysate in bone and joint disease", *Seminars in Arthritis and Rheumatism*, **30**(2), pp.87-99, DOI: 10.1053/sarh.2000.9622.
- [11] L.L. Zhang, W. Wei, F. Xiao, et al. (2008), "A randomized, double-blind, multicenter, controlled clinical trial of chicken type II collagen in patients with rheumatoid arthritis", *Arthritis Rheum.*, **59**(7), pp.905-910, DOI: 10.1002/art.23824.
- [12] P.B. Ruiz, M.C. Zambrano, J.C. Arcentales, et al. (2009), "A randomized controlled trial on the efficacy and safety of a food ingredient, collagen hydrolysate, for improving joint comfort", *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, **60**, Suppl. 2, pp.99-113, DOI: 10.1080/09637480802498820.
- [13] T. McAlindon, M. Nuite, N. Krishnan, et al. (2011), "Change in knee osteoarthritis cartilage detected by delayed gadolinium enhanced magnetic resonance imaging following treatment with collagen hydrolysate: A pilot randomized controlled trial", *Osteoarthritis and Cartilage*, **19**(4), pp.399-405, DOI: 10.1016/j.joca.2011.01.001.
- [14] A.G. Schauss, J. Stenehjem, J. Park, et al. (2012), "Effect of the novel low molecular weight hydrolyzed chicken sternal cartilage extract, BioCell collagen, on improving osteoarthritis-related symptoms: A randomized, double-blind, placebo-controlled trial", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **60**(16), pp.4096-4101, DOI: 10.1021/jf205295u.
- [15] S. Kumar, F. Sugihara, K. Suzuki, et al. (2015), "A double-blind, placebo-controlled, randomised, clinical study on the effectiveness of collagen peptide on osteoarthritis", *Journal of The Science of Food and Agriculture*, **95**(4), pp.702-707, DOI: 10.1002/jsfa.6752.
- [16] A. Mohammed, S. He (2021), "A double-blind, randomized, placebo-controlled trial to evaluate the efficacy of a hydrolyzed chicken collagen type II supplement in alleviating joint discomfort", *Nutrients*, **13**(7), DOI: 10.3390/nu13072454.
- [17] C. Luo, W. Su, Y. Song, et al. (2022), "Efficacy and safety of native type II collagen in modulating knee osteoarthritis symptoms: A randomised, double-blind, placebo-controlled trial", *Journal of Experimental Orthopaedics*, **9**(1), DOI: 10.1186/s40634-022-00559-8.
- [18] J.M.G. Coronado, L.M. Olvera, R.E.E. Omaña, et al. (2019), "Effect of collagen supplementation on osteoarthritis symptoms: A meta-analysis of randomized placebo-controlled trials", *International Orthopaedics*, **43**, pp.531-538, DOI: 10.1007/s00264-018-4211-5.
- [19] X. Liu, G.C. Machado, J.P. Eyles, et al. (2018), "Dietary supplements for treating osteoarthritis: A systematic review and meta-analysis", *Br J. Sports Med.*, **52**, pp.167-175, DOI: 10.1136/bjsports-2016-097333.

Bước đầu đánh giá hiệu quả của quản trị tinh gọn tới quy trình khám bệnh ngoại trú tại Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức

Ngô Thị Huyền*, Nguyễn Xuân Vinh, Trần Bình Giang, Lê Thị Kim Nhung, Đinh Hồng Thái, Trần Đăng Thanh

Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức, 40 Tràng Thi, phường Hàng Bông, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/3/2024; ngày chuyển phản biện 18/3/2024; ngày nhận phản biện 8/4/2024; ngày chấp nhận đăng 13/4/2024

Tóm tắt:

Nghiên cứu nhằm đánh giá hiệu quả bước đầu tác động của quản trị tinh gọn tới quy trình khám bệnh ngoại trú tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực, Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức. Đối tượng: Dữ liệu thời gian khám bệnh và người bệnh tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực từ tháng 10/2022 đến tháng 4/2023. Phương pháp: Nghiên cứu can thiệp theo chu trình DMAIC (Define, Measure, Analyze, Improve, and Control). Kết quả: Giảm thời gian chờ khám từ 29,42 phút xuống còn 27,38 phút. Rút ngắn thời gian thực hiện một số khâu trong quá trình khám bệnh như: thời gian thực hiện chỉ định chụp X-quang từ 217 phút xuống 167 phút, chỉ định chụp CT 64-128 dãy từ 201 phút xuống 108 phút. Giảm thời gian thực hiện quy trình khám bệnh cho người bệnh 7,1-9,1%. Kết luận: Sau khi can thiệp dự án, thời gian thực hiện quy trình khám bệnh ngoại trú đã giảm xuống, từ đó giúp nâng cao sự hài lòng của người bệnh.

Từ khóa: cải tiến, hiệu quả, quản trị tinh gọn, thời gian chờ.

Chỉ số phân loại: 3.5

Evaluating the initial effectiveness of lean management in the outpatient examination process at the Viet Duc University Hospital

Thi Huyen Ngo*, Xuan Vinh Nguyen, Binh Giang Tran, Thi Kim Nhung Le, Hong Thai Dinh, Dang Thanh Tran

Viet Duc University Hospital, 40 Trang Thi Street, Hang Bong Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

Received 15 March 2024; revised 8 April 2024; accepted 13 April 2024

Abstract:

The study's primary objective was to assess the initial effectiveness of lean management in the outpatient examination process at the Cardiovascular Clinic - Viet Duc University Hospital. Object: The research used data on examination time and patient volumes at the clinic between October 2022 and April 2023. Methodology: Interventional study based on the Define, Measure, Analyze, Improve, and Control (DMAIC) cycle. The intervention results revealed a reduction in the waiting time for examinations, decreasing from 29.42 to 27.38 minutes. Moreover, specific steps within the examination process demonstrated decreased time durations, including the duration for an X-ray, which decreased from 217 to 167 minutes, and a 64-128 CT scan, which decreased from 201 to 108 minutes. Overall, the patient examination time was reduced by approximately 7.1 to 9.1%. In conclusion, the findings indicate an improvement in the outpatient examination process following the implementation of lean management practices, resulting in a decrease in examination time and thereby enhancing the satisfaction of the patient.

