



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 59 - Số 5 - Tháng 5 năm 2017

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Buu - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Sử dụng thuật toán K-means trong bài toán phân loại đám mây điểm LiDAR

Nguyễn Thị Hữu Phương^{1*}, Nguyễn Trường Xuân¹, Đặng Văn Đức²

¹Trường Đại học Mỏ - Địa chất

²Viện Công nghệ thông tin, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 7/3/2017; ngày chuyển phản biện 10/3/2017; ngày nhận phản biện 7/4/2017; ngày chấp nhận đăng 17/4/2017

Tóm tắt:

Hiện nay, LiDAR (Light detecting and ranging) là một công nghệ viễn thám mới đang được ứng dụng khá rộng rãi trong nhiều ngành, nhiều lĩnh vực. Xử lý dữ liệu LiDAR là bài toán không dễ dàng, trong khi các phần mềm xử lý dữ liệu LiDAR thường là phần mềm đóng và có chi phí khá cao. Bài báo đề cập đến việc phân loại dữ liệu LiDAR sử dụng thuật toán K-means, một bước tương đối quan trọng trong xử lý dữ liệu LiDAR, nhằm giúp phân chia các điểm về các lớp của nó, từ đó có thể ứng dụng vào các bài toán khác nhau trong thực tế.

Từ khóa: Đám mây điểm LiDAR, K-means, LiDAR, phân loại.

Chỉ số phân loại: 1.2

Using K-means algorithms for LiDAR point cloud classification

Thi Huu Phuong Nguyen^{1*}, Truong Xuan Nguyen¹,
Van Duc Dang²

¹Hanoi University of Mining and Geology

²Institute of Information Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 7 March 2017; accepted 17 April 2017

Abstract:

Nowadays, LiDAR is a technology applied widely for many fields and sectors. LiDAR data processing is not an easy issue, while LiDAR data processing software is usually closed and quite expensive. This paper deals with the classification of LiDAR data using K-means, an important step in LiDAR data processing, to divide the points to its classes so that they can be applied to different problems.

Keywords: Classification, K-means, LiDAR, LiDAR point cloud.

Classification number: 1.2

Đặt vấn đề

LiDAR là công nghệ viễn thám mới, chủ động, sử dụng các loại tia laser để khảo sát đối tượng từ xa. Dữ liệu thu được của hệ thống là tập hợp đám mây điểm phân xạ 3 chiều của tia laser từ đối tượng được khảo sát. Hiện nay, công nghệ LiDAR đang được ứng dụng rộng

rãi trong việc khảo sát địa hình và lập bản đồ, đánh giá sản lượng gỗ trong lâm nghiệp, lập bản đồ ngập úng, địa hình đáy biển, các tuyến truyền tải, bản đồ giao thông, mạng điện thoại di động, mô phỏng mô hình đô thị... và có tiềm năng trong nhiều ứng dụng khác như mô phỏng tác động của bão, tạo mô hình 3 chiều thành phố ảo, mô phỏng thiệt hại của động đất, khai khoáng, môi trường...

Hệ thống LiDAR là một hệ thống tích hợp từ 3 thành phần chính: Hệ thống thiết bị laser, hệ thống định vị vệ tinh GNSS và hệ thống đạo hàng quán tính INS. Ở mỗi thời điểm phát xung laser, hệ thống định vị vệ tinh GNSS sẽ xác định vị trí không gian của điểm phát, và hệ thống đạo hàng quán tính sẽ xác định các góc định hướng trong không gian của tia quét. Một tín hiệu phát đi sẽ có một hay nhiều tín hiệu phản xạ. Kết quả cuối cùng sẽ có được đám mây điểm. Để sử dụng các đám mây điểm cho mục đích thành lập mô hình số độ cao (Digital elevation model - DEM), mô hình số địa hình (Digital terrain model - DTM) hay mô hình số bề mặt (Digital surface models - DSM), phải tiến hành phân loại điểm trong đám mây điểm đó. Hiện nay, có nhiều thuật toán lọc điểm được sử dụng; với từng thuật toán, các hãng cung cấp thiết bị đã xây dựng phần mềm kèm theo trong một chu trình sử dụng đã được bảo mật. Để có thể phát huy hiệu quả của công nghệ LiDAR trong công tác trắc địa - bản đồ, việc hiểu biết sâu sắc về công nghệ và phát triển được các thuật toán phân loại điểm dữ liệu LiDAR đóng vai trò quan trọng [1].

Trên thế giới, việc phân loại dữ liệu LiDAR để từ đó trích xuất ra được các đối tượng phục vụ trong công tác

*Tác giả liên hệ: nguyenthphuong85.nb@gmail.com

xây dựng bản đồ và nhiều lĩnh vực khác của đời sống xã hội đã khá phổ biến. Trong các nghiên cứu [2-4] đã sử dụng các thuật toán phân loại để tiến hành phân loại đám mây điểm LiDAR, từ đó thành lập DTM, DSM, DEM và đã có những thành công nhất định.

Tại Việt Nam, việc phân loại dữ liệu LiDAR chủ yếu được tiến hành thủ công, hầu như chưa có công trình nghiên cứu cụ thể nào đề cập đến bài toán phân loại đám mây điểm LiDAR. Nghiên cứu của Trần Đình Luật [5] đã có một số kết quả thực nghiệm ban đầu, với địa hình tại các khu vực đảo Hòn Dấu, khu vực Vũng Tàu, Cần Giờ và các khu vực cửa sông ở Đồng bằng sông Cửu Long, kết quả quét LiDAR và thành lập DEM là khả quan. Nghiên cứu của tác giả Lương Chính Kế [6] và Trần Đức Phú [7] đã đề cập đến việc sử dụng dữ liệu LiDAR để phục vụ cho nhiều lĩnh vực khác nhau. Tuy nhiên, những nghiên cứu này chỉ sử dụng dữ liệu LiDAR sau khi đã được phân loại, sử dụng mô hình DEM có sẵn. Chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sử dụng thuật toán K-means trong bài toán phân loại đám mây điểm LiDAR nhằm tìm ra phương pháp phát huy hiệu quả của công nghệ LiDAR trong công tác trắc địa - bản đồ.

Nội dung nghiên cứu

Bài toán phân loại dữ liệu

Phân loại dữ liệu là quá trình tổ chức dữ liệu theo thể loại có liên quan để có thể sử dụng và bảo vệ dữ liệu hiệu quả hơn. Phân loại dữ liệu đặc biệt quan trọng khi nói đến quản lý rủi ro, tuân thủ và bảo mật dữ liệu [8]. Hướng tiếp cận này thường sử dụng một số kỹ thuật của học máy như cây quyết định, mạng nơ ron nhân tạo, học sâu...

Quá trình phân loại dựa trên 5 thành phần cơ bản:

- Bản ghi (Record).
- Lớp (Class).
- Dự đoán (Predictors).
- Tập dữ liệu huấn luyện (Training dataset).
- Tập dữ liệu kiểm tra (Testing dataset).

Đặc trưng của tiến trình phân loại gồm những điểm sau:

- Đầu vào: Tập dữ liệu đào tạo chứa những đối tượng với thuộc tính của nó, với một số thuộc tính đã được gán nhãn.

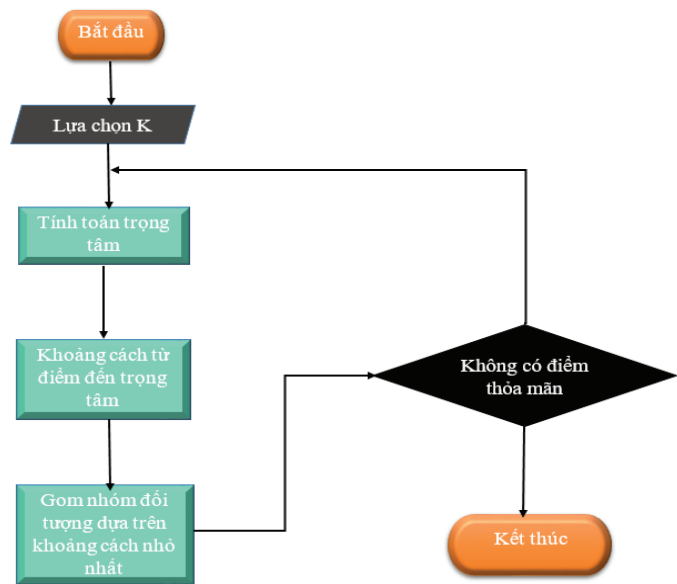
- Đầu ra: Mô hình phân lớp (Classifier) được gán bởi những nhãn cụ thể cho mỗi đối tượng (phân lớp các đối tượng theo từng thư mục), dựa trên những thuộc tính của

mỗi đối tượng.

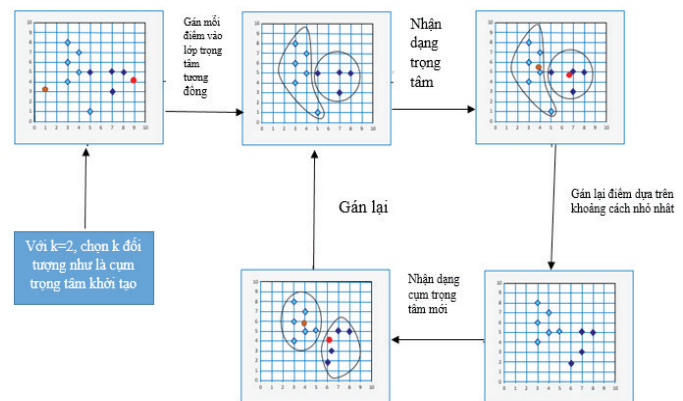
- Mô hình sử dụng để dự đoán những lớp mới, những đối tượng chưa biết. Tập dữ liệu kiểm thử cũng dùng để xác định độ chính xác của mô hình.

K-means trong bài toán phân loại

Thuật toán K-means là tìm phương pháp phân nhóm các đối tượng (Objects) đã cho vào K cụm (K là số cụm được xác định trước, $K > 0$) sao cho tổng bình phương khoảng cách giữa các đối tượng đến tâm nhóm là nhỏ nhất. Thuật toán K-means được mô tả trên hình 1 và 2.



Hình 1. Mô tả thuật toán K-means.



Hình 2. Ví dụ thuật toán K-means.

Thuật toán K-means trong bài toán phân loại dữ liệu

Trong bài toán phân loại dữ liệu, thuật toán K-means được triển khai theo các bước sau [9-11]:

Bước 1: Chọn K cụm trọng tâm khởi tạo, $z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$.

Bước 2: Phân phối mẫu trong K-means. Mẫu thường được gán với cụm trung tâm gần nhất theo công thức: $x \in S_i(n)$ nếu $|x - z_i(n)| \leq |x - z_j(n)|$ với $j = 1, 2, 3, \dots, k$; $i \neq j$; $S_i(n)$ là bộ mẫu của trọng tâm $z_i(n)$, trong đó n là chỉ số bước lặp của bài toán.

Bước 3: Tính toán trọng tâm cụm mới từ mỗi cụm $S_i(n)$. Tìm giá trị mới cho mỗi z_i . Trọng tâm cụm mới, $z_i(n+1)$ sẽ là giá trị trung bình của các điểm trong $S_i(n)$ như:

$$z_i(n+1) = (1/c_i) \sum_{x \in S_i(n)} x$$

Trong đó, c_i là tập điểm thuộc về cụm thứ i .

Bước 4: So sánh $z_i(n)$ và $z_i(n+1)$ với mọi i .

Tính toán khoảng cách giữa mỗi cặp điểm trong mỗi lần lặp liên tiếp:

a. Nếu không có sự thay đổi đáng kể, kết thúc phương pháp, một vài tiêu chí cho kết thúc như:

+ Nếu $|z_i(n+1) - z_i(n)| < T$ với mọi i

+ Nếu $\sum_{i=1}^k |z_i(n+1) - z_i(n)| < T$ với mọi i

b. Nếu không thì tiếp tục lặp các lần lặp tiếp theo từ bước 2.

K-means trong phân loại đám mây điểm LiDAR

Đặc điểm đám mây điểm LiDAR: Kết quả thu được sau khi xử lý dữ liệu không gian LiDAR gọi là đám mây điểm. Đám mây điểm đầu tiên là tập hợp các điểm độ cao, với tọa độ x, y cùng với bổ sung các thuộc tính như thời gian GPS. Các đặc trưng bề mặt được tia laser thu nhận được sau quá trình xử lý, ví dụ độ cao mặt đất, tòa nhà, tán cây, cầu vượt, và các đối tượng khác trong suốt quá trình quét được tín hiệu laser thu nhận được tạo thành đám mây điểm [1].

Một số thông số đặc trưng của đám mây điểm LIDAR:

- Tọa độ X, Y và độ cao Z : Được thu nhận dựa theo hệ thống định vị GPS, độ cao máy bay, thời gian di chuyển và phản xạ trở lại của tia laser...

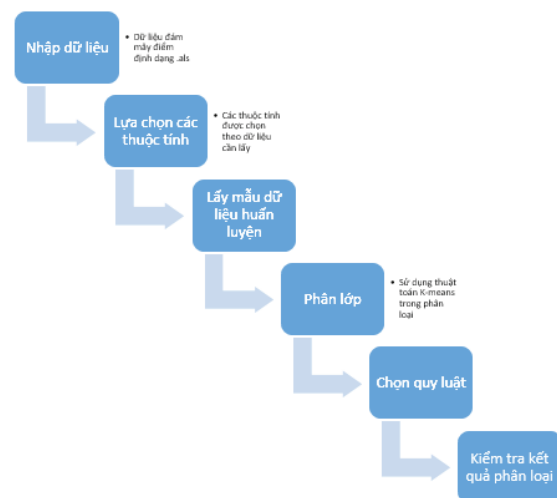
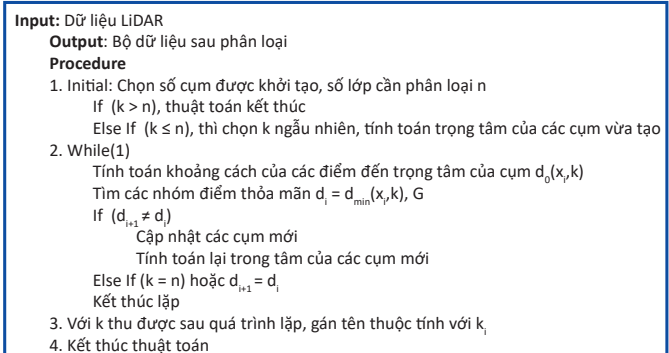
- Số lần phản xạ (Return): Các chùm tia laser sau khi chạm vào các đối tượng như tòa nhà, mặt đất, cột điện thì phản xạ (Return) ngược trở lại và được bộ thu nhận tín hiệu laser thu lại.

- Cường độ xung phản xạ (Intensity): Khi tia laser phản xạ trở lại sẽ mang theo năng lượng với một cường độ nhất định. Thông thường, cường độ xung phản xạ lớn khi tia laser tiếp xúc với mặt đất.

Ngoài ra còn có các thuộc tính của đám mây điểm

LIDAR như: Số phản hồi, góc máy bay, thời gian GPS góc quét, hướng quét...

Phân loại đám mây điểm LiDAR sử dụng K-means:
Mỗi điểm LiDAR trong quá trình phân loại được gán vào một lớp được định nghĩa trong quá trình phân loại. Các điểm này có thể được phân vào một số lớp như: Đất trồng, đường giao thông, mặt nước, rừng cây... Thông thường, các mã phân loại đại diện cho kiểu đối tượng được thu nhận trong tín hiệu phản hồi. Phân loại đám mây điểm là bước quan trọng trong quá trình trích xuất thông tin của các lớp như tòa nhà, thực vật, giao thông và mặt nước. Thuật toán phân loại sử dụng K-means sẽ lựa chọn các điểm mẫu trong mẫu ngẫu nhiên từ toàn bộ đám mây điểm. Phương pháp phân loại được thể hiện qua sơ đồ hình 3.



Hình 3. Quy trình phân loại đám mây điểm LiDAR sử dụng K-means.

Sử dụng thuật toán K-means trong phân loại đám mây điểm LiDAR được thực hiện như sau:

Để thử nghiệm thuật toán K-means trong phân loại đám mây điểm, chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm với bộ dữ liệu được đo tại thành phố Vinh, tỉnh Nghệ An với

số điểm demo là 538 điểm, mỗi điểm gồm giá trị (x, y, z), trong đó giá trị z được lấy là thuộc tính để tiến hành phân loại.

Với số cụm được lựa chọn ngẫu nhiên, qua mỗi lần thử nghiệm kết quả cho được là khác nhau. Đầu tiên, với $k = 2$, qua 2 lần lặp sẽ phân chia được hai cụm với kết quả như hình 4.

	Cluster	
	1	2
V4	1146	12198

Cluster	1	460,000
	2	78,000
Valid		538,000
Missing		1763,000

Cụm khởi tạo Kết quả phân cụm
Hình 4. Phân lớp với số cụm khởi tạo $k = 2$.

Khi số cụm được khởi tạo với giá trị $k = 10$, kết quả được thể hiện trong hình 5, 6 và 7.

	Cluster									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V4	11945	11580	12198	11696	1146	1496	3099	1796	2099	11384

Hình 5. Tâm của các cụm khởi tạo.

	Cluster									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V4	11982	11587	12185	11691	1193	1547	3102	1854	2088	11390

Hình 6. Sự thay đổi của tâm cụm khi phân loại.

Cluster	1	14,000
	2	10,000
	3	20,000
	4	19,000
	5	407,000
	6	15,000
	7	23,000
	8	8,000
	9	7,000
	10	15,000
Valid		538,000
Missing		1763,000

Hình 7. Các điểm trong các nhóm sau phân loại với $k = 10$.

Khi số cụm khởi tạo được tăng lên là 20, số lần lặp là 6, trọng tâm của các cụm mới được tạo và số điểm được gán vào các cụm cũng thay đổi, kết quả được thể hiện trong hình 8.

Cluster	1	10,000
	2	2,000
	3	1,000
	4	2,000
	5	6,000
	6	19,000
	7	2,000
	8	230,000
	9	9,000
	10	2,000
	11	1,000
	12	20,000
	13	3,000
	14	10,000
	15	15,000
	16	7,000
	17	28,000
	18	19,000
	19	147,000
	20	5,000
Valid		538,000
Missing		1763,000

Hình 8. Số điểm được gán vào cụm khi số cụm khởi tạo thay đổi.

Và khi k tăng lên là 30 thì kết quả của thuật toán với số cụm được tính toán lại trọng tâm được thể hiện trong hình 9.

Cluster	1	37,000
	2	3,000
	3	2,000
	4	7,000
	5	79,000
	6	2,000
	7	7,000
	8	3,000
	9	2,000
	10	2,000
	11	13,000
	12	2,000
	13	59,000
	14	2,000
	15	1,000
	16	2,000
	17	6,000
	18	2,000
	19	14,000

	20	1,000
	21	3,000
	22	1,000
	23	117,000
	24	10,000
	25	3,000
	26	2,000
	27	2,000
	28	1,000
	29	11,000
	30	2,000
Valid		538,000
Missing		1763,000

Hình 9. Kết quả phân cụm với $k = 30$.

Qua 4 thử nghiệm với lựa chọn số cụm khởi tạo khác nhau, có thể thấy thuật toán K-means hoạt động khá ổn

định khi giá trị missing của thuật toán không thay đổi khi k tăng dần. Do đó, kết quả phân loại là đáng tin cậy và có thể ứng dụng trong bài toán phân loại đám mây điểm LiDAR.

Kết luận

Thuật toán K-means là thuật toán điển hình trong bài toán phân cụm dữ liệu, là giải thuật dễ hiểu và dễ cài đặt. Với dữ liệu thử nghiệm, khi số cụm tăng dần, giá trị missing của thuật toán không thay đổi, vì thế thuật toán K-means hoàn toàn phù hợp với bài toán phân loại dữ liệu đám mây điểm LiDAR. Tuy nhiên, thử nghiệm mới chỉ sử dụng một thuộc tính (độ cao của dữ liệu điểm) trong phân cụm, việc giải quyết bài toán có nhiều thuộc tính sẽ là hướng phát triển tiếp theo của nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trần Đình Trí (2013), *Công nghệ LiDAR*, Đại học Mở - Địa chất.
- [2] D. Albashish (2011), "Detection and classification of leaf diseases using K-means-based segmentation and Neural Network-based classification", *Information Technology Journal*, **10**, pp.267-275.
- [3] Balasubramanian (2012), "Image classification through

intergrated K-means algorithms", *International Journal of Computer Science Issues*, **9(2)**, pp.518-524.