Keywords: efficiency, improvement, lean management, waiting time.

Classification number: 3.5

*Tác giả liên hệ: Email: huyenhmu88@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Quản trị tinh gọn là tư duy quản trị tạo ra giá trị gia tăng cho doanh nghiệp, tổ chức bằng cách dùng trí tuệ của con người nhằm cắt giảm tối đa lãng phí [1]. Lĩnh vực quản lý chăm sóc sức khỏe đang trở thành một vấn đề quan trọng trên phạm vi thế giới do nhu cầu ngày càng tăng trong phần chăm sóc sức khỏe. Nhiều quốc gia nỗ lực cải thiện và phát triển hệ thống chăm sóc sức khỏe của họ để đáp ứng những nhu cầu ngày càng cao của khách hàng về dịch vụ y tế.

Nhiều bệnh viện trên thế giới đã bắt đầu nghiên cứu và chuyển hướng sang ứng dụng tư duy tinh gọn (LEAN) để tạo ra những lợi thế trong việc cải thiện hiệu quả hoạt động và khả năng đáp ứng với những yêu cầu của người bệnh. Hiện nay đã có nhiều tổ chức thực sự thành công và cải thiện được hình ảnh cũng như hiệu quả dịch vụ thông qua việc áp dụng LEAN.

Việc áp dụng tư duy tinh gọn trong chăm sóc sức khỏe đã được thực hiện sớm nhất tại Anh vào năm 2001 và Hoa Kỳ vào năm 2002 [2]. Trong 2 thập kỷ qua, việc thực hiện Lean trong chăm sóc sức khỏe đã tăng lên nhanh chóng, đặc biệt là ở các nước đang phát triển [3]. Việc triển khai Lean trong chăm sóc sức khỏe mang lại những lợi ích được ghi nhận như giảm sai sót về thủ tục hành chính, thời gian chờ đợi và chi phí của người bệnh, cũng như mang lại những lợi ích vô hình như tăng sự hài lòng của người bệnh, cải thiện chất lượng cung cấp dịch vụ chăm sóc sức khỏe và tăng động lực quay lại trải nghiệm dịch vụ của người bệnh [4-6].

Trung tâm Y tế Virginia Mason ở Seattle, Washington, Hoa Kỳ khi áp dụng LEAN đã có thể giảm tỷ lệ người bệnh mắc bệnh tràn khí phổi liên quan đến máy thở từ 34 xuống còn 4 trường hợp. Cam kết không ngừng của họ để cải thiện chăm sóc người bệnh và an toàn bằng cách sử dụng các phương pháp chăm sóc sức khỏe tinh gọn đã đưa họ trở thành một trong những bệnh viện an toàn nhất trong cả nước. Một đơn vị cung cấp dịch vụ y tế ở phía đông bắc Wisconsin có tên “ThedaCare Inc” năm 2004 đã tiết kiệm 3,3 triệu USD chi phí, giảm 21% số ngày tồn đọng của các khoản phải thu, tương đương với khoảng 12 triệu USD tiền mặt và bổ trí lại nhân viên trong một số lĩnh vực bằng cách nâng cao hiệu quả hoạt động của họ, dẫn đến tiết kiệm được 33 nhân viên toàn thời gian [7].

Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức (sau đây viết tắt là Bệnh viện) là bệnh viện ngoại khoa tuyến cuối, nơi tiếp nhận các trường hợp chấn thương nặng, phức tạp, có biến chứng từ các tuyến trước chuyển đến để khám và điều trị. Hằng năm, Bệnh viện có khoảng 40.000 trường hợp đến khám cấp cứu, theo dõi, điều trị cấp cứu và chuyển vào các khoa 18.433 trường hợp, chuẩn bị và làm thủ tục mổ cấp cứu cho 4.377 trường hợp và mổ theo kế hoạch khoảng hơn 70.000 trường hợp. Nhận thấy lợi ích của LEAN khi áp dụng trong hệ thống y tế, Bệnh viện đang nghiên cứu và áp dụng thí điểm LEAN tại khu vực khám

ngoại trú để từ đó nhân rộng mô hình này trong các hoạt động khác tại bệnh viện. Do đó chúng tôi thực hiện đề tài này với với mục tiêu đánh giá hiệu quả bước đầu tác động của quản trị tinh gọn tới quy trình khám bệnh ngoại trú tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực, Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Nhóm 1: Giai đoạn trước khi thực hiện dự án LEAN.

+ Dữ liệu về thời gian khám bệnh của 626 người bệnh khám tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực tại thời điểm tháng 10-11/2022.

+ 112 người bệnh khám tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực tại thời điểm tháng 11/2022 để phỏng vấn sự hài lòng.

Nhóm 2: Giai đoạn sau khi thực hiện dự án LEAN.

+ Dữ liệu về thời gian khám bệnh của 205 người bệnh khám tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực từ ngày 10/4/2023 đến ngày 21/4/2023.

+ 200 người bệnh khám tại Phòng khám Tim mạch lồng ngực tại thời điểm ngày 10/4/2023 đến ngày 21/4/2023 để phỏng vấn sự hài lòng.

Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 10/2022 đến tháng 4/2023 tại Phòng khám Tim mạch, Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu can thiệp.

2.3. Các bước tiến hành

Nghiên cứu được thực hiện theo chu trình DMAIC, gồm 5 giai đoạn.

Giai đoạn 1: Xác định vấn đề: Lựa chọn vấn đề nghiên cứu để trình Ban giám đốc Bệnh viện phê duyệt dự án.

Giai đoạn 2: Đo lường: Đo lường xác định thực trạng của quy trình khám bệnh tại bệnh viện từ khâu tiếp đón, khám bệnh, thực hiện dịch vụ cận lâm sàng, kết luận khám và đóng tiền.

Giai đoạn 3: Phân tích: Phân tích quy trình khám bệnh, số liệu đã đo lường để xác định nút thắt của quy trình khám bệnh.

Giai đoạn 4: Cải tiến: Phân tích nút thắt, xác định nguyên nhân gốc rễ từ đó xác định các biện pháp cải tiến nhanh, cải tiến sâu để trình Ban giám đốc Bệnh viện phê duyệt; phối hợp cùng các khoa, phòng liên quan thực hiện các giải pháp cải tiến. Tiến hành đo lường lại các chỉ số sau khi thực hiện các biện pháp can thiệp.

Giai đoạn 5: Kiểm soát: Tiếp tục thực hiện các biện pháp kiểm soát để duy trì dự án.

3. Kết quả

3.1. Giai đoạn 1: Xác định vấn đề

Phòng khám Tim mạch là một trong những phòng khám tiếp đón người bệnh ngoại trú của bệnh viện. Hiện nay trong phòng khám có 2 bàn khám (1 bàn khám nội tim mạch, 1 bàn khám ngoại tim mạch). Theo số liệu thống kê, trung bình mỗi ngày phòng khám tiếp đón và khám bệnh cho khoảng 100-120 người bệnh/ngày (trong đó có cả khám mới, tái khám và chuyển khám phối hợp từ các phòng khám khác của Bệnh viện và chủ yếu là khám nội tim mạch). Số lượng người bệnh tới khám tại Phòng khám Tim mạch khoảng hơn 2000 người bệnh/tháng. Tại phòng khám nội tim mạch bố trí nhân lực gồm 2 bác sỹ, trong đó có 1 bác sỹ khám nội tim mạch và 2 điều dưỡng phục vụ người bệnh nên không tránh khỏi có những thời điểm phòng khám bị quá tải.

3.2. Giai đoạn 2: Đo lường

Phân tích dữ liệu về thời gian khám bệnh của 626 người bệnh tới khám tại phòng khám nội tim mạch trong thời điểm tháng 10/2022 cho thấy:

Thời gian chờ khám: Thời gian chờ khám trung bình của người bệnh để được gọi vào khám là 29,42 phút $\pm$ 27,86 phút.

Thời gian thực hiện một số dịch vụ trong quá trình khám bệnh được thể hiện ở bảng 1. Theo bảng 1, thời gian trung bình thực hiện dịch vụ xét nghiệm máu từ khi ra chỉ định đến khi có kết quả là 139,6 phút; thời gian trung bình thực hiện chụp X-quang (từ khi ra chỉ định đến khi có kết quả) là 217,7 phút, thời gian trung bình thực hiện chụp CT (64-128 dãy) (từ khi ra chỉ định đến khi có kết quả) là 201,5 phút và thời gian thực hiện dịch vụ siêu âm tim (từ khi ra chỉ định đến khi có kết quả) là 100,3 phút. Đặc biệt, thời gian khám bệnh của các bác sỹ đối với người bệnh để khám lâm sàng và trao đổi với người bệnh trung bình chỉ được 4,5 $\pm$ 0,7 phút.

Bảng 1. Thời gian trung bình thực hiện một số dịch vụ trong quá trình khám bệnh.

Dịch vụ	Số người bệnh thực hiện dịch vụ (n)	Thời gian thực hiện trung bình (phút)
Bác sỹ khám bệnh	626	4,5 $\pm$ 0,7
Xét nghiệm máu	211	139,6 $\pm$ 34,6
Chụp X-quang	152	217,7 $\pm$ 170,5
CT (64-128 dãy)	144	201,5 $\pm$ 163,3
Siêu âm tim	235	100,3 $\pm$ 67,4
Tổng quá trình khám bệnh	626	253,6 $\pm$ 130,1

Thời gian thực hiện dịch vụ khám bệnh kèm theo các kỹ thuật phối hợp cả xét nghiệm, chẩn đoán hình ảnh và thăm dò chức năng (xét nghiệm cơ bản, chụp X-quang thường quy/siêu âm/cắt lớp vi tính/cộng hưởng từ...) được thể hiện ở bảng 2. Theo bảng 2, thời gian người bệnh thực hiện dịch vụ khám

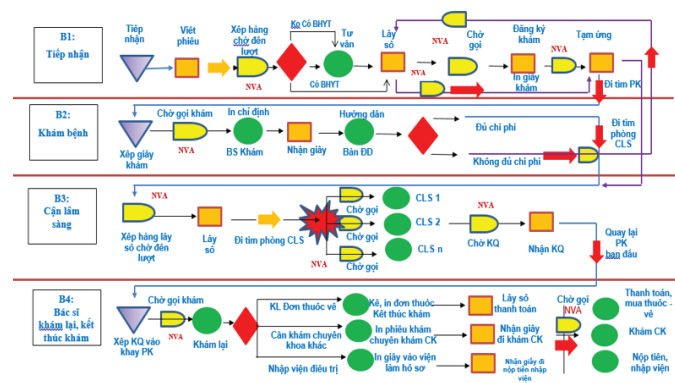
bệnh kèm theo 1 kỹ thuật phối hợp cả xét nghiệm, chẩn đoán hình ảnh và thăm dò chức năng (xét nghiệm cơ bản, chụp X-quang thường quy/siêu âm/cắt lớp vi tính/cộng hưởng từ...) là 186,5 $\pm$ 106,8 phút, thời gian thực hiện dịch vụ khám bệnh kèm theo 2 kỹ thuật phối hợp là 189,6 $\pm$ 110,2 phút, thời gian thực hiện dịch vụ khám bệnh kèm theo 3 kỹ thuật phối hợp cả xét nghiệm, chẩn đoán hình ảnh và thăm dò chức năng là 217,0 $\pm$ 100,2 phút.