[4] Kun Zhang, Weihong Bi, Xiaoming Zhang, Xinghu Fu (2015), "A new K-means clustering algorithm for point cloud", *International Journal of Hybrid Information Technology*, **8**, pp.157-170.

[5] Trần Đình Luật (2015), "Khả năng ứng dụng công nghệ LiDAR xây dựng mô hình số địa hình vùng bãi bồi cửa sông ven biển trong điều kiện Việt Nam", *Tạp chí Tài nguyên và Môi trường*, **5**, tr.830-833.

[6] Lương Chính Kế (2010), *Thành lập DEM/DTM bằng công nghệ, Viện Đo ảnh và bản đồ, Đại học Bách khoa Vacsava*.

[7] Trần Đức Phú (2010), *Ứng dụng công nghệ LiDAR trong mô hình hóa lũ*, Trường Đại học Hàng hải.

[8] K. Kosi (2012), "Methods of data center classification", *Acta Polytechnica Hungarica*, **9(5)**, pp.127-137.

[9] CEE6150 (2015), *Unsupervised Classification (Cluster analysis)*, US: s.n.

[10] E. Sigova (2015), *A semi supervised approach to dialogue act classification using K-means +HMM*, KTH of Computer Science and communication.

[11] Balasubramanian (2012), "Image classification through intergrated K-means algorithms", *International Journal of Computer Science Issues*, **9(2)**, pp.518-524.

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng làm vật liệu điện cực

Nguyễn Văn Hoàng^{1*}, Nguyễn Minh Thảo², Trần Văn Mẫn¹, Lê Mỹ Loan Phụng¹

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Trung tâm Phân tích Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngày nhận bài 5/1/2017; ngày chuyển phản biện 6/1/2017; ngày nhận phản biện 17/1/2017; ngày chấp nhận đăng 7/2/2017

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả tổng hợp vật liệu điện cực cấu trúc spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (LMO) bằng phương pháp thủy nhiệt. Điều kiện tổng hợp tối ưu để đạt được vật liệu có cấu trúc đơn pha, không lẫn tạp chất được khảo sát thông qua sự thay đổi các yếu tố như: Nhiệt độ thủy nhiệt, thời gian, tỷ lệ tác chất, nhiệt độ nung mẫu, thời gian nung... Cấu trúc, thành phần, tính chất hóa lý và điện hóa của vật liệu được xác định qua các phương pháp như: Nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), quét thế vòng tuần hoàn (CV). Điều kiện tổng hợp tốt nhất đối với LMO là tỷ lệ Li:Mn = 4:3; nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C trong 192 giờ, nhiệt độ nung là 500°C trong 6 giờ. Kết quả khảo sát điện hóa cho thấy LMO có khả năng đan cài và phóng thích ion Li^+ thuận nghịch thích hợp làm vật liệu điện cực dương cho pin sạc lithium-ion. Bên cạnh đó, vật liệu cũng thể hiện tốt khả năng tích/phóng điện và tốc độ đan cài ion diễn ra nhanh chóng nên thích hợp cho ứng dụng vật liệu điện cực trong siêu tụ điện hóa.

Từ khóa: $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, pin sạc lithium, siêu tụ điện hóa, spinel, thủy nhiệt.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng cùng với vấn đề ô nhiễm môi trường nghiêm trọng tại các nước đang phát triển do sử dụng năng lượng hóa thạch đặt ra cho các nhà khoa học phải nghiên cứu tìm ra các nguồn năng lượng mới, năng lượng tái tạo và sử dụng chúng một cách hiệu quả hơn. Theo đó, việc lưu trữ và chuyển hóa năng lượng để sử dụng khi cần thiết được quan tâm đáng kể. Các nguồn điện hóa học như pin sạc và siêu tụ điện hóa cho thấy tiềm năng tích trữ năng lượng với quy mô lớn, công suất cao [1]. Để nâng cao tính năng của các nguồn điện này như công suất và năng lượng, vật liệu điện cực là một trong những thành phần quan trọng quyết định bên cạnh chất điện giải, màng ngăn, điện cực góp... [2]. Vật liệu điện cực còn giữ vai trò then chốt quyết định tính bền của nguồn điện, giá thành, vùng thế hoạt động, tính thân thiện với môi trường.

Spinel lithi mangan oxid ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, $x = 0-0,33$) được nghiên cứu rộng rãi làm vật liệu điện cực [2-14]. Vật liệu LiMn_2O_4 ($x = 0$) đạt được dung lượng cao nhưng dung lượng giảm nhanh qua các chu kỳ phóng/sạc do

hiệu ứng Jahn-Teller của ion Mn^{3+} [8,12,15]. Với cùng cấu trúc lập phương nhưng Mn có số oxy hóa +4, vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,33$) không bị ảnh hưởng bởi hiệu ứng Jahn-Teller. Trong cấu trúc này, ion Li^+ nằm ở vị trí tứ diện 8a và một phần ở vị trí bát diện 16d, phần còn lại được lấp đầy bởi các ion Mn^{4+} , oxy nằm ở vị trí 32e [7, 8]. Sự đan cài Li^+ của vật liệu cho vùng thế phẳng ở ~3,0 V vs. Li^+/Li , tương ứng với quá trình oxy hóa khử thuận nghịch của cặp $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

Vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel với acid citric ở pH = 9 có kích thước hạt 50-100 nm dùng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện lai hóa (hybrid capacitor) có dung lượng đạt 20 F/g ở mật độ dòng 4 A/g, năng lượng riêng đạt được là 31,1 Wh/g [6]. Với tác nhân tạo phức glycerin, vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ đạt được dung lượng 168 mAh/g khi quét trong khoảng thế 0-1,4 V ở tốc độ 5 mV/s trong chất điện giải Li_2SO_4 1 M và có khả năng phóng sạc hơn 900 chu kỳ với độ mất dung lượng là 1,8% [12]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện tổng hợp vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bằng phương pháp thủy nhiệt để đạt được vật liệu có kích thước nano (40-60 nm) thích hợp làm điện cực cho pin

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

Electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ used as electrode materials synthesized by hydrothermal method

Van Hoang Nguyen^{1*}, Minh Thao Nguyen²,
Van Man Tran¹, My Loan Phung Le¹

¹Faculty of Chemistry, University of Science, VNUHCM

²Chemical Analysis Center, Dong Thap University

Received 5 January 2017; accepted 7 February 2017

Abstract:

In this work, lithium manganese oxide (LMO) was successfully synthesized by hydrothermal method. The optimized conditions for LMO synthesis were investigated including molar ratio of precursors, hydrothermal/annealing temperature, calcination time, and so on. The structure, composition, and physical and electrochemical properties of the samples were determined via X-ray diffraction (XRD) technique, atomic absorption spectroscopy (AAS), and cyclic voltammetry (CV). The optimized synthesis conditions of LMO were obtained as follows: a molar ratio of $\text{Li}:\text{Mn} = 4:3$, the hydrothermal temperature of 120°C in 192 hours, and the annealing temperature of 500°C in 6 hours.

The synthesized samples exhibited the excellent reversibility of Li^+ intercalation/deintercalation in the Li-ion system. The high rate properties combined with the good charge storage of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ show a high potential for supercapacitor applications.

Keywords: Li-ion batteries, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, hydrothermal, spinel, supercapacitors.

Classification numbers: 1.4

sạc Li-ion và siêu tụ điện hóa. Các yếu tố ảnh hưởng đến hình thái, cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu tổng hợp được khảo sát gồm tỷ lệ tiền chất $\text{Li}:\text{Mn}$ và nhiệt độ nung.

Thực nghiệm

Tổng hợp vật liệu $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

Vật liệu nano spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với tiền chất $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Sigma, 99,9%) và $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Kanto, 99%). Quá trình tổng hợp gồm hai giai đoạn: Tạo sản phẩm trung gian Li-birnessite và thủy nhiệt để tạo vật liệu lithi mangan

oxid [4, 14]. Dung dịch LiOH 0,6 M/ H_2O_2 3% được cho nhanh vào dung dịch $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 0,3 M và khuấy mạnh 1000 vòng/phút trong 30 phút sau đó để yên 24 giờ, lọc rửa ba lần với nước khử ion thu được chất trung gian Li-birnessite [14]. Cho $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ và Li-birnessite vào ống teflon (tỷ lệ mol $\text{Li}:\text{Mn} = 1:3 - 6:3$), thêm nước khử ion đến 50% thể tích ống, khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút. Cho ống teflon vào bình thủy nhiệt và gia nhiệt 120°C trong 192 giờ. Lọc rửa sản phẩm với nước khử ion, sau đó sấy ở 80°C trong 12 giờ. Sản phẩm sau đó được khảo sát nhiệt độ nung, tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ và thời gian nung là 6 giờ.

Đánh giá đặc trưng lý hóa và tính chất điện hóa của vật liệu

Cấu trúc và hình thái của vật liệu được xác định bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X với bức xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm) trên máy D8 Advance (Bruker - Đức), kính hiển vi điện tử quét FESEM S4800 (Hitachi - Nhật) và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM H-7100 (Hitachi - Nhật).

Thành phần nguyên tố được xác định bằng kỹ thuật hấp thụ nguyên tử ngọn lửa acetylene/không khí trên thiết bị 240FS AA (Agilent - Mỹ), bước sóng/khe đo lần lượt cho Li và Mn là 670,8 nm/0,1 nm và 279,5 nm/0,2 nm; số oxy hóa của Mn được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử với $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,9%) và KMnO_4 (Merck, 99,9%) với độ chính xác $\pm 0,02$ [5]. Vật liệu được hòa tan trong một lượng xác định FeSO_4 trong môi trường acid H_2SO_4 và chuẩn độ lượng dư FeSO_4 bằng KMnO_4 .

Tính chất điện hóa của vật liệu được đánh giá dựa vào kỹ thuật quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong hệ đo 3 điện cực trong dung dịch điện giải Li_2SO_4 1 M với điện cực đối (CE) lưới Ti, điện cực so sánh (RE) $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ bão hòa ($E = 0,194$ V), điện cực làm việc (WE) platin phủ hỗn hợp gồm $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}:\text{Carbon Vulcan}:\text{PVdF}$ được phối trộn theo tỷ lệ 8:1:1. Hỗn hợp được trộn đều trong dung môi NMP, sau đó nhỏ lên điện cực platin đường kính 3 mm và sấy khô ở 80°C . Thế của điện cực được thay đổi từ $E_1 = 0$ đến $E_2 = 1$ V so với RE. Từ kết quả đo CV, điện dung phóng/sạc được tính bằng cách lấy tổng điện lượng phóng/sạc (Q) chia cho vùng thế được khảo sát và khối lượng vật liệu trên điện cực (m) theo công thức:

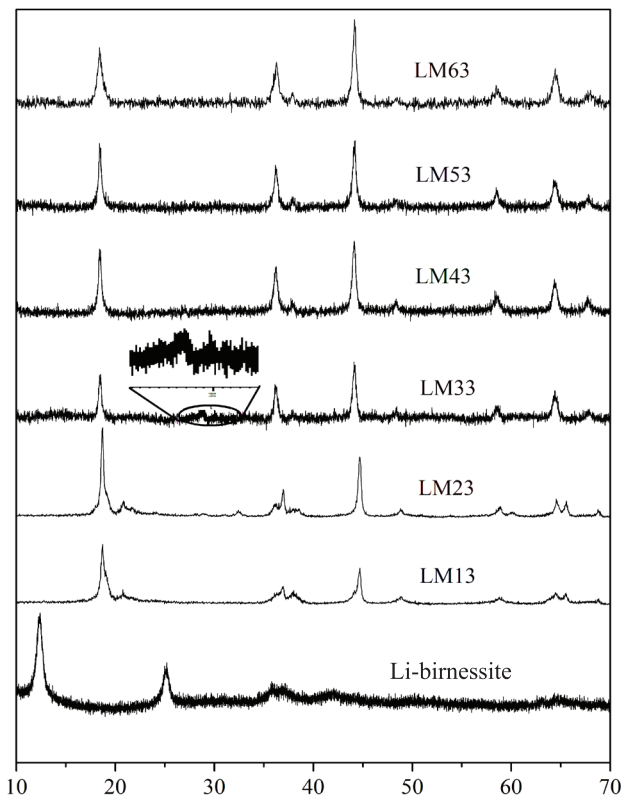
$$C = \frac{Q}{(E_1 - E_2) \times m} = \frac{1}{(E_1 - E_2) \times m} \int I dt$$

với giá trị $I > 0$ là quá trình sạc và $I < 0$ là quá trình phóng.

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất Li:Mn

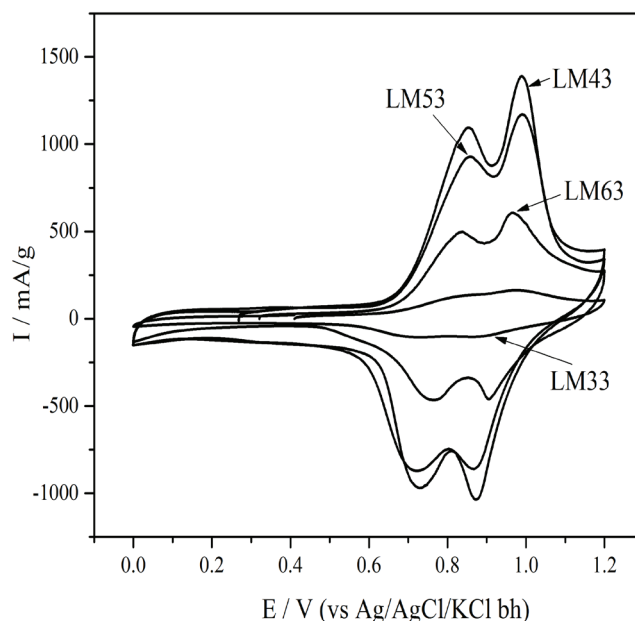
Giản đồ XRD của các mẫu thủy nhiệt ở 120°C trong 192 giờ, nung ở 400°C trong 6 giờ với tỷ lệ mol tiền chất Li:Mn thay đổi từ 1:3 đến 6:3 tương ứng được ký hiệu LM13 đến LM63 được trình bày trong hình 1. Sự kết tủa của Mn^{2+} trong dung dịch ở giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp tạo ra hợp chất birnessite $Li_xMnO_2 \cdot nH_2O$ (Li-birnessite). Giản đồ XRD của Li-birnessite có các pic nhiễu xạ chính xuất hiện ở khoảng 12° và 25°. Li-birnessite cấu trúc lớp với các ion Li^+ xen giữa các lớp tinh thể tạo bởi các bát diện MnO_6 [14] và sau khi thủy nhiệt đã chuyển thành spinel $Li_4Mn_5O_{12}$. Khi tỷ lệ Li:Mn tăng lên, pic tạp của Li_2MnO_3 ở 21° mất dần. Các mẫu LM33 đến LM63 đều chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho pha spinel ở các vị trí 18,4°; 35,9°; 37,8°; 44°; 48°; 58,1°; 64° và 67,2°, kết quả này phù hợp với dữ liệu giản đồ chuẩn của $Li_4Mn_5O_{12}$ (JCPDS 46-0810). Trong đó, mẫu LM43 có cường độ các pic cao và rõ nét, bề rộng chân pic hẹp hơn các mẫu LM53, LM63 cho thấy với tỷ lệ Li:Mn = 4:3 cho vật liệu kết tinh tốt, kích thước hạt lớn hơn các tỷ lệ khác.



Hình 1. Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi tỷ lệ Li:Mn.

Đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) ở tốc độ 1 mV/s của các mẫu LM33 đến LM63 được trình bày trong hình 2, trong đó đều xuất hiện 2 cặp pic oxy hóa khử tương ứng với cặp Mn^{4+}/Mn^{3+} ở 1,00/0,83 V và 0,84/0,72 V so với điện cực so sánh RE. Sự xuất hiện của các pic cho thấy vật liệu tích điện theo cơ chế Faraday, tức là có sự tham gia của phản ứng trao đổi điện tử mà ở đây là sự oxy hóa khử của ion Mn, đi kèm với đó là sự đan cài/phóng thích của ion Li^+ trong cấu trúc vật liệu.

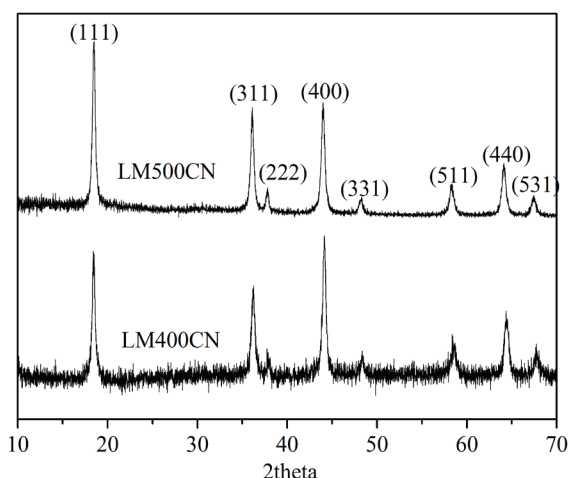
Mẫu LM33 vẫn còn tạp như quan sát qua kết quả XRD (hình 1), đường cong CV có cường độ dòng thấp nhất và các pic oxy khử khó quan sát. Mẫu tổng hợp với tỷ lệ Li:Mn = 4:3 có pic xuất hiện rõ, sắc nét, cường độ cao nhất chứng tỏ vật liệu kết tinh tốt, kích thước hạt phù hợp làm vật liệu điện cực. Ở các mẫu có tỷ lệ Li:Mn cao hơn cường độ bắt đầu giảm xuống.



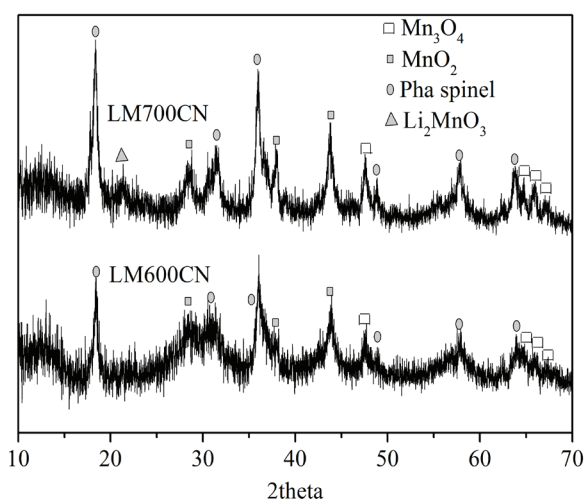
Hình 2. Đường cong CV của các mẫu LM33 đến LM63 ở tốc độ quét 1 mV/s.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Quá trình tổng hợp thủy nhiệt được thực hiện với điều kiện như mẫu LM43, sản phẩm thủy nhiệt được tiếp tục nung ở các nhiệt độ 400°C, 500°C, 600°C, 700°C tương ứng được ký hiệu là LM400CN (mẫu LM43), LM500CN, LM600CN, LM700CN. Kết quả nhiễu xạ tia X được trình bày trong hình 3.



a) Mẫu nung 400°C và 500°C.



b) Mẫu nung 600°C và 700°C.

Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu thay đổi nhiệt độ nung, cố định tỷ lệ tiền chất Li:Mn = 4:3, nhiệt độ thủy nhiệt 120°C, thời gian thủy nhiệt 192 giờ.

Khi nhiệt độ nung tăng, cường độ pic nhiễu xạ tăng lên cho thấy vật liệu kết tinh tốt hơn. Tuy nhiên, ở nhiệt độ trên 500°C $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bắt đầu phân hủy dần tạo ra LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , Mn_3O_4 , đồng thời thất thoát O_2 như được phân tích trên giản đồ phân tích nhiệt [4, 16, 17]. Các sản phẩm phân hủy này có thể được nhận thấy trên giản đồ XRD ở 600°C và 700°C (hình 3b). Mẫu nung ở 500°C (LM500CN) cho cấu trúc spinel có độ kết tinh tốt nhất, đường nền thấp, phẳng, cường độ pic cao, hình dạng pic cân đối, vì vậy nhiệt độ nung thích hợp được xác định là 500°C.

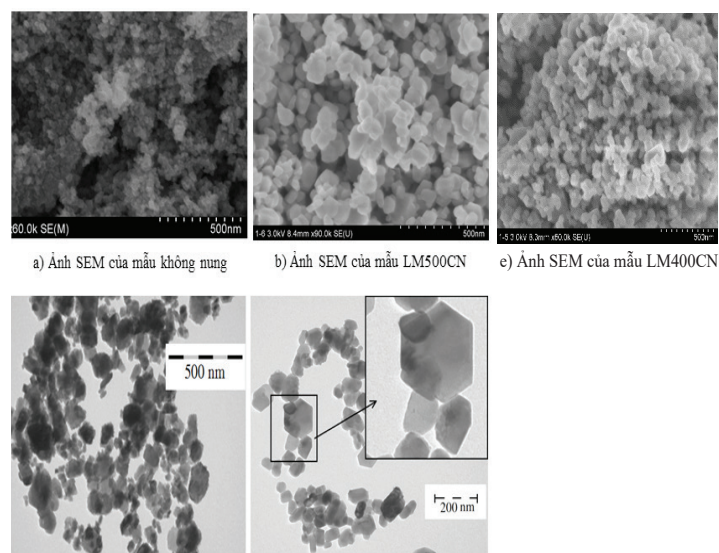
Kết quả phân tích thành phần, xác định số oxy hóa của Mn và thiết lập công thức phân tử của các mẫu khi thay đổi nhiệt độ nung được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần, số oxy hóa, công thức của các mẫu trong chuỗi thay đổi nhiệt độ nung.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ Li:Mn	Số oxy hóa	Công thức phân tử
LM400CN	0,776	$3,99 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,88}\text{Mn}_5\text{O}_{11,92}$
LM500CN	0,798	$3,98 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,99}\text{Mn}_5\text{O}_{11,95}$
LM600CN	0,731	$3,71 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,66}\text{Mn}_5\text{O}_{11,10}$
LM700CN	0,694	$3,67 \pm 0,02$	$\text{Li}_{3,47}\text{Mn}_5\text{O}_{10,91}$
Lý thuyết	0,8	+4	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$

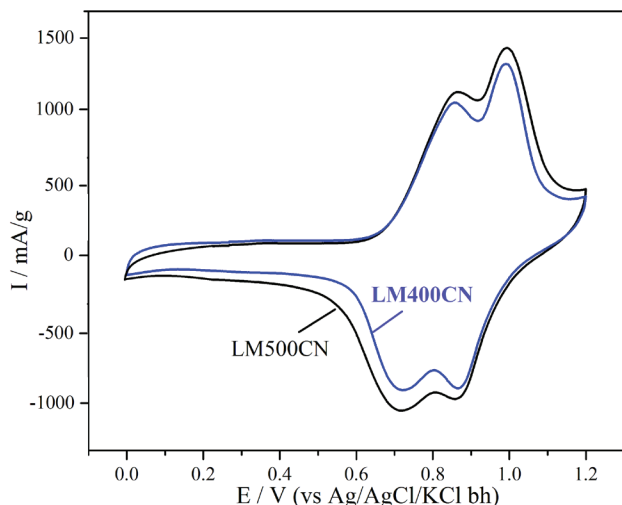
Mẫu LM500CN có tỷ lệ Li:Mn = 0,798 và số oxy hóa của Mn là $3,98 \pm 0,02$ và có công thức phân tử là $\text{Li}_{3,99}\text{Mn}_5\text{O}_{11,95}$, gần với công thức lý thuyết $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Sự giảm số oxy hóa của Mn khi tăng nhiệt độ nung và tỷ lệ các nguyên tố càng lệch khỏi công thức lý thuyết cũng được chứng minh từ các kết quả phân tích nhiệt như đã trình bày ở đoạn trên. Theo đó, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bền nhiệt đến trên 500°C và nhiệt độ càng cao thì trạng thái oxy hóa +3 của Mn càng vượt trội.

Hình thái vật liệu LMO của các mẫu tổng hợp thủy nhiệt, nung ở nhiệt độ 400°C, 500°C và mẫu không nung được trình bày trong ảnh SEM và TEM (hình 4).


Hình 4. Hình thái của mẫu LMO xử lý nhiệt khác nhau.

Vật liệu spinel thu được có kích thước hạt trong khoảng 40-60 nm và tương đối đồng đều. Mẫu nung 500°C (hình 4b) có kích thước hạt lớn hơn so với mẫu nung chỉ 400°C (hình 4e). So với các mẫu được tổng hợp thủy nhiệt ở cùng điều kiện nhưng không được nung sẽ có độ kết tinh kém hơn (hình 4a-c).

Đường cong CV của 2 mẫu LM400CN và LM500CN ở tốc độ quét 1 mV/s trong dung dịch Li_2SO_4 1 M thể hiện trong hình 5 đều có xuất hiện cặp pic oxy hóa khử thuận nghịch của $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ tại vị trí 1,00/0,86 V và 0,86/0,71 V so với RE nhưng mẫu nung ở 500°C có cường độ pic cao hơn.



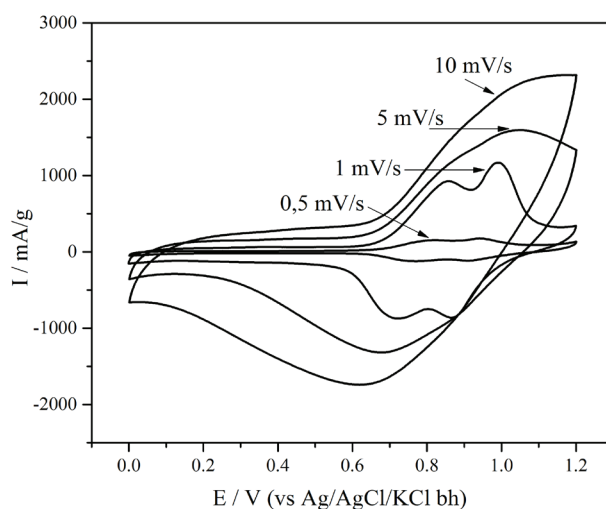
Hình 5. Đường cong CV của LM400CN và LM500CN.

Kết quả tính điện dung phóng/sạc từ phép đo CV của 2 mẫu trong hệ đo 3 điện cực ở tốc độ quét thể vòng tuần hoàn 1 mV/s được trình bày trong bảng 2 cũng cho kết quả phù hợp với điều nhận thấy trên đường cong CV. Điện dung phóng thu được khoảng 150 F/g và giá trị này của mẫu LM500CN cao hơn LM400CN khoảng 2%.

Bảng 2. Điện dung phóng/sạc của mẫu LM400CN và LM500CN.

Ký hiệu mẫu	Điện dung sạc (F/g)	Điện dung phóng (F/g)
LM400CN	184,9	148,2
LM500CN	193,0	151,3

Ảnh hưởng của tốc độ quét thể vòng tuần hoàn đến khả năng đan cài/phóng thích ion Li^+ của mẫu LM500CN được thể hiện trong hình 6. Các tốc độ quét 0,5 mV/s, 1 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s được tiến hành khảo sát. Ở tốc độ quét từ 0,5 mV/s đến 1 mV/s vẫn còn thấy rõ cặp pic oxy hóa khử thuận nghịch của $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Khoảng cách giữa các pic oxy hóa và khử tương ứng dần rộng khi tăng tốc độ quét. Tốc độ quét từ 5 mV/s trở lên không phân biệt được các pic này và hình dạng của đường cong CV càng bất đối xứng.



Hình 6. Đường cong CV của mẫu LM500CN ở các tốc độ quét khác nhau.

Kết quả tính toán điện dung phóng/sạc của mẫu LM500CN theo tốc độ quét thể vòng tuần hoàn được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Điện dung theo tốc độ quét của mẫu LM500CN.

Tốc độ (mV/s)	Điện dung sạc (F/g)	Điện dung phóng (F/g)
0,5	123,8	83,3
1,0	193,0	151,3
5,0	132,5	129,2
10,0	60,1	99,0

Kết quả cho thấy ở mẫu LM500CN đạt giá trị điện dung lớn nhất với tốc độ quét chậm 1 mV/s. Tốc độ quét thể thấp hơn điện dung thu được thấp hơn. Ngoài ra, khi tốc độ quét thể tăng, giá trị điện dung giảm do ion Li^+ chỉ đan cài/phóng thích ở gần bề mặt mà chưa đi sâu vào trong các hạt vật liệu. Ở tốc độ quét 10 mV/s vật liệu vẫn duy trì hơn 65% giá trị điện dung ở tốc độ 1 mV/s.

Kết luận

Vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ đơn pha và cấu trúc ổn định, hoạt tính điện hóa tốt đã được tổng hợp với tỷ lệ tiền chất $\text{Li}:\text{Mn} = 4:3$; nhiệt độ thủy nhiệt là 120°C trong 192 giờ, nhiệt độ thiêu kết là 500°C trong 6 giờ. Kích thước hạt của vật liệu trong khoảng 40-60 nm và các hạt có hình dạng xác định và khá đồng đều. Vật liệu thể hiện tính chất phóng - tích điện và đan cài thuận nghịch ion Li^+ trong Li_2SO_4 1 M ở vùng thế 0-1,2 V và cho giá trị điện dung 100-150 F/g.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2016-18-03 và nhiệm vụ thường xuyên NVTX2016-08-03. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gomez-Romero (2015), "Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries", *Chem. Soc. Rev.*, **44**, pp.1777-1790.
- [2] B. Scrosati, J. Garche (2010), "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources*, **195**, pp.2419-2430.
- [3] C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, J.B. Goodenough (1996), "Chemical and Magnetic Characterization of Spinel Materials in the LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ System", *J. Solid State Chem.*, **123**, pp.255-266.
- [4] Y. Zhang, H. Wang, B. Wang, H. Yan, A. Ahnizay, M. Yoshimura (2002), "Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by a hydrothermal method", *Mater. Res. Bull.*, **37**, pp.1411-1417.
- [5] H.M. Wu, J.P. Tu, Y.F. Yuan, X.T. Chen, J.Y. Xiang, X.B. Zhao, G.S. Cao (2006), "One-step synthesis LiMn_2O_4 cathode by a hydrothermal method", *J. Power Sources*, **161**, pp.1260-1263.
- [6] V. Tran, L.T.N. Huynh, C.T. Ha, T.M. Nguyen, M.L.P. Le (2016), "Electrochemical properties of non-stoichiometric nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ for hybrid capacitors", *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, pp.15012-15020.
- [7] S. Ivanova, E. Zhecheva, D. Nihtianova, M. Mladenov, R. Stoyanova (2013), "Electrochemical intercalation of Li^+ into nanodomain $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ", *J. Alloys Compd.*, **561**, pp.252-261.
- [8] Y. Fu, H. Jiang, Y. Hu, L. Zhang, C. Li (2014), "Hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ nano/micro structure as superior cathode materials for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **261**, pp.306-310.
- [9] M.J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho (2014), "High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries", *Nano Lett.*, **14**, pp.993-999.
- [10] T. Kanasaku, K. Amezawa, N. Yamamoto (2000), "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of Li-Mn-spinel", *Solid State Ionics*, **133**, pp.51-56.
- [11] K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, G. Henriksen (2004), "Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications", *J. Power Sources*, **129**, pp.14-19.
- [12] Y. Zhao, Q. Lai, H. Zeng, Y. Hao, Z. Lin (2013), " $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ prepared using L-lysine as additive and its electrochemical performance", *Ionics*, **19**, pp.1483-1487.
- [13] T. Takada, H. Hayakawa, E. Akiba (1995), "Preparation and Crystal Structure Refinement of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ by the Rietveld Method", *J. Solid State Chem.*, **115**, pp.420-426.
- [14] Q. Feng, Y. Higashimoto, K. Kajiyoshi, K. Yamagisawa (2001), "Synthesis of lithium manganese oxides from layered manganese oxides by hydrothermal soft chemical process", *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, pp.269-271.
- [15] J. Kim, A. Manthiram (1998), "Low Temperature Synthesis and Electrode Properties of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, pp.L53-L55.
- [16] M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, C.S. Johnson (1996), "Thermal Stability of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ Electrodes for Lithium Batteries", *J. Solid State Chem.*, **125**, pp.274-277.
- [17] T. Takada, H. Hayakawa, T. Kumagai, E. Akiba (1996), "Thermal Stability and Structural Changes of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ under Oxygen and Nitrogen Atmosphere", *J. Solid State Chem.*, **121**, pp.79-86.

Tổng hợp xúc tác PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxy hóa etanol

Vũ Thị Thu Hà*, Trần Thị Liên, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Quang Minh,

Nguyễn Thị Thảo, Vũ Tuấn Anh

Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

Ngày nhận bài 9/1/2017; ngày chuyển phản biện 12/1/2017; ngày nhận phản biện 6/2/2017; ngày chấp nhận đăng 13/2/2017

Tóm tắt:

Bài báo giới thiệu các loại xúc tác trên cơ sở Pt mang trên graphene oxit đã khử (rGO) được tổng hợp và đặc trưng bởi các phương pháp hóa lý TEM, Raman và EDX. Các xúc tác đều cho thấy, pha hoạt tính là các hạt tiểu phân kích thước đồng đều (khoảng 2÷20 nm), phân tán trên chất mang graphene. Hoạt tính điện hóa của các xúc tác này được đánh giá bằng các phương pháp quét thế - dòng tuần hoàn, phương pháp quét dòng theo thời gian ở thế cố định và phương pháp quét thế theo thời gian ở dòng cố định trong môi trường kiềm. Đáng chú ý, các kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng sự tồn tại của Al, Si, Co và Ni làm tăng cường hoạt tính của Pt trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol theo thứ tự sau: $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO \approx Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO \gg Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO > Pt_{2,5}Co_{14}/rGO > Pt_{20,5}/rGO$. Đặc biệt, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ thể hiện độ ổn định của hoạt tính điện hóa cao nhất trong số các xúc tác khảo sát. Sự có mặt của Al và Al-Si giúp cải thiện độ phân tán của các tiểu phân nano Pt trên bề mặt chất mang rGO, dẫn đến làm tăng hoạt tính và độ ổn định hoạt tính điện hóa của xúc tác. Bên cạnh đó, xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$, với một lượng nhỏ Si và Al, có hoạt tính tương đương xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$, với lượng lớn Al. Sự cải thiện đáng kể hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol đã mở ra tiềm năng ứng dụng các xúc tác này với vai trò là chất xúc tác trong pin nhiên liệu sử dụng etanol trực tiếp trong môi trường kiềm.

Từ khóa: DEFC, oxy hóa điện hóa etanol, rGO, xúc tác Pt/rGO.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Trong những năm gần đây, pin nhiên liệu dùng etanol trực tiếp (DEFC) đã thu hút được sự chú ý của nhiều nhà khoa học. So với các loại pin nhiên liệu khác như pin nhiên liệu dùng metanol hay axit foocmic, pin nhiên liệu dùng etanol có mật độ năng lượng lý thuyết cực đại cao hơn, ít độc hại hơn và nguyên liệu etanol có thể thu được từ quá trình lên men sinh khối lignocellulose [1, 2]. Tuy nhiên, phản ứng oxy hóa hoàn toàn etanol khó có thể xảy ra do sự khó khăn trong việc phá vỡ liên kết C-C của etanol để tạo thành CO_2 và H_2O [3]. Pt và các xúc tác trên cơ sở Pt được coi là các giải pháp tiềm năng để giải quyết vấn đề nêu trên, bởi các xúc tác này phù hợp với quá trình oxy hóa các phân tử hữu cơ có mạch cacbon ngắn. Nhưng đến nay, các ứng dụng thực tiễn của pin DEFC vẫn bị hạn chế bởi việc sử dụng điện cực Pt nguyên khối là rất tốn kém. Ngoài ra, điện cực Pt có thể dễ dàng bị ngộ độc bởi quá trình hấp phụ các sản phẩm trung gian trong quá trình oxy hóa etanol như axetanđêhit, axit axêtic...

Để giảm thiểu quá trình ngộ độc, một số tổ hợp xúc tác đa kim loại như Pt-Pd nano ống [4] hay hợp kim nano sợi Pd-M (M = Pt, Au) [5] đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, để nâng cao hơn nữa hoạt tính điện hóa của xúc tác và hạn chế sử dụng các kim loại quý, việc pha tạp với các kim loại không thuộc nhóm kim loại quý và sử dụng chất mang graphene là một lựa chọn ưu việt. Thật vậy, với các tính chất hóa lý tuyệt vời như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng tính theo lý thuyết lớn ($\sim 2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), graphene giúp tăng khả năng phân tán của các kim loại hoạt tính. Điển hình như các xúc tác anot Pt_xM_y/rGO , với M = Ru, Co, Ni [6-8].

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu điều chế các tổ hợp xúc tác Pt/rGO, được biến tính bởi các chất xúc tiến trên cơ sở Al, Al-Si, Co, Ni, hướng tới ứng dụng làm chất xúc tác anot trong pin DEFC. Các chất xúc tác biến tính này thể hiện hoạt tính cao trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol trong môi trường kiềm, đồng thời thể hiện độ bền điện hóa được cải thiện rõ rệt so với xúc tác Pt/rGO không biến tính.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0915322263; Email: ptmd2004@yahoo.fr

Synthesis of PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) catalysts with high electrochemical performance for ethanol oxidation

Thi Thu Ha Vu*, Thi Lien Tran, Minh Dang Nguyen, Quang Minh Nguyen, Thi Thao Nguyen, Tuan Anh Vu

National Key Laboratory for Petro Chemical and Refinery Technologies, Vietnam Institute of Industrial Chemistry

Received 9 January 2017; accepted 13 February 2017

Abstract:

In the study, several Pt-based anode catalysts supported on reduced graphene oxide (rGO) were prepared and characterized by means of TEM, Raman, and EDX. Good particle dispersion onto the graphen support, similar particle sizes (around 2÷20 nm), and the presence of promoters were observed in all cases. Their electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry in alkaline media. Notably, electrochemical tests showed that the presence of Al, Si, Co, and Ni enhanced the activity of Pt towards ethanol electro-oxidation in the following order: $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO \approx Pt_{22.1}Al_{1.7}Si_{3.1}/rGO > Pt_{2.4}Ni_{11.1}/rGO > Pt_{2.5}Co_{14}/rGO > Pt_{20.5}/rGO$. In particular, $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO$ catalyst exhibited the best catalytic stability for ethanol oxidation. The presences of Al and Al-Si improved the dispersion of Pt nanoparticles on the surface of rGO, which is assumed to be the main reason for improving the activity and stability of the catalysts. Besides, the $Pt_{22.1}Al_{1.7}Si_{3.1}/rGO$ catalyst, with a small amount of Si and Al, has the catalytic activity comparable to the activity of the $Pt_{11.5}Al_{12.7}/rGO$ catalyst, with a large amount of Al. The remarkable improvement of the ethanol electro-oxidation activity was found in alkaline media, providing potential applications of these materials as catalysts for alkaline direct ethanol fuel cells.

Keywords: DEFC, ethanol electro-oxidation, Pt/rGO catalyst, rGO.

Classification number: 1.4

Thực nghiệm

Hóa chất

Graphite tróc nở được cung cấp bởi SGL Carbon GmbH (Đức). Các hoá chất khác gồm $KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2SO_4 đặc 98%, H_2O_2 30%, HCl , $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 99%, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 98%, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 98%, ethylen glycol (EG), Al-triisopropoxit 99,99%, Tetraethyl orthosilicat (TEOS) 99%, etanol 99,9% và isopropanol (IPA) 99,5% có nguồn gốc từ Merck. Nước cất hai lần được điều chế tại phòng thí nghiệm.

Tổng hợp xúc tác Pt/rGO và Pt_xM_y/rGO ($M = Al, Al-Si, Co, Ni$)

Graphen oxit (GO) được tổng hợp từ graphit tróc nở bằng phương pháp Hummer cải tiến [9]. Huyền phù GO được pha loãng đạt nồng độ 2 mg.ml^{-1} . Pha xúc tiến trên cơ sở kim loại Al, Al-Si, Co, Ni được ký hiệu đơn giản là $M = Al, Al-Si, Co, Ni$. Các xúc tác trên cơ sở Pt/rGO có chứa pha xúc tiến được ký hiệu chung là Pt_xM_y/rGO , trong đó x và y lần lượt là giá trị biểu diễn % khối lượng (% kl) của Pt và của các pha xúc tiến tương ứng, được xác định bằng phương pháp EDX.

Xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Al-Si$) được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong [10]. Xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Al$) được tổng hợp bằng phương pháp tương tự như trên nhưng không có mặt tiền chất của Si là TEOS, đồng thời hàm lượng Al tính toán theo lý thuyết tương đương với 20% so với khối lượng rGO. Để tổng hợp xúc tác Pt_xM_y/rGO ($M = Co$ hoặc Ni), lấy 25 ml huyền phù GO vào bình teflon rồi thêm một lượng vừa đủ dung dịch muối $M(CH_3COO)_2$ và dung dịch H_2PtCl_6 (nồng độ mỗi dung dịch là 10mM), sao cho tương đương với 20% kl mỗi kim loại M/rGO và 5% kl Pt/rGO theo tính toán lý thuyết. Hỗn hợp phản ứng được rung siêu âm trong 10 phút. Sau đó thêm vào hỗn hợp này 30 ml EG. Hỗn hợp tiếp tục được đồng nhất hoá bằng cách rung siêu âm trong 10 phút. Hỗn hợp phản ứng được chiếu vi sóng với công suất 600 W, trong 3 phút. Sau phản ứng, lọc và rửa sản phẩm nhiều lần bằng nước cất. Chất rắn thu được được sấy chân không ở $45^\circ C$ trong 12 h. Xúc tác Pt/rGO (chứa 40% kl Pt) được tổng hợp ở cùng điều kiện để đánh giá ảnh hưởng của chất xúc tiến M ($M = Al, Al-Si, Co, Ni$).

Đặc trưng tính chất và đánh giá hoạt tính xúc tác

Sự phân tán của pha hoạt tính trên chất mang của các xúc tác được quan sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua TEM (JEOL-JEM-1010). Thành phần các nguyên tố của xúc tác được phân tích bởi phương pháp EDX (Genes). Phổ Raman được đo ở nhiệt độ phòng, trên thiết

bị Horiba HR 800, sử dụng tia laser ion Ar^+ ở bước sóng 514 nm.

Hệ điện cực làm việc được chuẩn bị theo quy trình mô tả trong [10]. Hoạt tính điện hóa của xúc tác trong phản ứng oxy hóa etanol (EOR) được thực hiện trên thiết bị PGS-ioc-HH12 Potentiostat/Galvanostat, ở nhiệt độ phòng bởi các phép đo quét dòng thế tuần hoàn (CV), trong khoảng thế từ -0,8 đến 0,5 V, với tốc độ quét thế 50 mV/s, trong dung dịch $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1M + NaOH 0,5M. Độ bền xúc tác được đánh giá bằng đường quét dòng theo thời gian (CA) tại thế không đổi. Xúc tác có hoạt tính điện hóa cao nhất được kiểm tra độ bền bằng cách quét 300 vòng CV liên tục trong điều kiện như trên. Xúc tác phủ trên điện cực trước và sau khi quét được chụp ảnh TEM để đánh giá sự thay đổi về hình thái cấu trúc.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng tính chất

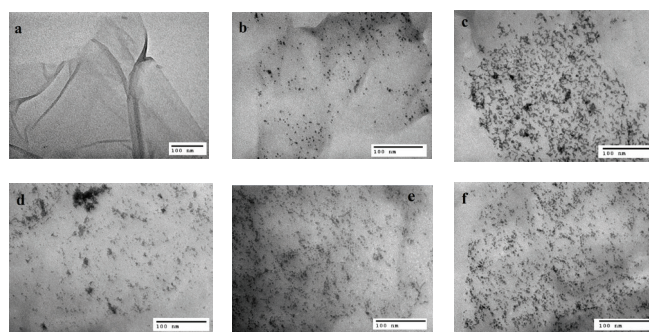
Kết quả xác định hàm lượng pha hoạt tính trên bề mặt xúc tác bằng phương pháp EDX được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích EDX của các xúc tác.

Xúc tác	Pt (%kl)	M (%kl)
$\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$	20,5	-
$\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$	2,5	14
$\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$	2,4	11,1
$\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$	11,5	12,7
$\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$	22,1	1,7 (Al) 3,1 (Si)

Dễ dàng nhận thấy, hàm lượng Pt tính toán theo lý thuyết dao động từ 5÷40% kl nhưng hàm lượng Pt trên bề mặt đo được chỉ đạt khoảng 50% so với giá trị lý thuyết và không quá 23% kl. Các kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với công bố trước đó [11]. Hình 1 giới thiệu ảnh TEM của các vật liệu khác nhau. Hình 1a cho thấy hình ảnh của rGO là các tấm màng mỏng, rộng và nhiều nếp gấp.

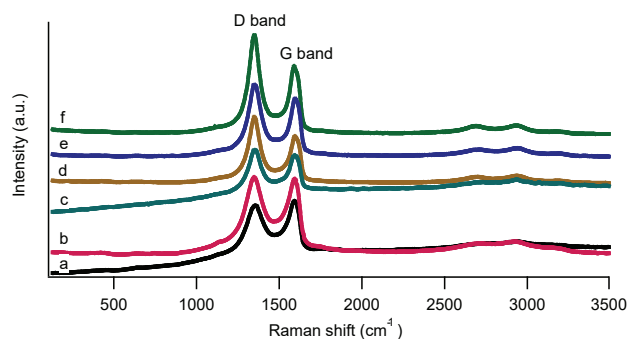
Có thể nhận thấy, hình 1b-f thể hiện sự khác biệt rõ rệt về độ phân tán của các tiểu phân trên rGO giữa xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ có và không có chất xúc tiến. Đối với xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ (hình 1b), các tiểu phân phân bố khá thưa và không đồng đều trên màng rGO, thậm chí nhiều chỗ còn không quan sát thấy pha xúc tiến. Kích thước trung bình của các tiểu phân Pt đối với xúc tác $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$ nằm trong khoảng 4÷7 nm.



Hình 1. Ảnh TEM của các loại vật liệu khác nhau: a- rGO, b- $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$, c- $\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$, d- $\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$, e- $\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$ và f- $\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$.

Hình 1c-e giới thiệu ảnh TEM của các xúc tác $\text{Pt}_x\text{M}_y/\text{rGO}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}$). Dễ dàng nhận thấy các tiểu phân của pha xúc tiến phân bố dày đặc nhưng không đồng đều, xuất hiện một vài vị trí ở đó các tiểu phân co cụm với nhau thành các cụm hạt. Ảnh TEM của mẫu $\text{Pt-Co}/\text{rGO}$ (hình 1c) cho thấy các tiểu phân có dạng sợi ngắn, chiều dài 10÷20 nm, bề ngang khoảng 4 nm. Sự phân bố dày đặc của các pha Pt-Co trên chất mang hoàn toàn tương thích với kết quả đo hàm lượng các pha trên bề mặt bằng EDX nêu trên. Đặc biệt, trên ảnh TEM của xúc tác được biến tính bởi Al (hình 1e) hoặc Al và Si (hình 1f) quan sát thấy các tiểu phân được phân bố đồng đều trên chất mang, với kích thước các tiểu phân nằm trong khoảng 2,5÷3 nm. Hoàn toàn không quan sát thấy sự co cụm của các tiểu phân. Các kết quả trên đây chứng tỏ so với mẫu chỉ có Pt, sự có mặt chất xúc tiến nói chung và chất xúc tiến trên cơ sở Al hoặc Al và Si đã tác động tích cực đến sự phân tán của các tiểu phân Pt trên bề mặt rGO.

Kết quả đặc trưng sự sắp xếp trật tự hay mất trật tự trong cấu trúc tinh thể của các vật liệu cacbon bằng phương pháp phổ Raman được trình bày trong hình 2.

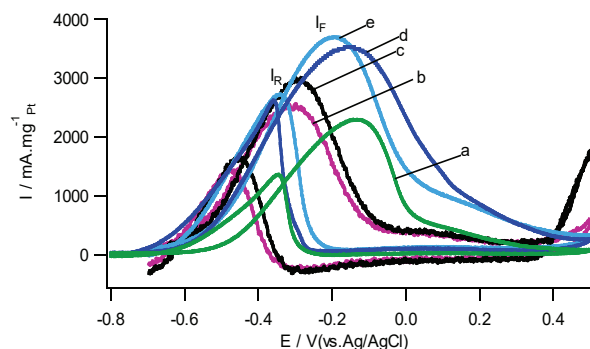


Hình 2. Phổ Raman của các loại vật liệu khác nhau: a- rGO, b- $\text{Pt}_{20,5}/\text{rGO}$, c- $\text{Pt}_{2,5}\text{Co}_{14}/\text{rGO}$, d- $\text{Pt}_{2,4}\text{Ni}_{11,1}/\text{rGO}$, e- $\text{Pt}_{11,5}\text{Al}_{12,7}/\text{rGO}$ và f- $\text{Pt}_{22,1}\text{Al}_{1,7}\text{Si}_{3,1}/\text{rGO}$.

Như đã thấy, tất cả các mẫu vật liệu GO, $Pt_{20,5}/rGO$ và Pt_xM_y/rGO , đều có hai đỉnh pic đặc trưng: Đỉnh D ở vị trí 1350 cm^{-1} tương ứng với số lượng các liên kết sp^3 có mặt trong graphene cũng như các khuyết tật trong các nguyên tử carbon sp^2 ; đỉnh G ở vị trí 1590 cm^{-1} tương ứng với các dao động của mức E_{2g} có trong các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 trong cấu tạo lục lăng của graphene. Giá trị tỷ lệ về cường độ của đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) của tất cả các xúc tác Pt_xM_y/rGO và $Pt_{20,5}/rGO$ đều cao hơn so với giá trị thu được đối với GO chứng tỏ GO đã được khử thành rGO [12].

Đánh giá hoạt tính điện hóa

Đường quét dòng thế tuần hoàn, với các giá trị mật độ dòng quét thuận (I_F) và mật độ dòng quét nghịch (I_R), của các xúc tác khác nhau được thể hiện trên hình 3 và bảng 2. So với xúc tác không chứa chất xúc tiến $Pt_{20,5}/rGO$, các xúc tác Pt_xM_y/rGO có hoạt tính điện hóa tăng rõ rệt. Đặc biệt, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ và xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ đều cho mật độ dòng I_F rất cao, gấp $\approx 1,6$ lần so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Sự có mặt của một lượng nhỏ Si cùng với Al trong xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ có vai trò tăng cường hoạt tính xúc tác tương tự như sự có mặt của một lượng lớn Al (trong xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$). Điều này thể hiện hiệu ứng hiệp trợ giữa Al và Si. Tuy nhiên, để hiểu rõ về vấn đề này, cần tiến hành nhiều nghiên cứu có hệ thống và toàn diện hơn. Ngoài ra, với các xúc tác được biến tính bởi Co hoặc Ni, mặc dù lượng Pt đưa vào rất nhỏ ($\sim 2,5\%$ kl) nhưng sự có mặt của kim loại thứ hai đã cải thiện đáng kể tín hiệu điện hóa (giá trị I_F đều cao hơn xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$). Hơn nữa, hai xúc tác nêu trên có tỷ lệ I_F/I_R - đặc trưng cho khả năng chống ngộ độc bởi sự hấp phụ của các hợp chất trung gian lần lượt là 1,79 và 1,80, cao hơn rõ rệt so với các xúc tác được khảo sát.

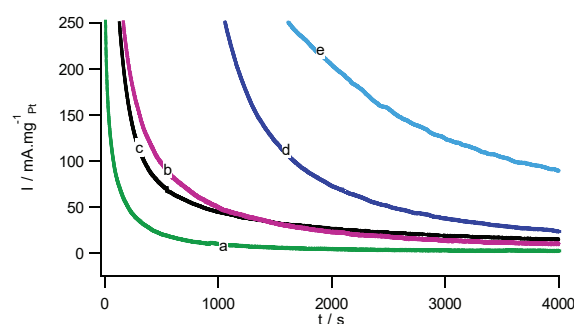


Hình 3. Đường quét dòng thế tuần hoàn (CV) của các xúc tác: a- $Pt_{20,5}/rGO$, b- $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$, c- $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$, d- $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ và e- $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Bảng 2. Hoạt tính điện hóa các xúc tác (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Xúc tác	I (mA/mg _{Pt})		I _F /I _R
	I _F	I _R	
$Pt_{20,5}/rGO$	2348	1416	1,66
$Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$	2550	1423	1,79
$Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$	2966	1648	1,80
$Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$	3518	2622	1,34
$Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$	3691	2724	1,36

Các kết quả này cho thấy, việc đưa thêm pha xúc tiến (đơn hay đa kim loại) dù chỉ với hàm lượng nhỏ đã làm tăng mật độ và cải thiện quá trình phân tán các hạt nano Pt, do đó làm tăng khả năng tiếp xúc của Pt với etanol. Nói cách khác, các chất xúc tiến đã mang lại một môi trường phản ứng thuận lợi cho việc hấp phụ etanol lên bề mặt chất xúc tác, đồng thời việc pha tạp các kim loại chuyển tiếp (Co, Ni) đã làm giảm thiểu việc sử dụng Pt một cách hiệu quả mà vẫn đảm bảo hoạt tính oxy hóa điện hóa etanol trong môi trường kiềm.

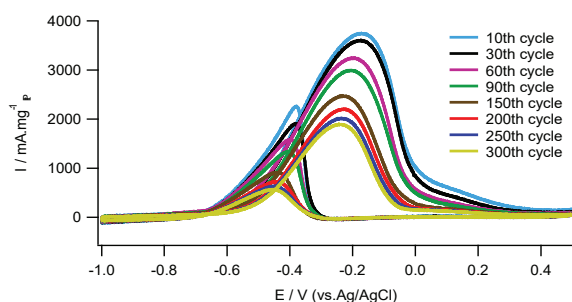


Hình 4. Đường quét CA của các xúc tác: a- $Pt_{20,5}/rGO$, b- $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$, c- $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$, d- $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ và e- $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (NaOH 0,5M và etanol 1M, 50 mV/s).

Độ bền của các xúc tác trong phản ứng oxy hóa điện hóa etanol được đánh giá bởi các đường quét dòng theo thời gian (CA) chỉ ra trên hình 4. Dễ dàng nhận thấy tất cả các xúc tác đều có mật độ dòng suy giảm rõ rệt trong khoảng thời gian ban đầu là do hiện tượng ngộ độc xúc tác bởi các lớp oxit trên bề mặt và các hợp chất trung gian chứa cacbon sinh ra trong quá trình oxy hóa etanol. Trong số này, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ (hình 4e) có mật độ dòng oxy hóa ban đầu cao nhất; giảm tương đối chậm trong khoảng 1000 s đầu; sau đó giảm khá nhanh. Sau 4000 s, mật độ dòng còn lại của xúc tác này đạt 89,1 mA/mg_{Pt} (gấp 6,7 lần so với giá trị đo được trên xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$). Đặc biệt, có giá trị mật độ dòng oxy hóa ban đầu xấp xỉ so với xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$ nhưng xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ thể hiện độ bền rất tốt trong môi trường

kiểm. Đường CA của xúc tác này (hình 4e) giảm chậm dần trong suốt khoảng thời gian dài và sau 4000 s quét, mật độ dòng còn lại cao gấp 3,9 lần so với giá trị đo được trên xúc tác $Pt_{22,1}Al_{1,7}Si_{3,1}/rGO$. Xúc tác $Pt_{2,4}Ni_{11,1}/rGO$ và $Pt_{2,5}Co_{14}/rGO$ cho mật độ dòng sau khi quét 4000 s xấp xỉ nhau, lần lượt là 38,32 mA/mg_{Pt} và 36,15 mA/mg_{Pt}, cao hơn đáng kể so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$ (13,4 mA/mg_{Pt}). Rõ ràng, việc bổ sung pha xúc tiến trên cơ sở kim loại đã khảo sát nói chung và Al cũng như tổ hợp Al-Si nói riêng làm tăng hoạt tính điện hóa, đồng thời cải thiện đáng kể độ bền của xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Vai trò làm bền hoạt tính của Al sẽ được làm rõ hơn trong các nghiên cứu sâu hơn sau này.

Kết quả khảo sát thời gian sống của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ được trình bày ở hình 5. Sau 10 vòng quét đầu tiên hoạt hóa xúc tác, hoạt tính điện hóa của xúc tác $Pt_{11,5}Al/rGO$ trở nên ổn định. Bằng cách sử dụng giá trị I_F của vòng quét này làm đối chứng (gọi là I_{F0}) nhận thấy 100 vòng quét tiếp theo bắt đầu có hiện tượng giảm nhẹ mật độ dòng, mức độ giảm tiếp tục tăng sau 150 vòng quét (còn 72,3% so với I_{F0}). Sau khi kết thúc vòng quét thứ 300 mật độ dòng I_F còn xấp xỉ 51% so với I_{F0} .

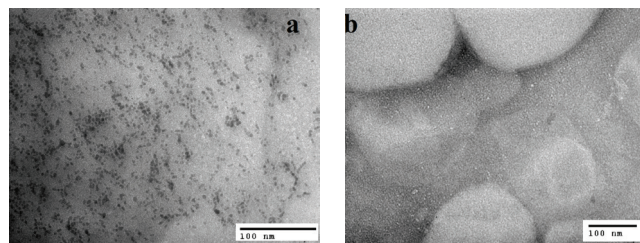


Hình 5. Đường quét CV của $Pt_{11,5}Al/rGO$ sau 300 vòng quét (NaOH 0,5M và etanol 1M, 50 mV/s).

Kết quả này cho thấy, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ có độ ổn định hoạt tính trong phản ứng oxy hóa etanol cao với giá trị đã được công bố đối với xúc tác $PtRu/3DGF$, khảo sát trong môi trường axit: Giảm còn 44% sau 500 vòng quét [6].

Ngoài ra, thế oxy hóa bắt đầu của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ hầu như không thay đổi ở các vòng quét khác nhau (-0,7 V). Điều này giúp củng cố nhận định về độ bền của xúc tác trong môi trường khảo sát.

Kết quả khảo sát đặc trưng cấu trúc tế vi của xúc tác phủ trên điện cực trước và sau khi quét bằng phương pháp TEM (hình 6) cho thấy sau 300 vòng quét, các tiểu phân trên bề mặt rGO đã kết tụ và biến đổi về hình thái cấu trúc thành các cụm hạt kích thước lớn, phân bố rời rạc. Chính điều này đã làm giảm hoạt tính xúc tác. Vì vậy, cần bổ sung các nghiên cứu cải thiện tính bền của xúc tác thông qua việc cải thiện sự kết tụ của các pha hoạt tính trong quá trình làm việc của điện cực.



Hình 6. Ảnh TEM của xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ trước (a) và sau (b) quét 500 vòng (NaOH 0,5M, etanol 1M, 50 mV/s).