Bảng 2. Thời gian trung bình thực hiện dịch vụ khám bệnh kèm theo các kỹ thuật phối hợp.

Dịch vụ	Thời gian thực hiện trung bình (phút)
Khám + 1 kỹ thuật phối hợp	186,5 $\pm$ 106,8
Khám + 2 kỹ thuật phối hợp	189,6 $\pm$ 110,2
Khám + 3 kỹ thuật phối hợp	217,0 $\pm$ 100,2

3.3. Giai đoạn 3: Phân tích

Kết quả hình 1 cho thấy, quy trình khám bệnh của Bệnh viện hiện nay còn rất nhiều khâu (gồm cả khâu bắt buộc và không bắt buộc), trong đó có nhiều khâu phải chờ đợi và những khâu chờ này không tạo giá trị làm kéo dài thời gian của quy trình khám bệnh. Từ sơ đồ ta xác định những khâu gây ùn tắc để tác động và can thiệp thậm chí loại bỏ nếu không cần thiết để làm giảm thời gian thực hiện quy trình khám bệnh. Mặt khác, nút thắt lớn trong quy trình nằm ở bước thực hiện các dịch vụ cận lâm sàng. Thông thường mỗi người bệnh đến khám thường thực hiện kèm theo 1-3 chỉ định cận lâm sàng. Vì vậy, thời gian thực hiện các dịch vụ cận lâm sàng trong quá trình khám bệnh chiếm tỷ lệ rất cao. Quy trình khám bệnh bị nghẽn tại bước này do Bệnh viện chưa có hệ thống phân luồng thông minh hướng dẫn người bệnh lựa chọn những địa điểm thực hiện chỉ định cận lâm sàng nhanh nhất giúp tối ưu hóa thời gian chờ làm chỉ định. Mặt khác, người bệnh vẫn phải chờ nhận kết quả chụp chiếu để quay lại phòng khám ban đầu dẫn tới làm giảm sự hài lòng của người bệnh.



Hình 1. Sơ đồ phân tích từ khi người bệnh vào đăng ký khám bệnh cho đến khi kết thúc quy trình khám bệnh.

Ghi chú: Tiếp nhận (hình tam giác xanh), Thực hiện công việc (hình tròn xanh), Kiểm tra (hình kim cương đỏ), Di chuyển (hình mũi tên đỏ), Chờ (hình hình vuông vàng).

3.4. Giai đoạn 4: Cải tiến

Sau khi phân tích vấn đề, chúng tôi đã tiến hành thực hiện một số biện pháp cải tiến nhanh để rút bớt những khâu không cần thiết trong quy trình khám bệnh, áp dụng các giải pháp để người bệnh được cung cấp thông tin đầy đủ, hạn chế phải di chuyển để tìm kiếm các khu vực thực hiện các chỉ định Cận lâm sàng để tiết kiệm thời gian như:

- Bố trí thêm nhân lực bảo vệ, nhân viên công tác xã hội tiếp đón, cung cấp thông tin cho người bệnh ngay từ sáng sớm trước giờ đăng ký khám bệnh.

- Bổ sung thêm hệ thống biển báo, bảng chỉ dẫn, kẻ đường line hỗ trợ người bệnh.

- Đưa ra các mức thu tạm ứng hợp lý đối với từng nhóm bệnh khác nhau.

- Sắp xếp bố trí lại khu vực ngồi chờ gọi khám tại trước cửa phòng khám nội tim mạch. Phân luồng các nhóm người bệnh: khám mới, khám lại, khám phối hợp, chờ kết luận.

- Chuẩn hóa quy trình hướng dẫn - quản lý - hỗ trợ người bệnh. Cung cấp thông tin thực tế chờ tại phòng thực hiện dịch vụ...

Tiếp tục phân tích các nút thắt, tìm ra các nguyên nhân gốc rễ đã đề ra và tiến hành thực hiện các giải pháp cải tiến sâu làm giảm thời gian của quá trình khám bệnh, cụ thể:

- Bổ sung đầu đọc QR tại mỗi bàn đăng ký khám để đọc thẻ căn cước công dân của người bệnh khi đến đăng ký khám làm giảm thời gian nhập thông tin của người bệnh tại bước này.

- Triển khai thực hiện thanh toán không dùng tiền mặt. Ứng dụng đa dạng hình thức thanh toán (on-off): Quét mã QR, chuyển khoản, quét thẻ tín dụng... giúp giảm thời gian chờ đóng tiền.

- Bố trí lại dòng chảy đọc kết quả phim chụp X-quang, MRI, CT...

- Trả phim ngay sau chụp và trả kết quả kết luận (PACS) qua HIS. Người bệnh không cần chờ đợi để lấy kết quả.

- Trả kết quả xét nghiệm (LIS) qua HIS: Người bệnh không cần quay lại phòng lấy mẫu để lấy kết quả.

- Bổ sung thêm nhân lực bác sỹ, điều dưỡng phục vụ người bệnh vào những giờ cao điểm từ 7h30-9h30: Thời gian cao điểm người bệnh đã không còn phải chờ đợi lâu để được gọi vào khám bệnh.

- Tách khu và thêm bàn khám (nội khoa, ngoại khoa trong phòng khám): Các dòng người bệnh được phân luồng theo nhóm: khám nội, khám ngoại, khám mới, khám lại, khám phối hợp.

- Chuẩn hóa quy trình gọi khám (ĐD) - Quy trình khám bệnh (BS) để thời gian khám bệnh và tư vấn của bác sỹ tăng lên.

Các kết quả sau cải tiến của dự án:

Bảng 3. So sánh thời gian của một số khâu trong quá trình khám bệnh trước và sau cải tiến.

Nội dung	Trước cải tiến mean $\pm$ SD (phút)	Sau cải tiến mean $\pm$ SD (phút)	Thời gian giảm/tăng (phút, %)
Thời gian chờ khám	29,42 $\pm$ 27,86	27,38 $\pm$ 17,7	Giảm 2,04 (6,9%)
Thời gian bác sỹ khám bệnh	4,5 $\pm$ 0,7	5,66 $\pm$ 3,62	Tăng 1,16 (25,7%)
Thời gian thực hiện chỉ định X quang	217,7 $\pm$ 170,50	167 $\pm$ 45,40	Giảm 50 (23%)
Thời gian thực hiện chỉ định chụp CT 64-128 dãy	201,5 $\pm$ 163,3	158,2 $\pm$ 35,71	Giảm 43,3 (22%)
Thời gian siêu âm tim	100,3 $\pm$ 67,4	89,1 $\pm$ 30,05	Giảm 11,2 (11,2%)

Kết quả bảng 3 cho thấy, thời gian thực hiện một số khâu trong quy trình khám bệnh đã giảm một cách đáng kể. Đặc biệt là thời gian thực hiện dịch vụ chụp X-quang giảm đến 50 phút so với trước cải tiến, thời gian thực hiện dịch vụ chụp CT 64-128 dãy giảm 43,3 phút so với trước khi cải tiến.

Bảng 4. So sánh thời gian trước và sau cải tiến của quy trình khám bệnh.

Nội dung	Trước cải tiến mean $\pm$ SD (phút)	Sau cải tiến mean $\pm$ SD (phút)	Thời gian giảm (phút) %
Thời gian khám lâm sàng có làm thêm 1 kỹ thuật xét nghiệm/chẩn đoán hình ảnh, thăm dò chức năng	186 $\pm$ 106,8	169 $\pm$ 102	17 (9,1%)
Thời gian khám lâm sàng có làm thêm 2 kỹ thuật xét nghiệm/chẩn đoán hình ảnh, thăm dò chức năng	189,6 $\pm$ 110,2	176 $\pm$ 89	13,6 (7,2%)
Thời gian khám lâm sàng có làm thêm 3 kỹ thuật xét nghiệm/chẩn đoán hình ảnh, thăm dò chức năng	217,0 $\pm$ 100,2	201,6 $\pm$ 89,6	15,4 (7,1%)

Kết quả bảng 4 cho thấy, thời gian thực hiện quy trình khám bệnh ở những nhóm đối tượng người bệnh khám lâm sàng có làm thêm các kỹ thuật xét nghiệm/chẩn đoán hình ảnh, thăm dò chức năng đều đã giảm xuống từ 13,6 đến 17 phút.

Sự hài lòng của người bệnh với quy trình khám bệnh đã tăng lên từ 93% trước khi can thiệp lên 97,4% sau khi thực hiện các biện pháp cải tiến. Đặc biệt là đánh giá chung bệnh viện đáp ứng sự mong đợi của người bệnh trước khi tới khám tăng từ 92% trước khi can thiệp lên 96%.

3.5. Giai đoạn 5: Kiểm soát

Bệnh viện xây dựng chỉ số hiệu quả hoạt động để tiếp đo lường theo dõi: Thời gian đăng ký khám bệnh, thời gian chờ khám, thời gian bác sỹ thực hiện khám và tư vấn, thời gian thực hiện dịch vụ chỉ định cận lâm sàng, thời gian thực hiện quy trình khám bệnh, sự hài lòng của người bệnh khám ngoại trú. Tiến hành đo lường và theo dõi liên tục qua các tháng để đánh giá xu hướng của các chỉ số để tìm hiểu nguyên nhân và tiếp tục theo dõi và kiểm tra việc tuân thủ thực hiện các biện pháp cải tiến đã đặt ra để giúp duy trì kết quả cải tiến.

4. Bàn luận

Sau cải tiến thời gian thực hiện tại nhiều khâu của quy trình khám bệnh đã được rút ngắn một cách đáng kể. Thời gian thực hiện các chỉ định giảm rõ rệt tại 2 khâu thực hiện chỉ định X-quang giảm 50 phút (23%) và thực hiện chỉ định chụp CT 64-128 dãy giảm 43,3 (22%) đã góp phần nâng cao sự hài lòng của người bệnh và người nhà người bệnh từ 93 lên 97,4%. Thời gian thực hiện các chỉ định giảm rõ rệt là do bệnh viện đã cải tiến quy trình đọc và trả kết quả phim tới người bệnh. Trước đây, các phòng chụp thực hiện chụp X-quang sau khoảng 3-5 người bệnh sẽ gửi phim sang phòng bác sỹ để đọc kết quả, sau khi đọc phim sẽ gộp nhóm để trả phim kèm kết quả đọc cho người bệnh dẫn tới những người bệnh chụp trước vẫn phải đợi. Khi can thiệp dự án dòng chảy phim chụp được bác sỹ đọc liên tục và gửi trả lại ngay kết quả tới người bệnh. Ngoài ra, Bệnh viện đã triển khai thành công việc trả kết quả qua hệ thống PACS, hình ảnh phim được mã hóa qua QR code, người bệnh sau khi chụp X-quang và CT 64-128 dãy không cần phải chờ đợi kết quả mà sẽ đi làm các dịch vụ khác, sau khi quay lại phòng khám ban đầu sẽ được nhận lại kết quả.