Kết luận

Đã tổng hợp thành công các loại xúc tác Pt_xM_y/rGO khác nhau, sử dụng chất xúc tiến lần lượt là tổ hợp giữa Al-Si hoặc Al hoặc Co hoặc Ni. Đã chứng minh được vai trò của các chất xúc tiến trong việc tăng độ phân tán của pha hoạt tính trên bề mặt rGO dẫn đến làm tăng hoạt tính điện hóa và cải thiện độ bền hoạt tính. So với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$, xúc tác biến tính bởi Al hoặc Al-Si có hoạt tính oxy hóa etanol tăng gấp 1,6 lần. Đặc biệt xúc tác biến tính bởi Al có độ bền hoạt tính tăng ~ 6,7 lần so với xúc tác $Pt_{20,5}/rGO$. Kết quả nghiên cứu cho thấy, xúc tác $Pt_{11,5}Al_{12,7}/rGO$ là một xúc tác hiệu quả cho pin DEFC. Mặt khác, các kết quả này cũng mở ra nhiều hướng nghiên cứu chuyên sâu hơn về vai trò của Al trong việc nâng cao hoạt tính điện hóa, đồng thời cải thiện độ bền xúc tác.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn Bộ Công thương đã cấp kinh phí thực hiện đề tài thông qua Hợp đồng số 006.16.PTNTĐ/HĐ-KHCN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.P. Pereira, D.S. Falcao, V.B. Oliveira, A.M. Pinto (2014), *J. Power Sources*, **256**, pp.14-19.
- [2] E. Higuchi, T. Takase, M. Chiku, H. Inoue (2014), *J. Power Sources*, **263**, pp.280-287.
- [3] J. Seweryn, A. Lewera (2014), *Appl. Catal. B*, **144**, pp.129-134.
- [4] S. Guo, S. Dong, E. Wang (2010), *Energy Environ. Sci*, **3**, pp.1307-1310.
- [5] C. Zhu, S. Guo, S. Dong (2012), *Adv. Mater*, **24**, pp.2326-2331.
- [6] C-C Kung, et al. (2014), *J. Power Sources*, **256**, pp.329-335.
- [7] V. Kepeniene, et al. (2014), *J. of The Electrochemical Society*, **161**(14), pp.1354-1359.
- [8] S. K. Bhattacharya, et al. (2015), *Applied Catalysis A: General*, **506**, pp.220-227.
- [9] J. Shen, B. Yan, M. Shi, H. Ma, N. Li, M. Ye (2012), *Materials Research Bulletin*, **47**, p.1486.
- [10] Thu Ha Thi Vu, et al. (2015), *J. Power Sources*, **276**, pp. 340-346.
- [11] Thu Ha Thi Vu, et al. (2016), *Tạp chí Xúc tác hấp phụ*, **5(N2)**, pp.128-134.
- [12] A.C. Ferrari, J. Robertson (2001), *J. Physical, Review B*, **64**, p.075414.

Khảo sát hàm lượng các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong máu của một số loại cá tại khu vực Hà Nội

Phan Đình Quang, Nguyễn Thúy Ngọc, Phùng Thị Vĩ, Nguyễn Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Kim Thùy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyền*

Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16/12/2016; ngày chuyển phản biện 19/12/2016; ngày nhận phản biện 24/1/2017; ngày chấp nhận đăng 26/1/2017

Tóm tắt:

Các hợp chất peflo hóa (PFCs) có tính chống thấm, chống cháy, được sử dụng phổ biến trong sản xuất các sản phẩm tiêu dùng có tính kháng bẩn, dầu mỡ và chữa cháy. Đây là những hợp chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs), trong đó axit peflooctansunphonic (PFOS) và các muối của nó đã được đưa vào Công ước Stockholm từ năm 2009. Các hợp chất PFCs trong 24 mẫu máu của một số loại cá như chép, trôi, mè và rô phi thu thập tại hồ Tây và hồ Yên Sở được chiết ghép cặp ion với tetrabutyl-ammoni hydro sulphat (TBA) kết hợp dung môi chiết metyl tert-butyl ete (MTBE) và xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ (LC-MS/MS). Các hợp chất PFCs được phát hiện trong tất cả các mẫu máu cá ở cả hồ Tây và hồ Yên Sở. Hiệu suất thu hồi đối với 17 hợp chất PFCs đạt từ 70-121%, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng trong các mẫu tương ứng là 0,03 ng/ml và 0,1 ng/ml. Hàm lượng PFCs trung bình trong mẫu máu cá là 15,12 ng/ml (dao động từ 4,58 đến 28,61 ng/ml). Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng các hợp chất PFCs trong cá cao phản ánh đặc tính tan tốt và phân cực của các hợp chất PFCs. Các loại cá sống ở hồ Yên Sở tích lũy PFCs có xu hướng cao hơn hồ Tây và khả năng tích lũy các hợp chất này từ môi trường sống vào máu cá là rất đáng kể.

Từ khóa: Cá, các hợp chất peflo hóa, hồ Tây, hồ Yên Sở.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Các hợp chất PFCs là các hợp chất hữu cơ mà trong đó tất cả các hydro của mạch cacbon (C-H) được thay thế bằng nguyên tử flo (C-F). Mạch cacbon-flo này có tính ổn định hóa học cao và bền với nhiệt nên PFCs là hợp chất bền, khó phân hủy và có khả năng tích lũy sinh học trong môi trường. PFCs được đưa vào sản xuất phổ biến từ những năm 1950 [1]. Do có các đặc tính như chống thấm, chống cháy nên PFCs được sử dụng khá phổ biến như một sản phẩm phụ trong các hoạt động sản xuất các sản phẩm công nghiệp cũng như tiêu dùng như chất bôi trơn, chất phủ giấy/dệt may/bao bì thực phẩm và bột chống cháy [2]. Một số nghiên cứu cho thấy rằng, các hợp chất PFCs có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe sinh sản của con người như làm giảm số lượng tinh trùng và làm giảm khả năng mang thai [3]. Một vài nghiên cứu khác đã chỉ ra sự phơi nhiễm muối peflooctansunfonat (PFOS) và axit peflooctanoic (PFOA) trước khi sinh sẽ làm giảm sự tăng trưởng của thai nhi như giảm trọng lượng và kích thước khi sinh [4]. Do đặc tính khó phân hủy, bền vững trong môi trường, có độc tính cao và khả năng tích lũy sinh học

[3, 4], muối peflooctansunfonat và peflooctansunfonyl florua (PFOSF) đã được bổ sung vào phụ lục B trong Công ước Stockholm từ năm 2009 và có hiệu lực vào năm 2010 [5]. Nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy sự có mặt các hợp chất PFCs trong các sản phẩm tiêu dùng và các mẫu môi trường như trầm tích, nước và sinh học [6-8].

Công trình nghiên cứu của tác giả Nguyễn Hoàng Lâm và cộng sự (2015) đã chỉ ra sự có mặt các hợp chất PFCs trong các loài giáp xác, cá và động vật thân mềm ở một số con sông tại các khu công nghiệp và nông thôn khu vực phía Nam Việt Nam, bao gồm sông Đồng Nai (Đồng Nai), sông Mê Kông (Vĩnh Long) và sông Đà Rằng (Phú Yên); trong đó hàm lượng axit pefloundecanoic cao nhất là 16,9 ng/g trọng lượng ướt [9]. Một số công trình nghiên cứu gần đây cũng cho thấy, hàm lượng PFCs trong nước mặt ở các làng nghề dệt nhuộm và trong nước ở hồ Tây và hồ Yên Sở dao động từ 5,47-12,02 ng/l, cao hơn nhiều so với một số con sông khác trong thành phố [10, 11]. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy khả năng tiềm ẩn rủi ro phơi nhiễm các hợp chất PFCs đối với các sinh vật sinh

*Tác giả liên hệ: Tel: 0936577566; Email: lehuutuyen@gmail.com

The survey on the content of perfluorinated chemicals (PFCs) in blood of some fish species collected in Hanoi area

Dinh Quang Phan, Thuy Ngọc Nguyen,
Thi Vi Phung, Thi Thu Nga Nguyen,
Thi Kim Thuy Nguyen, Hong Anh Duong,
Hung Viet Pham, Huu Tuyen Le*

Research Centre for Environment Technology and Sustainable Development
(CETASD), VNU University of Science

Received 16 December 2016; accepted 26 January 2017

Abstract:

Perfluorinated chemicals (PFCs) which possess such the properties as waterproof and flame resistant are widely used to produce consumer products that are resistant to stains and grease and have the ability of fire-fighting. PFCs are persistent organic pollutants (POPs), among them, perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) and its salts have been listed in Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants since 2009. PFCs in 24 blood samples of four fish species including carp, major carp, hypophthalmichthys, and tilapia collected from West lake and Yen So lake were ion-pair extracted with tetrabutylammonium hydrogen sulfate (TBA)/methyl tert-butyl ether (MTBE) and determined by liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). PFCs were detected in all the collected fish blood samples. The recoveries of seventeen PFCs were in the range of 70-121%, and limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) in the samples were 0.03 ng/ml and 0.1 ng/ml, respectively. The average concentration of PFCs in the fish blood samples was 15.12 ng/ml (in the range of 4.58-28.61 ng/ml). The results of this study showed that the high concentrations of PFCs in the fish blood samples reflected the dissolving properties of PFCs in water. The concentration of PFCs in blood of fish species collected from Yen So lake were higher than those in West lake, and the bioaccumulation ability from the environment into blood was remarkable.

Keywords: Fish, perfluorinated chemicals, West lake, Yen So lake.

Classification number: 1.4

sống tại các khu vực trên. Do đặc tính phân cực và tan tốt trong nước, các hợp chất PFCs có khả năng tích lũy nhiều trong máu qua con đường ăn uống và hô hấp bằng miệng và mang của cá. Đã có một số nghiên cứu trên thế giới cho thấy sự có mặt của các hợp chất PFCs trong máu của một số động vật hoang dã như hải cẩu, chim mòng biển và rùa cạn [12]. Theo khảo sát của chúng tôi, hồ Tây và hồ Yên Sở với diện tích rộng lớn, hiện đang được sử dụng để nuôi trồng thủy sản, khai thác hàng tấn cá mỗi ngày và bán cho các tiểu thương mang đi tiêu thụ ở các chợ và nhà hàng tại Hà Nội. Các loại cá này bao gồm chép, mè, trôi, rô phi được các tiểu thương bán cho người tiêu dùng mua về để sử dụng làm thực phẩm hàng ngày. Việc người dân Hà Nội tiêu thụ các loại thực phẩm này hàng ngày có thể tiềm ẩn một nguy cơ phơi nhiễm và gây rủi ro cho sức khỏe người tiêu dùng nơi đây. Xuất phát từ thực tiễn trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khảo sát sự có mặt của các hợp chất PFCs trong máu cá tại khu vực Hà Nội, sử dụng phương pháp chiết ghép cặp ion với tetrabutylammonium hydro sunphat (TBA) kết hợp dung môi metyl tert-butyl ete (MTBE) và xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ (LC-MS/MS).

Thực nghiệm

Hóa chất, thiết bị

Toàn bộ hóa chất được sử dụng cho phân tích PFCs trong các mẫu cá đều thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích sắc ký lỏng. Dung dịch amoniac 25%, amoni axetat 97% và metanol được mua từ Merck (Đức), tetrabutylammonium hydro sunphat (TBA) và dung môi metyl tert-butyl ete (MTBE) được mua từ Công ty hóa chất công nghiệp Tokyo (Nhật Bản). Hỗn hợp của 17 hợp chất PFCs (PFAC-MXB) bao gồm axit peflobutanoic (PFBA), axit peflopentanoic (PFPeA), axit peflohexanoic (PFHxA), axit pefloheptanoic (PFHpA), axit peflooctanoic (PFOA), axit peflononanoic (PFNA), axit peflodecanoic (PFDA), axit peflundecanoic (PFuDA), axit peflododecanoic (PFDoA), axit peflotridecanoic (PFTrDA), axit peflotetradecanoic (PFTeDA), axit peflohexadecanoic (PFHxDA), axit peflooctadecanoic (PFODA), muối peflobutansunphonat (PFBS), muối peflohexasunphonat (PFHxS), muối peflooctansunphonat (PFOS), muối peflodecansunphonat (PFDS), nồng độ 2 µg/ml và hỗn hợp 9 chất chuẩn đồng hành (MPFAC-MXA) gồm các axit ¹³C pefloankylcaboxylic (7 hợp chất bao gồm C4, C6, C8, C9, C10, C11 và C12) và hỗn hợp các muối ¹⁸O, ¹³C pefloankylsunphonat (2 hợp chất bao gồm C6 và C8), nồng độ 2 µg/ml được mua từ Phòng thí nghiệm Wellington (Canada). Hỗn hợp PFAC-MXB được sử dụng trong việc xây dựng đường chuẩn có nồng độ từ

Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Phân tích mẫu

Các chất PFCs trong mẫu máu cá sau khi xử lý được xác định bằng thiết bị sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzu. 2 μ l dịch chiết được bơm vào cột Poroshell 120 EC C18 (Agilent, Mỹ) kích thước hạt 2,7 μ m với pha động là dung dịch amonium axetat và metanol. Tốc độ dòng 0,25 ml/phút, chương trình dung môi bắt đầu với 50% metanol, tăng dần đến 95% metanol ở 18 phút trước khi giảm về 50% ở 22 phút, nhiệt độ cột tách được duy trì ở 40°C. Các PFCs được ion hóa nhờ kỹ thuật ion hóa phun điện tích (ESI). Các ion được gọi là ion sơ cấp được dẫn vào buồng tách tứ cực thứ nhất (MS lần 1) để thực hiện quá trình tách mảnh ion

Kiểm soát chất lượng

[illegible]

Hình 2. Sắc đồ chuẩn các hợp chất PFCs.

Kết quả nghiên cứu

Hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá

Hàm lượng các hợp chất PFCs trong máu cá thu thập tại khu vực hồ Tây và hồ Yên Sở được trình bày chi tiết tại bảng 1. Kết quả cho thấy, sự có mặt các hợp chất PFCs trong tất cả các mẫu máu của 4 loại cá (chép, mè, trôi và rô phi) ở cả hai khu vực nghiên cứu. Hàm lượng PFCs trong máu cá dao động từ 4,58-28,61 ng/ml (trung bình 15,12 ng/ml) cho thấy khả năng tích lũy các hợp chất PFCs trong máu, kết quả này phản ánh đúng đặc tính tan tốt trong nước của các hợp chất PFCs. Trong cá, máu là chất dịch lỏng bao gồm các thành phần chính là các tế bào máu và huyết tương với khoảng 90% là nước, tạo điều kiện cho các hợp chất PFCs dễ dàng hấp thu theo đường tiêu hóa và đi vào máu.

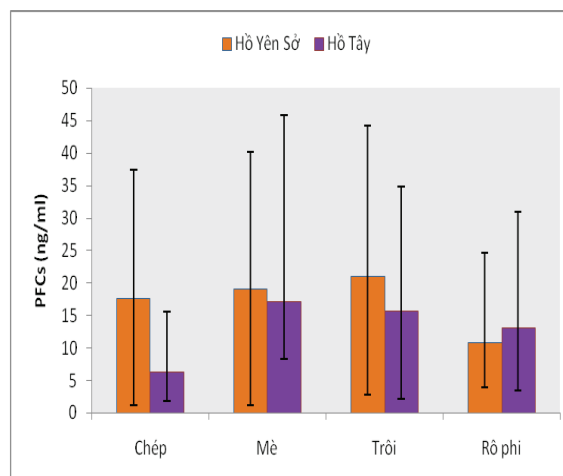
Bảng 1. Hàm lượng các hợp chất PFCs trung bình trong máu cá.

Loại cá	Vị trí	Chiều dài trung bình (cm)	Chiều rộng trung bình (cm)	Khối lượng trung bình (g)	Hàm lượng PFCs trung bình (ng/ml)
Cá chép	Hồ Tây	38,67	9,83	884	6,34
Cá chép	Hồ Yên Sở	42,67	15,83	1389,67	17,65
Cá mè	Hồ Tây	47	13,33	1493	17,17
Cá mè	Hồ Yên Sở	43,67	12,5	972,67	19,17
Cá trôi	Hồ Tây	34,33	12	897,67	15,66
Cá trôi	Hồ Yên Sở	29,67	8	346,33	21,04
Cá rô phi	Hồ Tây	21,07	7,5	176,33	13,1
Cá rô phi	Hồ Yên Sở	23	8	218,67	10,86

Hàm lượng PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở có xu hướng cao hơn cá ở hồ Tây. Cụ thể, tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở là 17,18 ng/ml (6,98-23,20 ng/ml); ở hồ Tây là 13,07 ng/ml (4,58-28,61 ng/ml). Điều này được giải thích là do hồ Yên Sở chứa nước thải của thành phố Hà Nội từ các con sông Tô Lịch, Kim Ngưu, sông Sét và sông Lừ; còn hồ Tây chỉ chứa nước thải sinh hoạt của khu vực dân cư sinh sống ven hồ và nước mưa chảy tràn từ khu vực xung quanh.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng các hợp chất PFCs trong các loại cá có kích thước và trọng lượng lớn (mè, trôi, chép) có xu hướng cao hơn so với các loại cá có kích thước và trọng lượng bé hơn (rô phi) (hình 3). Cụ thể, hàm lượng trung bình của các hợp chất PFCs trong máu cá trôi là 18,35 ng/ml, cá mè là 18,17 ng/ml, cá chép là 12 ng/ml và cá rô phi là 11,8 ng/ml. Điều này có thể do sự tích lũy các hợp chất PFCs chủ yếu qua chuỗi thức ăn. Các loại cá chép, mè, trôi và rô phi được nghiên cứu đều là những động vật ăn tạp. Thức ăn của chúng chủ yếu là tảo, sọt, các loài động thực vật phù du, mùn bã hữu cơ, ấu trùng của các loại côn trùng, động vật sống ở nước, cỏ, bèo và cả phân hữu cơ. Một số kết quả trong những báo cáo trước đây cũng cho thấy hàm lượng các hợp chất PFCs trong nước mặt và trầm tích tại hai khu vực này [10]. Vì thế, chúng tôi cho rằng

việc phơi nhiễm các hợp chất PFCs đến cá chủ yếu qua con đường ăn uống và tích lũy theo chuỗi thức ăn, những loại cá có trọng lượng lớn cần khối lượng thức ăn nhiều hơn và ăn ở môi trường có PFCs cao dẫn đến khả năng tích lũy PFCs trong cá càng cao.

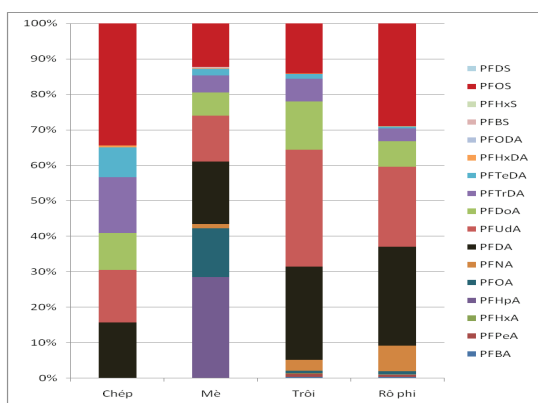


Hình 3. Tổng hàm lượng trung bình các hợp chất PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở và hồ Tây.

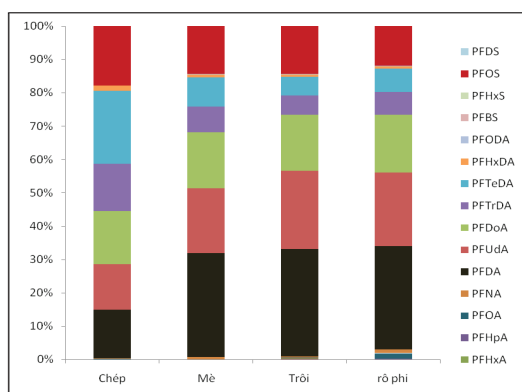
Đối chiếu với một số báo cáo trước đây thấy rằng, tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn trong mẫu nước tại cùng khu vực nghiên cứu. Tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu nước quan trắc vào tháng 8/2015 tại hồ Yên Sở dao động từ 10,03-11,05 ng/l (trung bình 10,42 ng/l), hồ Tây dao động từ 8,38-11,25 ng/l (trung bình 9,45 ng/l) [10]. Trong khi đó, tổng hàm lượng các hợp chất PFCs trung bình trong máu cá tại hồ Yên Sở và hồ Tây tương ứng là 17,18 ng/ml và 13,07 ng/ml. Như vậy, hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn mẫu nước mặt tại khu vực sinh sống của các loại cá này từ 1380 đến 1650 lần. Kết quả này một lần nữa khẳng định khả năng tích lũy sinh học của các hợp chất PFCs trong các loại cá sinh sống tại khu vực này là rất cao.

Sự phân bố PFCs trong máu cá

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, các hợp chất PFCs phổ biến trong máu cá tại hồ Tây và hồ Yên Sở chủ yếu là PFDA (trung bình 24,57%), PFUDA (trung bình 20,21%), PFOS (trung bình 18,54%), PFDoA (trung bình 13,13%), PFTTrDA (trung bình 8,09%), PFTeDA (trung bình 6,97%) (hình 4 và 5). Trong đó, hàm lượng các hợp chất PFDA, PFUDA và PFOS chiếm tỷ lệ cao và có mặt trong hầu hết các mẫu máu của các loại cá. Điều này được giải thích là các hợp chất PFDA, PFUDA và PFOS được dùng phổ biến trong các sản phẩm tiêu dùng như bột chống cháy, các chất bôi trơn, chất kết dính, sơn và chất đánh bóng, sau khi phát thải vào môi trường chúng có khả năng tích lũy sinh học và chiếm tỷ lệ cao hơn so với các hợp chất PFCs khác.



Hình 4. Sự phân bố các hợp chất PFCs trong máu cá tại hồ Tây.



Hình 5. Sự phân bố các hợp chất PFCs trong máu cá tại hồ Yên Sở.

Kết luận

Đây là công trình nghiên cứu đầu tiên thực hiện khảo sát các hợp chất PFCs trong mẫu cá tại khu vực hồ Yên Sở và hồ Tây thuộc thành phố Hà Nội. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt các hợp chất PFCs trong tất cả các mẫu máu của 4 loại cá chép, mè, trôi và rô phi ở cả hai khu vực nghiên cứu. Trong đó, hàm lượng PFCs trong máu cá ở hồ Yên Sở cao hơn hồ Tây do hồ Yên Sở là nơi chứa nước thải của toàn thành phố Hà Nội, trong khi hồ Tây chỉ chứa nước thải của khu vực xung quanh. Các hợp chất PFCs trong máu của các loại cá có kích thước và trọng lượng lớn hơn có xu hướng cao hơn so với các loại cá có kích thước và trọng lượng bé hơn.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng các hợp chất PFCs trong mẫu máu cá cao hơn mẫu nước mặt được thu thập tại cùng khu vực là môi trường sinh sống của các loại cá này nhiều lần. Điều này cho thấy khả năng tích lũy sinh học cao của các hợp chất PFCs trong các loại cá ở hồ Tây và hồ Yên Sở. PFCs có nhiều trong cá chủ yếu là PFDA, PFUDa, PFOS, PFDoA, PFTrDA và PFTeDA. Hiện nay,

các loại cá ở đây đang được nuôi và đánh bắt thường xuyên để cung cấp cho người dân khu vực Hà Nội sử dụng làm thực phẩm trong bữa ăn hàng ngày. Vì vậy, việc tiến hành các nghiên cứu tiếp theo về đánh giá hàm lượng PFCs trong các mô thịt và cơ quan khác của cá cũng như đánh giá rủi ro của sự phơi nhiễm đối với các hợp chất PFCs và ảnh hưởng của nó đến sức khỏe dân cư khu vực thủ đô là rất cần thiết, đây cũng là một trong những định hướng nghiên cứu của chúng tôi trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của nhiệm vụ KH&CN cấp Đại học Quốc gia Hà Nội năm 2016, mã số QG.16.11. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn. Chúng tôi cũng xin cảm ơn sự giúp đỡ của các đồng nghiệp tại Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD) trong quá trình thực hiện nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Hansen, et al. (2016), "Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances through the consumption of fish from lakes affected by aqueous film-forming foam emissions - A combined epidemiological and exposure modeling approach. The SAMINOR 2 Clinical Study", *Environ. Int.*, **94**(9037), pp.272-282.
- [2] A.M. Calafat, et al. (2006), "Perfluorinated chemicals in selected residents of the American continent", *Chemosphere*, **63**, pp.490-496.
- [3] U.N. Joensen, R. Bossi, H. Leffers, A.A. Jensen, N.E. Skakkebaek, and N. Jørgensen (2009), "Do Perfluoroalkyl compounds impair human semen quality?", *Environ. Health Perspect.*, **117**(6), pp.923-927.
- [4] T. Stahl, D. Mattern, and H. Brunn (2011), "Toxicology of perfluorinated compounds", *Environ. Sci. Eur.*, **23**(1), p.38.
- [5] *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*, 2010.
- [6] T. Specification and T. Spezifikation (2010), *Determination of extractable perfluorooctanesulphonate (PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams - Method for sampling, extraction and analysis by LC/MS or LC-tandem/MS*, CEN/TS 15968.
- [7] I.E. Jogsten, et al. (2009), "Exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain, through consumption of various raw and cooked foodstuffs, including packaged food", *Food Chem. Toxicol.*, **47**(7), pp.1577-1583.
- [8] C. Liu, V.W.C. Chang, K.Y.H. Gin, and V.T. Nguyen (2014), "Genotoxicity of perfluorinated chemicals (PFCs) to the green mussel (*Perna viridis*)", *Sci. Total Environ.*, **487**(1), pp.117-122.
- [9] N.H. Lam, C.R. Cho, K. Kannan, and H.S. Cho (2017), "A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles", *Journal of Hazardous Materials*, **323**, pp.116-127.
- [10] U.N. University (2015), "Perfluorinated compounds in surface water from municipal drainage system, dumping site and textile - dyeing trade village in Vietnam", *Annu. Rep. UNU Proj. Vietnam*.
- [11] P.T. Vi và cộng sự (2015), "Khảo sát sơ bộ hàm lượng của các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong nước mặt tại một số làng nghề dệt nhuộm phía Bắc Việt Nam", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **31**(4), tr.90-97.
- [12] J.P. Giesy and K. Kannan (2001), "Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp.1339-1342.
- [13] K. Kannan, et al. (2001), "Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals", *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp.1593-1598.

Ảnh hưởng của 2,4D và kiểu cắt lớp mỏng tế bào đến sự hình thành và phát triển mô sẹo ở cây gấc (*Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng)

Trần Nguyên Chất, Bùi Minh Trí, Phạm Đức Toàn*

Viện Nghiên cứu Công nghệ Sinh học và Môi trường
Trường Đại học Nông Lâm Tp Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12/1/2017; ngày chuyển phản biện 16/1/2017; ngày nhận phản biện 15/2/2017; ngày chấp nhận đăng 24/2/2017

Tóm tắt:

Gấc có tên khoa học là *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng., (2n=28), thuộc họ bầu bí (Cucurbitaceae), có nguồn gốc ở các nước Đông Nam Á và Ấn Độ. Gấc được dùng như thực phẩm và dược liệu ở Việt Nam cũng như các nước Đông Nam Á. Trong dầu gấc có chứa nhiều chất như β -carotene, tiền vitamin A, lycopene và các acid béo không bão hòa. Mục đích của nghiên cứu này là khảo sát sự ảnh hưởng của 2,4D và kỹ thuật nuôi cấy lớp mỏng tế bào (TCL) đến sự hình thành mô sẹo của cây gấc trong nuôi cấy *in vitro*. Kết quả cho thấy sau 21 ngày nuôi cấy, tất cả các kiểu cắt lớp mỏng đều hình thành mô sẹo. Tuy nhiên ở kiểu cắt ngang kết hợp với nồng độ 2,4D ở mức 1,5 mg/l có khả năng hình thành, phát triển và cho chất lượng mô sẹo tốt nhất. Kết quả thu được sẽ là những thông tin hữu ích giúp cho công tác nhân giống và cải tiến giống gấc đạt hiệu quả tốt trong tương lai.

Từ khóa: Gấc, *in vitro*, momordica, mô sẹo, lớp mỏng tế bào (TCL).

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

Gấc có tên khoa học là *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng., (2n=28), thuộc họ bầu bí (Cucurbitaceae), có nguồn gốc ở các nước Đông Nam Á và Ấn Độ. Gấc được dùng như thực phẩm và dược liệu ở Việt Nam cũng như các nước Đông Nam Á. Gấc là cây có hàm lượng dầu và các acid béo rất tốt cho sức khỏe [1]. Hàm lượng β -carotene, lycopene trong quả gấc rất cao và có hoạt chất sinh học vượt trội so với nhiều loại thực phẩm khác nhờ sự hiện diện của một số acid béo chỉ có trong thành phần của quả gấc [2]. Tuy nhiên, gấc là loại cây đơn tính, có cây đực và cây cái riêng, trồng bằng hạt sau một thời gian mới xác định được cây đực hay cây cái, cây đực thì không cho quả nên sẽ làm tốn thời gian và chi phí nếu tạo giống bằng con đường hữu tính [3]. Chính vì vậy nghiên cứu nhân giống bằng con đường vô tính có một tiềm năng rất lớn. Các kỹ thuật nuôi cấy trong nuôi cấy mô tế bào thực vật luôn được phát triển nhằm mang lại hiệu quả tối ưu trong nghiên cứu và sản xuất. Lớp mỏng tế bào có được các ưu điểm là phản ứng nhanh với môi trường, biệt hóa nhanh và tái sinh cây đồng nhất. Nhiều nghiên cứu sử dụng lớp mỏng tế bào đã được thực hiện trên nhiều loài thực vật khác nhau, đặc biệt là giống cây trồng khó tái sinh khi nuôi cấy *in vitro* như các loài cây

ngũ cốc, cây thân gỗ [4]. Mục đích của nghiên cứu này là khảo sát ảnh hưởng của sự kết hợp kiểu cắt lớp mỏng tế bào và nồng độ 2,4D trong quá trình hình thành mô sẹo. Qua đó, xác định kiểu lớp mỏng tế bào và nồng độ 2,4D phù hợp cho sự hình thành mô sẹo có kích thước và chất lượng tốt nhất cho công tác nhân giống cũng như sản xuất sinh khối từ mô sẹo của cây gấc phục vụ cho công tác cải tiến và nhân giống.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguồn mẫu và cách thức cắt lớp mỏng

Đoạn thân cây gấc *in vitro* được cắt thành các lát mỏng kiểu cắt ngang và cắt dọc. Các mẫu cắt ngang có đường kính khoảng 3-5 mm và dày khoảng 0,5-1 mm, các mẫu cắt dọc có chiều dài khoảng 3-5 mm và dày 0,5-1 mm.

Môi trường và điều kiện nuôi cấy

Môi trường dùng trong các thí nghiệm tạo mô sẹo là môi trường MS [5] được bổ sung 30 g/l đường sucrose và 8 g/l agar, 2,4D với các nồng độ lần lượt là 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mg/l. Môi trường được điều chỉnh về pH 5,8 rồi hấp khử trùng trong 20 phút ở nhiệt độ 121°C, áp suất 1 atm và bảo quản ở nhiệt độ phòng 3 ngày trước khi cấy. Mẫu cấy tạo sẹo được đặt trong đĩa petri có chứa 20 ml

*Tác giả liên hệ: Email: phamductoan@hcmuaf.edu.vn

Influence of 2,4D and thin cell layer types on callus induction of

Momordica cochinchinensis (Lour.) Spreng

Nguyen Chat Tran, Minh Tri Bui, Duc Toan Pham*

Research Institute for Biotechnology and Environment
Nong Lam University Ho Chi Minh City

Received 12 January 2017; accepted 24 February 2017

Abstract:

Gac (*Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng., (2n=28), belongs to the Cucurbitaceae. It originates from India and Southeast Asia. Gac has been used for food and pharmaceutical purposes in Vietnam as well as other countries in Southeast Asia. Gac oil contains high amounts of β -carotene, vitamin A, lycopene, and unsaturated fatty acids. The purpose of this study was to observe the influence of 2,4D and thin cell layer types on callus formation in the Gac *in vitro* culture. The results showed that all of the samples had formed calluses after 21 days of culture. However, the results indicated that the best callus formation, development, and structure obtained when the transverse thin cell layer (tTCL) of Gac was treated with 1.5 mg/l of 2,4D. This result could be useful for the propagation of Gac and improvement of Gac varieties in future.

Keywords: Callus, Gac, *in vitro*, momordica, thin cell layer (TCL).

Classification number: 1.6

môi trường. Thí nghiệm hai yếu tố là kiểu cắt lớp mỏng tế bào (cắt dọc và cắt ngang) và nồng độ 2,4D (0,5; 1; 1,5; 2 mg/l), được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 3 lần lặp lại, mỗi thí nghiệm 3 đĩa petri, mỗi đĩa petri chứa 5 mẫu cấy. Tổng số mẫu cấy trong thí nghiệm là 360 mẫu. Các thí nghiệm được đặt trong phòng tăng trưởng ở nhiệt độ ổn định $25 \pm 2^\circ\text{C}$, độ ẩm tương đối $70 \pm 10\%$. Các thí nghiệm được nuôi trong điều kiện tối hoàn toàn để tạo sẹo. Các số liệu được tổng hợp, xử lý và phân tích bằng phần mềm Microsoft Excel 2007 và SAS 9.1.

Kết quả và thảo luận

Chất điều hòa sinh trưởng thuộc nhóm auxin thường cần thiết cho việc tạo mô sẹo từ mẫu cấy. Việc sử dụng auxin có khả năng thay đổi cơ bản chương trình di truyền sinh lý học sẵn có của toàn bộ mô thực vật. Các tế bào

phản ứng với auxin và quay lại giai đoạn biệt hóa và bắt đầu phân chia. Auxin thường được dùng nhiều nhất cho bắt đầu hình thành mô sẹo là 2,4D. Các thí nghiệm tạo mô sẹo của cây lá rộng thường dùng 2,4D ở nồng độ từ 5-15 μM [6]. Hình thức, kích thước, thời kỳ và loại mẫu cấy được chọn cũng có ảnh hưởng rất lớn tới việc thành công của cả quá trình nuôi cấy. Thông thường sẽ có một kích thước mẫu tối ưu cho việc nuôi cấy mô thực vật, mẫu quá nhỏ sẽ không sống sót tốt trong nuôi cấy, trong khi mẫu quá lớn sẽ khó trong thao tác và dễ bị nhiễm khuẩn.

Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến tỷ lệ hình thành và đường kính mô sẹo từ lớp mỏng tế bào của cây gấc *in vitro*

Các mô khác nhau trên cùng một cây có thể ở mức độ biểu hiện thông tin di truyền khác nhau. Các mô này có thể cho các mô sẹo phát triển khác nhau với khả năng tái sinh chồi, rễ hay cây hoàn chỉnh rất khác nhau. Kết quả thí nghiệm cho thấy các thí nghiệm đều đạt tỷ lệ hình thành mô sẹo 100% sau 21 ngày nuôi cấy. Kết quả này phù hợp với kết quả khi tiến hành thí nghiệm trên mẫu đốt thân cây gấc kích thước từ 0,5-1 cm ở mức nồng độ 2,4D là 2 mg/l [7]. Mô sẹo hình thành đã được đánh giá bằng nhiều chỉ tiêu để xác định được kiểu lát mỏng và nồng độ 2,4D phù hợp. Kết quả trình bày ở bảng 1 cho thấy, xét về yếu tố kiểu lát mỏng thì kiểu cắt dọc cho đường kính mô sẹo lớn nhất, xét về yếu tố nồng độ thì nồng độ 2,4D ở mức 1,5 mg/l cho đường kính lớn nhất. Xét về mặt thống kê có 4 thí nghiệm cho đường kính mô sẹo lớn nhất là T1A3, T2A2, T2A3, T2A4.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến đường kính mô sẹo sau 21 ngày nuôi cấy.

ĐVT: cm

Kiểu cắt TCL	Nồng độ 2,4D (mg/l)				Trung bình theo kiểu cắt lớp mỏng
	A1 (0,5 mg)	A2 (1,0 mg)	A3 (1,5 mg)	A4 (2 mg)	
T1 (cắt ngang)	0,80bc	0,75c	1,06a	0,90b	0,88B
T2 (cắt dọc)	0,77bc	1,07a	1,17a	1,12a	1,03A
Trung bình theo nồng độ 2,4D	0,79D	0,91C	1,12A	1,01B	
	$F_A: 44,18^{**}$	$F_B: 35,18^{**}$	$F_{AB}: 10,28^{**}$	CV (%): 5,98	

Các chữ theo sau khác nhau thì có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê.

** : khác biệt có ý nghĩa ở mức $P \leq 0,01$.

Ở kiểu lát mỏng cắt ngang, mức 2,4D 1,5 mg/l tạo đường kính mô sẹo lớn nhất, kế đến là ở mức 2,4D 2,0 mg/l, 0,5 mg/l và 1 mg/l. Tương tự, ở kiểu lát mỏng cắt dọc, mức 2,4D 1,5 mg/l cho đường kính mô sẹo lớn nhất, tiếp đến là ở các mức 2,0 mg/l, 1 mg/l và cuối cùng là mức 2,4D 0,5 mg/l. Ở cả 2 kiểu cắt, kết quả cho thấy đường kính mô sẹo nhỏ nhất ở mức 2,4D 0,5 mg/l và 1 mg/l, tăng cao nhất ở mức 2,4D 1,5 mg/l và bắt đầu giảm ở mức 2,4D 2 mg/l, có thể do nồng độ 2,4D cao bắt đầu ức chế khả năng tăng đường kính của mô sẹo lớp mỏng tế bào của cây gấc. Qua kết quả có thể nhận định rằng nồng độ 2,4D 1,5 mg/l ở cả 2 kiểu cắt đều cho đường kính mô sẹo tạo thành lớn nhất trong thí nghiệm.

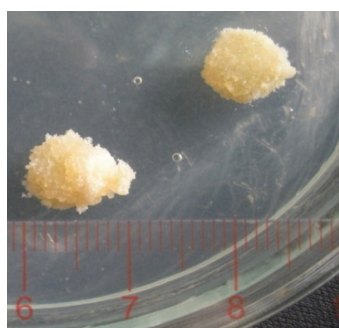
Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến hình thái và màu sắc mô sẹo lớp mỏng tế bào của cây gấc in vitro

Mô sẹo hình thành phải đảm bảo khả năng tái sinh chồi cao, vì vậy các chỉ tiêu chất lượng mô sẹo về hình thái, màu sắc và khối lượng là rất cần thiết để đánh giá và chọn loại mô sẹo cho thí nghiệm phát sinh chồi. Mô sẹo có hình thái và màu sắc bên ngoài thành khối, cứng, chắc, màu vàng xanh có khả năng tái sinh chồi tốt hơn mô sẹo rời rạc, xốp, mềm, dễ vỡ, màu trắng sữa (hình 1).

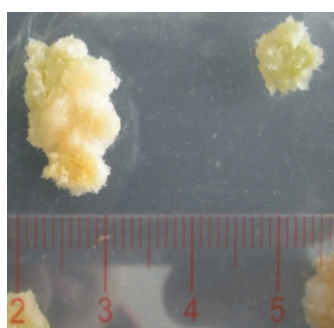
Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến hình thái và màu sắc mô sẹo sau 21 ngày nuôi cấy.