Việc áp dụng LEAN vào quy trình cung cấp dịch vụ chăm sóc sức khỏe là việc áp dụng những giải pháp tổng thể để giúp cải thiện một cách hiệu quả. Thực hiện tinh gọn trong một tổ chức chăm sóc sức khỏe có thể đạt được thông qua cải tiến liên tục, điều này sẽ giúp các cơ quan y tế nâng cao chất lượng của họ [7]. Thực hiện tinh gọn trong chăm sóc sức khỏe cho phép các tổ chức y tế cải thiện hiệu quả dòng chảy, giảm chi phí và chất lượng [8, 9]. Tại Bệnh viện Maharaj Nakorn, Chiang Mai, Thái Lan đã sử dụng khái niệm tinh gọn để cải thiện quy trình khám chữa bệnh của Phòng khám Tim mạch kết quả cho thấy: Tổng cộng có 4 quy trình dịch vụ chính và 19 hoạt động riêng lẻ đã được cải thiện thông qua khái niệm tinh gọn (LEAN), với số lượng các hoạt động riêng lẻ giảm so với giai đoạn trước khi áp dụng xuống còn 3 quy trình. Thời gian khám chữa bệnh của quy trình dịch vụ cải tiến là 93,59 phút, nhanh hơn 36,07 phút so với thời gian trước khi áp dụng.

Thời gian thực hiện quy trình khám bệnh trên các nhóm đối tượng cũng giảm 13-17 phút/người bệnh, tuy nhiên so với thời gian đã giảm đáng kể khi thực hiện từng khâu của quy trình khám bệnh thì thời gian thực hiện toàn bộ quy trình khám bệnh chưa giảm được nhiều tương xứng như kỳ vọng của nhóm nghiên cứu. Nguyên nhân là do Bệnh viện áp dụng hệ thống phân luồng thông minh hỗ trợ người bệnh lựa chọn các địa điểm thực hiện các chỉ định cận lâm sàng một cách tối ưu hóa thời gian. Nút thắt tại bước thực hiện các chỉ định CLS chưa được giải quyết hoàn toàn. Hiện chỉ cắt giảm được thời gian chờ đợi lấy kết quả. Đây sẽ là tiền đề để Bệnh viện sớm tiếp tục triển khai giai đoạn 2 của dự án. Bệnh viện cần tiếp tục áp dụng các giải pháp cải tiến sâu để làm giảm thời gian khám bệnh cho

người bệnh một cách hiệu quả và bền vững đặc biệt ứng dụng giải pháp công nghệ thông tin trong quá trình phân luồng của quy trình khám chữa bệnh để làm giảm thời gian chờ khám cho người bệnh.

5. Kết luận

Việc triển khai áp dụng dự án quản trị tinh gọn LEAN vào quy trình khám bệnh ngoại trú của Bệnh viện đã đạt được một số kết quả bước đầu, đó là: giảm thời gian chờ khám, giảm thời gian thực hiện một số khâu trong quá trình khám bệnh và giảm thời gian thực hiện quy trình khám bệnh, từ đó làm tăng sự hài lòng của người bệnh. Trong thời gian tiếp theo, Bệnh viện cần tiếp tục theo dõi các chỉ số đo lường, nghiên cứu và tiếp tục áp dụng các giải pháp cải tiến sâu để làm giảm thời gian khám bệnh cho người bệnh một cách hiệu quả và bền vững.

Chúng tôi đề xuất nghiên cứu nhân rộng việc ứng dụng quản trị tinh gọn LEAN tại các đơn vị khác của Bệnh viện để cải tiến quy trình phục vụ người bệnh cũng như đẩy mạnh những giá trị cốt lõi trong việc chăm sóc và điều trị người bệnh, giúp nâng cao hiệu suất của Bệnh viện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.D. Minh, D.T. Cuc, T.T.H. Giang, et al. (2013), "Application of 5S in Vietnam small and medium manufacturing enterprises current situation and recommendations", *VNU Journal of Science*, **29(1)**, pp.23-31 (in Vietnamese).
- [2] Z. Radnor, M. Holweg, J. Waring (2012), "Lean in healthcare: The unfilled promise?", *Soc. Sci. Med.*, **74(3)**, pp.364-371, DOI: 10.1016/j.socscimed.2011.02.011.
- [3] Y. Daultani, A. Chaudhuri, S. Kumar (2015), "A decade of lean in healthcare: Current state and future directions", *Glob. Bus. Rev.*, **16(6)**, pp.1082-1099, DOI: 10.1177/0972150915604520.
- [4] D. Fillingham (2007), "Can lean save lives?", *Leadersh Heal. Serv.*, **20(4)**, pp.231-241, DOI: 10.1108/17511870180710829346.
- [5] Z. Radnor, R. Boaden (2008), "Editorial: Lean in public services - panacea or paradox?", *Public Money Manag.*, **28(1)**, pp.3-7.
- [6] K. Silvester, R. Lendon, H. Bevan, et al. (2004), "Reducing waiting times in the NHS: Is lack of capacity the problem?", *Clin. Manag.*, **12(3)**, pp.105-111.
- [7] J.R. Grout, J.S. Toussaint (2009), "Mistake-proofing healthcare: Why stopping processes may be a good start", *Bus. Horiz.*, **53(2)**, pp.149-156, DOI: 10.1016/j.bushor.2009.10.007.
- [8] L.B.D. Souza (2009), "Trends and approaches in lean healthcare", *Leadersh Heal. Serv.*, **22(2)**, pp.121-139, DOI: 10.1108/17511870910953788.
- [9] R.N.C. Jimmerson, M.S.W.D. Weber, D.K. Sobek (2005), "Reducing waste and errors: Piloting lean principles at intermountain healthcare", *The Joint Commission Journal on Quality and Patient Safety*, **31(5)**, pp.249-257, DOI: 10.1016/S1553-7250(05)31032-4.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI BÁO ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài báo gửi đăng trên Tạp chí phải là bài báo nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài báo trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài báo gửi qua Hệ thống gửi bài trực tuyến tại địa chỉ https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/about/submissions hoặc có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn.