Kiểu cắt TCL	Nồng độ 2,4D (mg/l)	Hình thái và màu sắc
T1 (cắt ngang)	A1 (0,5 mg)	Thành khối, cứng, chắc, màu vàng nhạt
	A2 (1,0 mg)	Thành khối, cứng, chắc, màu vàng xanh
	A3 (1,5 mg)	Thành khối, cứng, chắc, màu vàng xanh
	A4 (2,0 mg)	Xốp, mềm, dễ vỡ, màu trắng sữa
T2 (cắt dọc)	A1 (0,5 mg)	Thành khối, cứng, chắc, màu vàng nhạt
	A2 (1,0 mg)	Xốp, mềm, dễ vỡ, màu trắng sữa
	A3 (1,5 mg)	Xốp, mềm, dễ vỡ, màu trắng sữa
	A4 (2,0 mg)	Xốp, mềm, dễ vỡ, màu trắng sữa

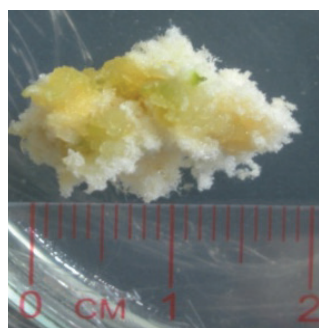
Ở các nghiệm thức kiểu lát mỏng cắt dọc, T2A2 (cắt dọc, 2,4D 1,0 mg/l), T2A3 (cắt dọc, 2,4D 1,5 mg/l), T2A4 (cắt dọc, 2,4D 2,0 mg/l) đều cho chất lượng mô sẹo không tốt, mô sẹo xốp, mềm, dễ vỡ. Tuy nhiên, nghiệm thức T2A1 (cắt dọc, 2,4D 0,5 mg/l) cho mô sẹo có chất lượng tốt, mô sẹo thành khối, cứng, chắc có màu vàng nhạt. Kết quả này cho thấy, ở kiểu cắt dọc mô sẹo hình



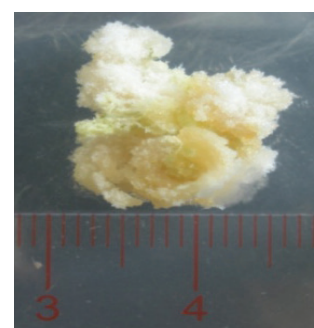
T1: 2,4D 0,5 mg/l



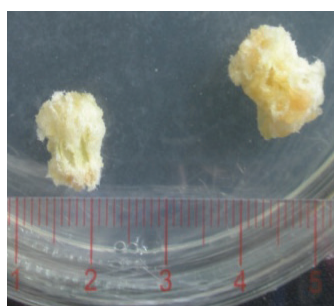
T1: 2,4D 1 mg/l



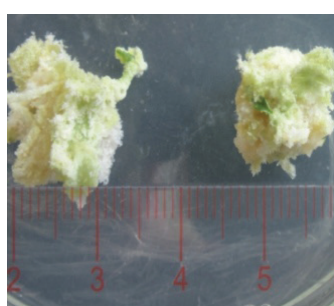
T1: 2,4D 1,5 mg/l



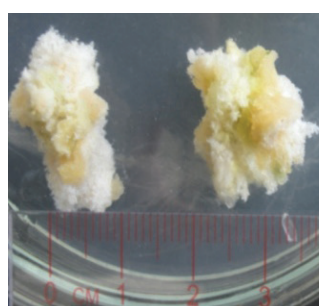
T1: 2,4D 2 mg/l



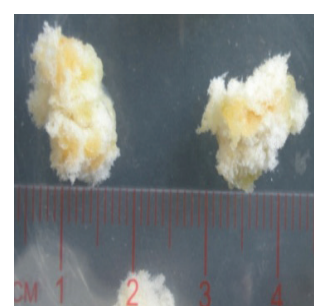
T2: 2,4D 0,5 mg/l



T2: 2,4D 1 mg/l



T2: 2,4D 1,5 mg/l



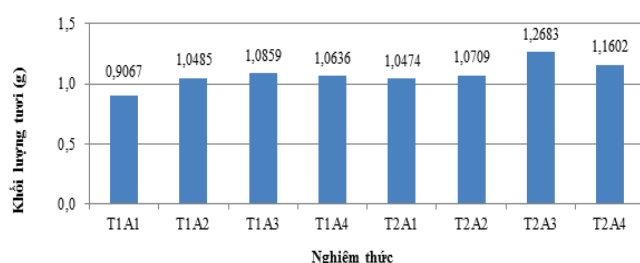
T2: 2,4D 2 mg/l

Hình 1. Mô sẹo hình thành từ tế bào lớp mỏng cắt ngang (T1) và cắt dọc (T2) ở thời điểm 21 ngày sau nuôi cấy.

thành có chất lượng tốt ở nghiệm thức T2A1 có nồng độ 2,4D thấp nhất 0,5 mg/l, ở các nghiệm thức T2A2, T2A3, T2A4 có nồng độ 2,4D cao hơn (1,0 mg/l, 1,5 mg/l, 2,0 mg/l) đều cho chất lượng mô sẹo kém, điều này thể hiện nồng độ 2,4D cao tác động lên các mẫu cắt dọc làm cho mô sẹo chất lượng kém và ít có khả năng tái sinh chồi. Ở các nghiệm thức kiểu lát mỏng cắt ngang T1A4 (cắt ngang, 2,4D 2,0 mg/l) cho chất lượng mô sẹo không tốt, mô sẹo xốp, mềm, dễ vỡ; nghiệm thức T1A1 (cắt ngang, 2,4D 0,5 mg/l) cho mô sẹo có hình thái giống với nghiệm thức T2A1 (cắt dọc, 2,4D 0,5 mg/l) cho mô sẹo thành khối, cứng, chắc, màu vàng nhạt; 2 nghiệm thức T1A2 (cắt ngang, 2,4D 1,0 mg/l) và T1A3 (cắt ngang, 2,4D 1,5 mg/l) cho mô sẹo có chất lượng tốt nhất trong thí nghiệm này, mô sẹo thành khối, cứng, chắc, có màu vàng xanh. Kết quả ở kiểu cắt ngang, mô sẹo hình thành có chất lượng tốt ở nghiệm thức T1A2, T1A3 và chất lượng rất kém ở mức nồng độ 2,4D 2,0 mg/l. Kết quả cũng ghi nhận ở cả 2 kiểu cắt ngang và cắt dọc cho thấy, nồng độ 2,4D có tương quan tỷ lệ với chất lượng mô sẹo, nồng độ 2,4D càng cao làm cho mô sẹo hình thành có chất lượng thấp.

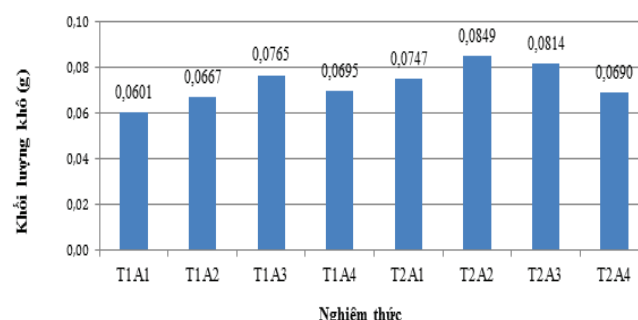
Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến khối lượng tươi, khối lượng khô và tỷ lệ chất khô của mô sẹo từ lớp mỏng tế bào cây gấc in vitro sau 21 ngày nuôi cấy

Ngoài chỉ tiêu đường kính, hình thái và màu sắc của mô sẹo đã được trình bày, chỉ tiêu khối lượng tươi, khối lượng khô và phần trăm tỷ lệ chất khô cũng được khảo sát nhằm đánh giá chất lượng mô sẹo. Aghaei và cs (2013) [8] đã nghiên cứu trên loài *Pistacia atlantica* chỉ ra rằng, nồng độ cũng như sự kết hợp của các chất điều hoà sinh trưởng thực vật khác nhau ảnh hưởng đến khả năng hình thành, khối lượng tươi và khối lượng khô của mô sẹo. Tương tự, Tran Thanh Van và cs (1974) [9] đã chỉ ra sự khác biệt về dạng mẫu nuôi cấy, tỷ lệ chất điều hoà sinh trưởng cũng ảnh hưởng tới sự hình thành chồi trên cây thuốc lá trong nuôi cấy *in vitro*.



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến khối lượng tươi của mô sẹo sau 21 ngày nuôi cấy.

Khối lượng tươi mô sẹo ở các nghiệm thức có sự biến động, các nghiệm thức có chỉ số cao nhất lần lượt là T2A3 (cắt dọc, 2,4D 1,5 mg/l), T2A4 (cắt dọc, 2,4D 2,0 mg/l), T1A3 (cắt ngang, 2,4D 1,5 mg/l), T2A2 (cắt dọc, 2,4D 1,0 mg/l) (hình 2). Các nghiệm thức này tương ứng với 4 nghiệm thức có đường kính mô sẹo lớn nhất và 2 nghiệm thức có khối lượng tươi thấp nhất là T1A1 (cắt ngang, 2,4D 0,5 mg/l), T2A1 (cắt dọc, 2,4D 0,5 mg/l), cũng đồng thời là 2 nghiệm thức có đường kính thấp (bảng 1). Kết quả thể hiện khối lượng tươi và đường kính mô sẹo tỷ lệ thuận với nhau.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến khối lượng khô của mô sẹo sau 21 ngày nuôi cấy.

Kết quả cho thấy, nghiệm thức có khối lượng khô theo thứ tự từ cao tới thấp là T2A2 (cắt dọc, 2,4D 1,0 mg/l) với 0,0849 g, T2A3 (cắt dọc, 2,4D 1,5 mg/l) với 0,0814 g, T1A3 (cắt ngang, 2,4D 1,5 mg/l) với 0,0765 g, T2A1 (cắt dọc, 2,4D 0,5 mg/l), nghiệm thức thấp nhất là T1A1 (cắt ngang, 2,4D 0,5 mg/l), T1A2 (cắt ngang, 2,4D 1,0 mg/l) và T2A4 (cắt dọc, 2,4D 2,0 mg/l), T1A4 (cắt ngang, 2,4D 2,0 mg/l) (hình 3). Khối lượng khô của các nghiệm thức ở nồng độ 2,4D cao nhất (2,0 mg/l) ở cả 2 kiểu cắt đều cho khối lượng khô nhỏ, trong khi nồng độ 2,4D 1,5 mg/l ở cả 2 kiểu cắt lại cho khối lượng khô lớn nhất, nhì. Khối lượng khô tăng dần từ nồng độ 2,4D 0,5 mg/l đến 1,5 mg/l, sau đó giảm ở mức 2,0 mg/l, điều này có thể khối lượng chất khô tăng giảm theo đường kính và khối lượng tươi.

Kết quả thể hiện tỷ lệ chất khô của các lớp mỏng cắt ngang và cắt dọc không có sự khác biệt về thống kê, tương tự cũng không có sự khác biệt về thống kê giữa các mức nồng độ 2,4D (bảng 3). Nhưng các nghiệm thức có tương tác với nhau và khác biệt có ý nghĩa ở mức $P \leq 0,05$. Ở chỉ tiêu này, nghiệm thức lớp mỏng cắt dọc, 2,4D 1,0 mg/l có tỷ lệ chất khô ở cao nhất (7,93%), nghiệm thức lớp mỏng cắt dọc, 2,4D 2,0 mg/l có tỷ lệ chất khô thấp nhất (5,96%), các nghiệm thức còn lại không có

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ 2,4D và kiểu cắt lát mỏng đến tỷ lệ chất khô mô sẹo sau 21 ngày nuôi cấy.

ĐVT: %

Kiểu cắt TCL (Yếu tố A)	Nồng độ 2,4D (mg/l) (Yếu tố B)				Trung bình A
	A1 (0,5 mg)	A2 (1,0 mg)	A3 (1,5 mg)	A4 (2 mg)	
T1 (cắt ngang)	6,66ab	6,37ab	7,07ab	6,54ab	6,66
T2 (cắt dọc)	7,13ab	7,93a	6,43ab	5,96b	6,86
Trung bình B	6,9	7,15	6,75	6,25	
F _A : 0,50 ^{ns} F _B : 1,85 ^{ns} F _{AB} : 3,48* CV (%): 10,07					

Các chữ theo sau khác nhau thì có sự khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê.

ns: không khác biệt về mặt thống kê.

*: khác biệt có ý nghĩa ở mức $P \leq 0,05$.

khác biệt về mặt thống kê. Điều này cho thấy nồng độ 2,4D càng cao, tế bào phân chia tạo sẹo càng nhanh và mạnh, làm cho các thành phần cơ bản của tế bào trong mô sẹo không thể tổng hợp hoàn chỉnh, ảnh hưởng tới tỷ lệ chất khô trong mô sẹo.

Kết luận

Từ kết quả thu được thể hiện qua đường kính, hình thái, màu sắc, khối lượng tươi, khối lượng khô và tỷ lệ chất khô mô sẹo lớp mỏng tế bào cây gấc bằng kỹ thuật lớp mỏng tế bào có thể thấy được các nghiệm thức ở mức nồng độ 2,4D 1,5 mg/l có chỉ số về kích thước, khối lượng cao nhất. Về hình thái và chất lượng mô sẹo thì ở kiểu cắt ngang tốt hơn cắt dọc, ở những nghiệm thức cắt ngang tạo ra mô sẹo có màu vàng xanh, chắc, có khối lượng chất khô cao. Vì vậy, kiểu cắt lát mỏng cắt ngang

với nồng độ 2,4D 1,5 mg/l là phù hợp nhất trong các nghiệm thức tạo mô sẹo từ lát mỏng tế bào cây gấc.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Quỹ Nafosted trực thuộc Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài mã số 106-NN.03-2013.15; đồng thời, nhóm tác giả cũng xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp tại Trường Đại học Nông Lâm Tp Hồ Chí Minh đã hỗ trợ hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Burke, C. Smidt and L. Vuong (2005), "Momordica cochinchinensis, Rosa roxburghii, wolfberry, and sea buckthorn-highly nutritional fruits supported by tradition and science", *Current Topics in Nutraceutical Research*, **3**(4), p.259.
- [2] B.K. Ishida, C. Turner, M.H. Chapman and T.A. McKeon (2004), "Fatty acid and carotenoid composition of gac (*Momordica cochinchinensis* (Spreng) fruit", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**(2), pp.274-279.
- [3] Đ.T. Lợi (2004), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học Dân tộc, Hà Nội, tr.1294.
- [4] J.A.T. DaSilva (2003), "Thin cell layer technology in ornamental plant micropropagation and biotechnology", *African Journal of Biotechnology*, **2**(12), pp.683-691.
- [5] T. Murashige (1974), "Plant propagation through tissue cultures", *Annual review of plant physiology*, **25**(1), pp.135-166.
- [6] E.F. George, M.A. Hall and G.J. De Klerk (2008), *Plant tissue culture procedure-background*, Plant propagation by tissue culture, Springer, pp.1-28.
- [7] B. Debnath, S. Sinha and R. Sinha (2013), "In vitro differentiation and regeneration of *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng", *Indian Journal of Plant Sciences*, **2**, pp.2319-3824.
- [8] P. Aghaei, B. Bahramnejad and A. Mozafari (2013), "Effect of different plant growth regulators on callus induction of stem explants in '*Pistacia atlantica*' subsp. *Kurdica*", *Plant Knowledge Journal*, **2**(3), p.108.
- [9] M. Tran Thanh Van, N.T. Dien and A. Chlyah (1974), "Regulation of organogenesis in small explants of superficial tissue of *Nicotiana tabacum* L.", *Planta*, **119** (2), pp.149-159.

Phân tích các quy trình đánh giá nguy cơ xâm hại của sinh vật ngoại lai trên thế giới và đề xuất áp dụng ở Việt Nam

Trần Trọng Anh Tuấn*, Tạ Thị Kiều Anh

Cục Bảo tồn đa dạng sinh học, Tổng cục Môi trường

Ngày nhận bài 23/1/2017; ngày chuyển phản biện 25/1/2017; ngày nhận phản biện 27/2/2017; ngày chấp nhận đăng 6/3/2017

Tóm tắt:

Nghiên cứu này tập trung vào việc phân tích các quy trình đánh giá nguy cơ đối với sinh vật ngoại lai của một số quốc gia thuộc liên minh châu Âu (EU), Hoa Kỳ - Canada - Mexico và Úc - NewZealand. Kinh nghiệm của các quốc gia trên thế giới được đúc rút, tổng kết trong bài báo này gồm: Độ hoàn thiện và phạm vi áp dụng của quy trình, các yêu cầu về mặt dữ liệu, phương pháp chấm điểm, sự không chắc chắn, sự thân thiện hay dễ sử dụng và các tiêu chí đánh giá tác động của các quy trình. Các kinh nghiệm này sẽ được đề xuất để áp dụng cho Việt Nam.

Từ khóa: Quy trình đánh giá, sinh vật ngoại lai.

Chỉ số phân loại: 1.10

Analysis of the world's risk assessment protocols for alien species and recommendations for Vietnam

Trong Anh Tuan Tran*, Thi Kieu Anh Ta

Biodiversity Conservation Agency, Vietnam Environment Administration

Received 23 January 2017; accepted 6 March 2017

Abstract:

This study focuses on analyzing the existing risk assessment protocols on alien (exotic or non-native) species in some of European countries, USA - Canada - Mexico, and Australia - NewZealand. Experiences from these countries will be summarized in this paper, including scope and completeness of each protocol, data requirements, scoring method, uncertainty, user-friendliness, and criteria and categories for impact assessment. These criteria play a key role to help imply the feasibility of a protocol on risk assessment of alien species, and are also the basis for making recommendations to apply it in Vietnam.

Keywords: Alien species, assessment protocols.

Classification number: 1.10

Đặt vấn đề

Các loài ngoại lai có thể gây ảnh hưởng tới sức khỏe sinh thái, kinh tế hoặc con người, đặc biệt là trong trường hợp khi chúng trở thành loài xâm lấn. Quản lý các loài ngoại lai xâm hại rất khó khăn do một vài lý do. Trước hết, rất khó để dự đoán loài du nhập (nhập nội) có thể thiết lập quần thể và lan rộng, con đường du nhập nào cần được ngăn chặn. Thứ hai, tác động của các loài ngoại lai có khả năng xâm lấn không phải luôn được biết đến và thay đổi tùy thuộc vào các hệ sinh thái và khu vực khác nhau. Do đó, các biện pháp cần thực hiện khó được xác định. Cuối cùng, các biện pháp kiểm soát và diệt trừ đối với các loài xâm lấn là tốn kém và không thể ngăn chặn các loài mới xâm nhập vào. Điều này giải thích sự cần thiết phải có các đánh giá nguy cơ hoàn thiện để sàng lọc các loài du nhập và các loài có tiềm năng du nhập để dự đoán khả năng xâm lấn của các loài.

Ở Việt Nam, nội dung quản lý sinh vật ngoại lai nói chung và sinh vật ngoại lai xâm hại nói riêng mới được quan tâm cho nên các công cụ cho việc đánh giá, phân tích nguy cơ đối với loài ngoại lai xâm hại chưa được phát triển và áp dụng. Hiện nay trên thế giới, nhiều quốc gia đã xây dựng các quy trình về đánh giá nguy cơ cũng như các tiêu chí đánh giá nguy cơ cụ thể nhằm sàng lọc các loài ngoại lai trước khi được du nhập vào, cũng như xác định các biện pháp nhằm kiểm soát hiệu quả các loài ngoại lai xâm hại. Do đó, nghiên cứu sẽ tập trung phân tích các quy trình đánh giá nguy cơ của sinh vật ngoại lai ở một số quốc gia. Trên cơ sở đó, nghiên cứu có những đề

*Tác giả liên hệ: Email: ttatuan77@gmail.com

xuất để áp dụng trong điều kiện ở Việt Nam.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng của nghiên cứu là quy trình phân tích/đánh giá rủi ro của một số quốc gia trên thế giới bao gồm: Bỉ, Vương quốc Anh, Đức - Áo, Ailen, Thụy Sĩ, Úc - New Zealand, Hoa Kỳ - Mexico - Canada.

Thu thập dữ liệu: Các dữ liệu về các quy trình đánh giá nguy cơ thu được từ tập hợp thông tin trên internet.

Đánh giá các quy trình phân tích nguy cơ: Các quy trình phân tích nguy cơ sẽ được đánh giá tập trung vào phạm vi và sự hoàn thiện của mỗi quy trình, yêu cầu về mặt dữ liệu, phương pháp chấm điểm, sự không chắc chắn và sự thân thiện khi sử dụng.

Phân tích tiêu chí đánh giá tác động: Khi phân tích các quy trình, lưu ý đặc biệt đến đánh giá và định nghĩa các tác động thực sự (tác động sinh thái) do du nhập các loài ngoại lai. Tất cả các phần của quy trình liên quan đến đánh giá tác động được kiểm tra, tổng kết và phân tích không chỉ trong phạm vi của đánh giá tác động mà cả định nghĩa và mô tả tác động.

Kết quả và bàn luận

Phạm vi và sự hoàn thiện

Các quy trình phân tích, đánh giá nguy cơ rất khác nhau về phạm vi và sự hoàn thiện (bảng 1). Hầu hết các quy trình đều quy định chung và có thể áp dụng cho tất cả các nhóm phân loại và các kiểu hệ sinh thái, trừ quy trình của Thụy Sĩ (chỉ áp dụng cho thực vật), Úc (chỉ cho động vật có xương) và của 3 quốc gia Bắc Mỹ (chỉ cho loài thủy sinh) [1-3]. Do mức độ chi tiết của các câu hỏi liên quan đến nhóm phân loại (taxon) nên quy trình của Úc là ví dụ điển hình của quy trình đặc biệt cho nhóm phân loại. Hai quy trình khác có phạm vi rộng hơn và có thể áp dụng cho việc đánh giá nguy cơ với tất cả các nhóm phân loại khác. Chỉ có một vài quy trình tập trung vào đánh giá nguy cơ trong toàn bộ vòng đời của loài ngoại lai. Tất cả các quy trình ít nhiều đều bao gồm các hợp phần giống nhau trong đánh giá nguy cơ (ví dụ du nhập, thiết lập, lan rộng, tác động và quản lý). Tuy nhiên, giai đoạn đánh giá nguy cơ du nhập thường ít được mô tả chi tiết so với các bước đánh giá khác, hoặc thậm chí không có trong quy trình của Thụy Sĩ. Phụ thuộc vào phạm vi của tác động, có thể phân thành các quy trình chỉ đánh giá tác động sinh thái và quy trình đánh giá tác động tổng thể (bao gồm sinh thái, kinh tế, xã hội và sức khỏe con người). Nội dung về sự an toàn được thể hiện ở 5 trong số 7 quy trình (trừ quy trình của Đức - Áo và Ailen) nhưng các tiêu chí đánh giá rủi ro ở các hạng mục này rất khác

nhau ở các quốc gia. Chúng có thể là các tổn hại đến tài sản, công trình xây dựng hoặc tác hại đến con người hoặc không có tiêu chí cụ thể nào.