Cấu trúc của các loại bài báo khác nhau có thể thay đổi tùy theo loại hình nghiên cứu và nội dung của bài báo. Sau đây là chi tiết các thành phần chính của bài báo.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, in đậm, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số ^(1,2,...) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.
- Khí liệt kê cơ quan công tác của tác giả, cần nêu rõ tên cơ quan và địa chỉ cơ quan (số nhà, tên đường, phường, quận, thành phố, quốc gia) bằng tiếng Việt và tiếng Anh.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh (khoảng 160-250 từ). Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khóa bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

1. Đặt vấn đề/Dẫn nhập/Mở đầu

Định nghĩa vấn đề; tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

2. Đối tượng/Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu. Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

3. Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

4. Bàn luận (phần này có thể gộp với phần kết quả)

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài. Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài. Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

5. Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN (nếu có)

Tác giả cảm ơn các tổ chức/cá nhân đã tài trợ kinh phí hoặc hỗ trợ cho nghiên cứu.

Phụ lục (nếu có)

Đăng tải bảng số liệu, thông tin để hỗ trợ thêm cho nội dung bài báo.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện ^(1,2,3,...) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với một hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Lưu ý:

- Đối với trích dẫn trong bài báo: tài liệu tham khảo có nhiều hơn một tác giả chỉ để tên tác giả đầu tiên và cộng sự, viết tắt là cs, ví dụ: T.V. Nguyen và cs (năm xuất bản) [thứ tự trong danh mục tài liệu tham khảo].
- Đối với danh mục tài liệu tham khảo cuối bài: tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu không phải tiếng Anh cần được dịch sang tiếng Anh và chú thích ở cuối câu, ví dụ: (in Vietnamese), (in French)...
- Tài liệu tham khảo là các đường link cần bổ sung ngày truy cập.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập(số)**, trang/số trang/trang đầu-trang cuối (nếu có), số DOI (nếu có), URL (nếu có), ngày truy cập (ghi rõ ngôn ngữ nào nếu không phải tài liệu bằng tiếng Anh).

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả (chữ viết tắt đưa lên trước) với những tài liệu tham khảo có ≤3 tác giả; liệt kê 3 tác giả đầu tiên và theo sau là "et al." khi có từ 4 tác giả trở lên.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách... (chỉ viết hoa chữ cái đầu, trừ tên riêng và sau dấu hai chấm), viết trong ngoặc kép.

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*), viết hoa chữ cái đầu tiên của mỗi từ chính.

Tập(số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang/số trang/trang đầu cuối phần ảnh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng tác giả đầu tiên và cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a, 1986b...).

Nếu có một số tài liệu tham khảo có cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: A. Amber (1982, p.39).

Chi tiết vui lòng xem thêm tại: https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/quy-dinh-bai-viet.

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

Quy định này áp dụng từ năm 2022 trở đi.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng; kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của khoa học y - dược

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 66 - Number 8 - August 2024

Ảnh hưởng của hệ số dẫn nhiệt tầng móng và nền đường tới nhiệt độ lớp bê tông nhựa trên đường ô tô khu vực Đồng bằng Bắc Bộ.

Nguyễn Mạnh Hùng

Xác định điểm hội tụ của chùm laser với độ chính xác cao bằng xử lý ảnh tạo bởi ma trận vi thấu kính.

Nguyễn Đức Dương, Thái Vũ Yến Nhi, Tào Đăng Khoa, Nguyễn Thị Phương Anh, Nguyễn Thị Kim Cúc, Cao Xuân Bình

Nghiên cứu hình thái, cấu trúc và tính chất của vật liệu ammonium polyphosphate được bao bọc bởi nhựa urea-melamine-formaldehyde và khả năng ứng dụng chế tạo composite chống cháy trên nền nhựa polypropylene.

Nguyễn Thị Nhiệm, Đoàn Thị Hải, Hắc Thị Nhung, Hoàng Mai Hà, Nguyễn Văn Tuyền, Ngô Quốc Anh, Trần Quang Vinh

Nghiên cứu tăng cường khả năng sinh astaxanthin ở nấm men *Rhodospiridium toruloides* sử dụng tác nhân gây đột biến benomyl và đánh giá hoạt tính bắt gốc tự do ABTS của astaxanthin.

Trần Thị Tuyết Nhung, Ngô Đại Nghiệp

Phân lập, tuyển chọn và định danh xạ khuẩn (Actinobacteria) cộng sinh với hải miên ở vùng biển Kiên Giang có khả năng kháng *Staphylococcus aureus*.

Trần Vũ Phương, Cao Ngọc Diệp

Nghiên cứu, thiết kế máy tự động cắt thuốc phóng NDSI-2K và ΦCF-2.B41M.

Lê Văn Thuận, Đào Việt Hải, Nguyễn Thái Hợp

Phát triển cảm biến điện hóa PANI-CNT mang xúc tác NiO ứng dụng trong phát hiện methanol.

Nguyễn Thị Thơm, Phạm Thị Năm, Trương Thị Nam, Đinh Thị Mai Thanh, Trần Đại Lâm

Phát xạ hồng ngoại gần của vật liệu $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ pha tạp Cr^{3+} được chế tạo bằng phản ứng pha rắn.

Phạm Thị Lan Hương, Nguyễn Văn Giang, Hoàng Quang Bắc, Nguyễn Văn Quang

Nghiên cứu thực trạng phát sinh và thu gom chất thải từ vỏ lon nhôm ở các hộ gia đình tại quận Bắc Từ Liêm, thành phố Hà Nội.

Bùi Thị Thu Trang, Hoàng Thị Huệ, Nguyễn Thị Hồng Hạnh, Nguyễn Thị Hoài Thương

Tối ưu hóa một số yếu tố công nghệ tiền xử lý bằng thủy phân enzyme pullulanase kết hợp quá trình thủy nhiệt để sản xuất tinh bột kháng tiêu hóa RS3 từ nguyên liệu bột gạo.

Phạm Cao Thắng, Phạm Anh Tuấn, Nguyễn Duy Lâm

Nghiên cứu ảnh hưởng của tiền xử lý lạnh đông và lên men nội sinh đến chất lượng và thời gian chế biến hành đen bằng phương pháp nhiệt ẩm.

Trần Phương Chi, Hoàng Thị Lệ Hằng, Trần Đình Thắng

Đánh giá hiệu quả của collagen đường uống trong điều trị thoái hoá khớp gối: Một phân tích gộp.

Cao Kim Xoa, Lê Bảo Trà Giang, Nguyễn Ngọc Hiếu, Nguyễn Hoàng Bảo Hân, Trương Thị Ngọc Diễm, Tăng Hà Nam Anh

Bước đầu đánh giá hiệu quả của quản trị tinh gọn tới quy trình khám bệnh ngoại trú tại Bệnh viện Hữu nghị Việt Đức.

Ngô Thị Huyền, Nguyễn Xuân Vinh, Trần Bình Giang, Lê Thị Kim Nhung, Đinh Hồng Thái, Trần Đăng Thanh

1 Impact of thermal conductivity of base layers and subgrade on temperature distribution in asphalt pavement on highways in Northern delta.

Manh Hung Nguyen

6 High-precision detection of laser focal position based on image processing forming by microlens array.

Duc Duong Nguyen, Vu Yen Nhi Thai, Dang Khoa Tao, Thi Phuong Anh Nguyen, Thi Kim Cuc Nguyen, Xuan Binh Cao

13 Study of the morphology, structure, and properties of ammonium polyphosphate materials encapsulated by urea-melamine-formaldehyde resin, and the potential for manufacturing fire-resistant polypropylene composites.

Thi Nhiem Nguyen, Thi Hai Doan, Thi Nhung Hac, Mai Ha Hoang, Van Tuyen Nguyen, Quoc Anh Ngo, Quang Vinh Tran

19 Study on the effect of benomyl on the ability to enhance astaxanthin production of *Rhodospiridium toruloides* and evaluate the free radical scavenging activity ABTS of astaxanthin.

Thi Tuyen Nhung Tran, Dai-Nghiep Ngo

25 Isolation, selection, and characterisation of sponge-associated actinobacteria against *Staphylococcus aureus* in the Kien Giang sea area.

Vu Phuong Tran, Ngoc Diep Cao

31 Research and design of automatic cutting machine for propellants NDSI-2K and ΦCF-2.B41M.

Van Thuan Le, Viet Hai Dao, Thai Hop Nguyen

38 Development of PANI-CNT electrochemical sensor with NiO catalysis application in methanol detection.

Thi Thom Nguyen, Thi Nam Pham, Thi Nam Truong, Thi Mai Thanh Dinh, Dai Lam Tran

46 A near-infrared emitting of Cr^{3+} -doped $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ materials prepared by a solid-state reaction method.

Thi Lan Huong Pham, Van Giang Nguyen, Quang Bac Hoang, Van Quang Nguyen

51 Studying the current situation of waste generation and collection from aluminium cans in Bac Tu Liem district, Hanoi.

Thi Thu Trang Bui, Thi Hue Hoang, Thi Hong Hanh Nguyen, Thi Hoai Thuong Nguyen

57 Optimisation of some technological factors of pretreatment by pullulanase enzymatic hydrolysis combined with hydrothermal process to produce resistant starch RS3 from rice flour ingredients.

Cao Thang Pham, Anh Tuan Pham, Duy Lam Nguyen

64 Study on the effect of freezing pretreatment and endogenous fermentation on the quality and processing time of black shallots using the moist heat treatment method.

Phuong Chi Tran, Thi Le Hang Hoang, Dinh Thang Tran

70 Evaluating the efficacy of oral collagen in the treatment of knee osteoarthritis: A meta-analysis.

Kim Xoa Cao, Bao Tra Giang Le, Ngoc Hieu Nguyen, Hoang Bao Han Nguyen, Thi Ngoc Diem Truong, Ha Nam Anh Tang

76 Evaluating the initial effectiveness of lean management in the outpatient examination process at the Viet Duc University Hospital.

Thi Huyen Ngo, Xuan Vinh Nguyen, Binh Giang Tran, Thi Kim Nhung Le, Hong Thai Dinh, Dang Thanh Tran