Bảng 1. Phạm vi và sự hoàn thiện của các quy trình phân tích nguy cơ.

Phạm vi và sự hoàn thiện	Bỉ	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Chung:							
Nhóm phân loại	++	++	++	++		±	
Kiểu hệ sinh thái	++	++	++	++	++	++	-
Vòng đời	-	-	++	±	-	-	+
Thành phần của đánh giá nguy cơ gồm:							
Du nhập	-	±	++	+	-	±	+
Thiết lập	+	+	++	++	±	+	+
Lan rộng	±	±	++	++	±	+	+
Tác động	±	+	+	+	±	±	+
Quản lý	±	±	++	+	±	-	±
Các loại đánh giá tác động gồm:							
Đa dạng sinh học	++	++	+	+	±	++	+
Chức năng hệ sinh thái	++	++	+	±	+	+	++
Kinh tế	++	-	++	+	±	±	++
Sức khỏe con người	++	-	±	+	±	+	+
Sự an toàn	+	-	+	-	+	++	±

Ghi chú: -, ±, +, ++: Không có, chi tiết một phần, khá chi tiết, rất chi tiết.

Yêu cầu về mặt dữ liệu

Nền tảng khoa học cho quy trình đánh giá nguy cơ được chia thành 3 mức: 1) Đề cập đến các kiến thức minh chứng cho sự lan rộng của loài và dữ liệu phân bố không gian của loài, 2) Yêu cầu trích dẫn nguồn dữ liệu, và 3) Yêu cầu dữ liệu trích dẫn là tài liệu đã được bình duyệt và được công bố. Các tiêu chí khác liên quan đến dữ liệu gồm: Dữ liệu không gian, về điểm cụ thể (ví dụ khu vực nhạy cảm với sự xâm lấn), sự thay đổi theo thời gian (tác động của biến đổi khí hậu đến sự thiết lập, thay đổi thời gian tác động đến loài ngoại lai và những thay đổi về chính sách), mức độ chuyên môn và tính khả thi. Tiêu chí cuối cùng được đánh giá qua so sánh hai tiêu chí phụ về việc giải quyết các thiếu hụt về kiến thức với kết quả của các đánh giá rủi ro trước đó. Những đánh giá tích cực về 2 tiêu chí phụ nêu trên sẽ làm tăng tính khả thi của các dữ liệu.

Mặc dù nền tảng khoa học và yêu cầu dữ liệu khá khác nhau, tất cả các quy trình phân tích nguy cơ đều yêu cầu dữ liệu về không gian để tiên lượng khả năng thiết lập và lan rộng của loài ngoại lai. Biến đổi khí hậu và các thay đổi khác về thời gian chỉ có trong 3 quy trình phân tích nguy cơ (của Đức - Áo, Anh và Ailen) [4-6]. Để tránh việc thiếu dữ liệu, các quy trình không đặt ra các tiêu chuẩn về chất lượng dữ liệu để hạn chế các dữ liệu đầu vào. Ngoài các tài liệu đã được công bố thì các tài liệu chưa được công bố, các dữ liệu trực tuyến và ý kiến chuyên gia cũng

được sử dụng để làm cơ sở cho việc đánh giá nguy cơ. Các ý kiến chuyên gia được coi là thành tố quan trọng của đánh giá nguy cơ, phản ánh mức độ chuyên môn cần thiết để hoàn thành việc đánh giá nguy cơ. Cuối cùng, kết quả của đánh giá nguy cơ trước đó (ở nước ngoài) được xem là dữ liệu phù hợp trong hầu hết các quy trình phân tính nguy cơ được xem xét trong bài báo này.

Bảng 2. Yêu cầu về dữ liệu.

Yêu cầu dữ liệu	Bỉ	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Mức độ khoa học							
Kiến thức bổ sung	-	-	±	-	-	-	-
Tài liệu tham khảo	±	+	++	±	-	-	++
Yêu cầu tài liệu tham khảo chất lượng cao	-	+	-	±	-	±	+
Dữ liệu không gian	±	+	+	+	+	++	+
Dữ liệu thời gian	-	+	++	+	-	±	±
Mức độ chuyên môn	±	++	++	++	++	++	++
Tính khả thi							
Thiếu dữ liệu	±	+	++	+	±	++	++
Dữ liệu từ các đánh giá trước đó	-	-	++	++	++	+	+

Ghi chú: -, ±, +, ++: Không có, chi tiết một phần, khá chi tiết, rất chi tiết.

Phương pháp chấm điểm

Nói chung, các phương pháp tiếp cận khác nhau cho việc mô tả nguy cơ sẽ cần được phân biệt: 1) Phương pháp liệt kê định tính sử dụng các câu hỏi để gán các loài có nguy cơ cao vào danh sách Đen, và 2) Phương pháp chấm điểm (định lượng), sử dụng tổng số điểm của nhiều tiêu chí đánh giá rủi ro để xác định rủi ro cao, trung bình và thấp. Ưu điểm của việc sử dụng phương pháp là có thể xếp hạng các loài nhưng nó cũng liên quan đến sự cảm tính, chủ quan nhất định trong chấm điểm.

Mặc dù nhiều quy trình sử dụng phương pháp chấm điểm nguy cơ, cơ sở cho việc chấm điểm vẫn là định tính. Chỉ có quy trình của Anh và Úc sử dụng các nhân tố định lượng trong đánh giá nguy cơ [4, 7-9]. Một trong những đặc điểm quan trọng của chấm điểm là phương pháp tổng hợp (ví dụ bằng cách nào các kết quả của các loại tác động khác nhau được cân nhắc và tích hợp thành chỉ thị chung cho một loại rủi ro không thể chấp nhận được?). Duy nhất chỉ có quy trình của Đức - Áo và Thụy Sĩ áp dụng đầy đủ nguyên tắc “một tiêu chí không được chấp nhận thì kết quả toàn bộ quy trình không được chấp nhận”, trong đó chỉ cần một tác động bất lợi thì loài ngoại lai sẽ là loài có nguy cơ cao. Quy trình của Bỉ chỉ áp dụng nguyên tắc này trong một hạng mục về tác động nhưng lại không tích hợp vào kết quả đánh giá nguy cơ cuối

cùng. Ví dụ, khi có điểm thấp về tác động đến di truyền và môi quan hệ bắt mồi - ăn thịt nhưng có điểm cao về truyền nhiễm bệnh thì tổng điểm tác động đến loài bản địa sẽ là cao.

Lập danh mục loài (danh sách Đen và danh sách Giám sát) thường tạo ra các hạng mục rủi ro được xác định rõ ràng, có mô tả về sự xâm lấn, tính chắc chắn (không chắc chắn) và biện pháp quản lý. Hệ thống đánh giá rủi ro của Anh chấm điểm thấp cho các tiêu chí này với điều kiện không có định nghĩa rõ ràng về mức “cao”, “trung bình” và “thấp” trong bối cảnh tổng hợp rủi ro.

Cuối cùng, ví dụ về kết quả bổ sung của đánh giá nguy cơ là hiện trạng xâm lấn ở cấp quốc gia (Bỉ), thông tin bổ sung về tác động đến kinh tế và sức khỏe con người (Đức/Áo), rào cản xã hội cho việc quản lý (Ailen), bản đồ phù hợp khí hậu (Úc/New Zealand) và mô hình bổ sung về đánh giá rủi ro con đường du nhập, các thành phần của môi trường tiếp nhận, quản lý, tác động kinh tế và sự không chắc chắn (Anh) [2, 5, 6, 10].

Bảng 3. So sánh phương pháp chấm điểm.

Phương pháp chấm điểm	Bỉ	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Sàng lọc sơ bộ	-	-	++	++	-	-	+
Tính chi tiết của phương pháp							
Xác suất của nguy cơ	±	±	++	++	±	+	++
Mức độ của nguy cơ	+	+	+	+	+	++	+
Thử nghiệm quy trình	±	±	++	+	+	++	±
Sử dụng phương pháp trước đó	-	±	++	+	±	-	++
Các giá trị đại diện	+	+	+	++	+	±	++
Các nhân tố định lượng	-	-	+	-	-	+	-
Trọng số	-	-	±	±	-	±	+
Phương pháp tích hợp	±	++	±	-	++	±	±
Khả năng so sánh							
Khả năng so sánh điểm số	++	++	+	++	++	-	++
Xếp hạng	+	-	-	+	-	+	-
Chỉ thị điểm số cuối cùng	++	++	±	+	++	+	+
Các kết quả bổ sung	±	+	++	±	-	+	±

Ghi chú: -, ±, +, ++: không có, chi tiết một phần, khá chi tiết, rất chi tiết.

Sự không chắc chắn

Sự không chắc chắn được thể hiện ở các mức: Phương pháp, người đánh giá và dữ liệu. Sự không chắc chắn về phương pháp liên quan đến hạn chế của quy trình và cần phải được xác định rõ trong quy trình. Sự không chắc chắn của người đánh giá liên quan đến sai sót do con người và tính chủ quan trong quá trình đánh giá, thậm

định. Các tiêu chí này sẽ kiểm tra xem liệu các vấn đề này có được đề cập trong quy trình không. Sự không chắc chắn về dữ liệu hoặc thiếu kiến thức là một dạng khác của sự không chắc chắn. Liệu sự không chắc chắn có được tích hợp trong kết quả cuối cùng không sẽ được phân tích ở tiêu chí thứ tư.

Bảng 4 chỉ ra 2 tiêu chí không được đề cập đến ở tất cả các quy trình. Tuy nhiên, ít nhiều tất cả các quy trình đều đã đề cập đến cách giải quyết sự không chắc chắn về dữ liệu hay sự thiếu kiến thức. Các vấn đề sẽ được giải quyết bằng cách yêu cầu liệt kê và ưu tiên các nghiên cứu bổ sung nhằm giảm thiểu sự không chắc chắn. Việc thiếu kiến thức không thể coi là không có tác động bất lợi. Do đó, theo tiêu chí kết quả xử lý sự không chắc chắn, các quốc gia gồm Bỉ, Anh, Ailen và Úc/New Zealand cần tích hợp sự không chắc chắn vào kết quả của đánh giá rủi ro sinh vật ngoại lai. Quy trình của Anh và 3 nước Bắc Mỹ chỉ yêu cầu chỉ thị chung về sự không chắc chắn [2, 4].

Bảng 4. So sánh việc xử lý sự không chắc chắn trong các quy trình.

Xử lý với sự không chắc chắn	Bỉ	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Phương pháp	±	+	++	±	-	+	±
Người đánh giá	+	+	±	-	-	±	+
Thiếu kiến thức	+	++	++	±	±	±	+
Kết quả	+	++	±	+	++	+	±

Ghi chú: -, ±, +, ++: Không có, chi tiết một phần, khá chi tiết, rất chi tiết.

Sự thân thiện khi sử dụng

Các quy trình đánh giá nguy cơ có thể là các câu hỏi đơn giản hoặc ứng dụng phần mềm Microsoft Access. Việc sử dụng phần mềm sẽ đòi hỏi hướng dẫn chi tiết để hỗ trợ người đánh giá. Tất cả các quy trình đã cung cấp đầy đủ các hướng dẫn cần thiết. Tuy nhiên, các vấn đề luôn xuất hiện khi giải thích các câu hỏi hoặc tiêu chí đánh giá. Điểm số về sự minh bạch của các hướng dẫn thể hiện trong bảng 5 chủ yếu dựa trên sự mơ hồ của các tiêu chí đánh giá và hướng dẫn cho người đánh giá chấm điểm theo mức cao, trung bình hoặc thấp. Quy trình của Bỉ và Úc đạt điểm cao về tiêu chí này do đưa ra được các mô tả rõ ràng về mức độ của các tác động trong mối quan hệ với việc chấm điểm [1, 10]. Ngoài ra, khả năng người ngoài có thể tiếp cận với các kết quả của đánh giá rủi ro chủ yếu tập trung vào chỉ thị rủi ro cuối cùng. Việc lập danh sách tạo điều kiện cho việc công bố danh sách Đen hoặc khi có thể thực hiện việc phân hạng, thì các loài có

rủi ro cao nhất sẽ được xác định. Điểm cao cho thuộc tính này chỉ ra rằng kết quả của đánh giá nguy cơ được công bố rộng rãi.

Bảng 5. Đánh giá tính thân thiện khi sử dụng.

Tính thân thiện khi sử dụng	Bỉ	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Tính minh bạch							
Hướng dẫn	++	±	+	+	+	++	±
Người tham gia	+	+	++	+	±	+	+
Khả năng tiếp cận	+	+	±	++	+	±	±

Ghi chú: -, ±, +, ++: không có, chi tiết một phần, khá chi tiết, rất chi tiết.

Mô tả các tiêu chí tác động

Nguy cơ các loài trở thành loài xâm lấn thường được xác định bởi xác suất và cường độ các tác động có hại. Nhưng việc đánh giá các tác động bất lợi ít nhiều tùy thuộc vào chủ quan của người đánh giá và việc áp dụng các tiêu chí đánh giá tác động. Sự rõ ràng trong đánh giá tác động được phân tích theo 3 hạng mục (sinh thái, kinh tế và tác động đến sức khỏe con người).

Tiêu chí đánh giá tác động sinh thái:

Tác động đến kinh tế và sức khỏe con người dễ quy ra giá trị tiền tệ hoặc sức khỏe, nhưng việc xác định tác động sinh thái thì phức tạp hơn do tính phức tạp của mối tương tác sinh học và các mối quan hệ chức năng giữa loài và hệ sinh thái. Định nghĩa chính xác cho các ngưỡng tổn hại của hệ sinh thái thường khó xác định do thiếu các dữ liệu chính xác về tác động sinh thái của loài ngoại lai. Bảng 6 liệt kê các tiêu chí đánh giá tác động sinh thái được thể hiện ở các quy trình đánh giá nguy cơ. Do bản chất phức tạp của các tác động sinh thái nên việc so sánh được chia thành các nhóm: i) Tác động đến loài bản địa, ii) Tác động lên các quá trình sinh thái, iii) Tác động lên sinh cảnh và iv) Đặc điểm của tác động. Tất cả các quy trình đều bao gồm một hoặc nhiều tiêu chí liên quan đến sự suy giảm quần thể loài bản địa hoặc đa dạng sinh học. Chỉ có quy trình của Bỉ và Anh đề cập đến khả năng phục hồi và quy mô của tác động đến sự suy giảm quần thể loài bản địa [4, 10]. Các tác động sinh thái cũng được thừa nhận rộng rãi, trừ quy trình của Úc, nhưng cần lưu ý rằng các tác động đến các quá trình sinh thái rất khác nhau. Đối với mối quan hệ với sinh cảnh bị tác động, các quy trình khá giống nhau. Ở đây, sự suy giảm chất lượng sinh cảnh là yếu tố quan trọng nhất. Cuối cùng, một loạt các mô tả về tác động cũng được xác định khi đánh giá tác động sinh thái. Chỉ có hệ thống phân loại nguy cơ của Đức - Áo và Thụy Sĩ đề cập cụ thể đến sự chắc chắn của

các tác động [3, 5].

Hầu hết các quy trình xác định tác động sinh thái bằng cách đề cập cụ thể các mối tương tác, ví dụ như ăn thịt - con mồi hoặc cạnh tranh giữa các loài. Hệ thống phân loại của Thụy Sĩ được thiết kế cho thực vật nên có ít các tiêu chí về môi tác động giữa các loài.

Bảng 6. So sánh các tiêu chí đánh giá tác động đến hệ sinh thái.

Tiêu chí đánh giá tác động	Bi	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Tác động lên loài bản địa							
Thay thế và làm tuyệt chủng loài bản địa	x	x	x	x	x	x	
Giảm độ giàu loài bản địa	x		x	x		x	x
Suy giảm hoặc tiêu diệt loài nguy cấp			x	x	x	x	x
Suy giảm hoặc tiêu diệt loài chủ chốt của hệ sinh thái			x				x
Tác động lên loài được bảo vệ cấp quốc gia				x	x	x	
Tác động lên loài được bảo vệ cấp khu vực				x			
Tác động có thể phục hồi hoặc không	x		x				
Tác động địa phương hay lan rộng	x		x				
Tác động lên quá trình sinh thái							
Sự ổn định của hệ sinh thái (không cụ thể)			x	x			x
Thay đổi điều kiện vô sinh	x	x	x		x		x
Làm vỡ lưới thức ăn	x	x	x				
Thay đổi quá trình tiếp diễn tự nhiên	x	x	x				
Biến động thảm thực vật		x	x				
Tác động lên khu cư trú							
Mất số lượng khu cư trú				x			x
Mất chất lượng khu cư trú				x	x	x	x
Sự nhạy cảm của khu cư trú	x		x			x	
Giá trị của khu cư trú	x	x		x			
Tác động lên khu cư trú được bảo vệ cấp quốc gia		x	x	x	x		
Tác động lên khu cư trú được bảo vệ cấp khu vực	x			x			
Mô tả tác động							
Tác động có bằng chứng hay còn nghi ngờ		x			x		
Tác động tích cực							x
Tác động phân bố địa lý			x			x	
Tác động lên hoạt động kiểm soát trong tương lai			x	x			x

Tiêu chí đánh giá tác động kinh tế:

Đánh giá tác động kinh tế được thực hiện ở các mức độ khác nhau. Quy trình của Anh và Bắc Mỹ có những phân tích sâu về tác động kinh tế, trong khi các quy trình khác chỉ đưa ra một số ví dụ về tổn hại kinh tế hoặc đề mở nội dung đánh giá tác động kinh tế cho những người đánh giá [2, 4]. Các ngành kinh tế thường được đề cập trong các quy trình là tổn hại đến nông nghiệp, thiệt hại cho các tòa nhà, công trình xây dựng hoặc mất lợi nhuận. Bốn quy trình của các quốc gia Bi, Anh, Úc/New Zealand

và Hoa Kỳ - Canada - Mexico có đánh giá tác động kinh tế quy các tổn hại ra tiền.

Bảng 7. So sánh các tiêu chí đánh giá tác động kinh tế.

Tiêu chí đánh giá tác động	Bi	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc/New Zealand	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Tác động kinh tế							
Tổn hại kinh tế lớn	x		x	x			x
Tổn thất nông nghiệp	x		x		x	x	
Thiệt hại công trình, hạ tầng					x	x	x
Tầm quan trọng kinh tế của vật chủ							x
Thiệt hại dịch vụ hệ sinh thái	x		x				
Thiệt hại do giảm lợi nhuận, nhu cầu hoặc thị trường xuất khẩu			x			x	x
Chi phí kiểm soát và quản lý trực tiếp	x		x				
Chi phí nghiên cứu và giám sát	x		x				
Mô tả tác động							
Quy đổi ra tiền	x		x			x	x
Tác động tích cực đến kinh tế	x			x			x

na: Không xác định.

Tiêu chí đánh giá tác động sức khỏe con người:

Các tiêu chí đánh giá sức khỏe con người được thể hiện ở quy trình của các quốc gia gồm Ailen, Thụy Sĩ, Úc, Hoa Kỳ - Canada - Mexico. Phần lớn các tác động đến sức khỏe con người được đánh giá dựa trên 1 câu hỏi hoặc tiêu chí. Câu hỏi này liên quan đến độc tính hoặc nguy cơ do ký sinh hoặc mầm bệnh gây ra và không được xác định rõ. Chỉ có quy trình của Úc đưa ra những giải thích rõ ràng về loại tác động và mức độ tác động đến sức khỏe con người. Khía cạnh về tác động đến sức khỏe con người cũng khác nhau giữa các quy trình. Quy trình của Anh kết hợp tác động sức khỏe con người và xã hội hoặc các tổn hại khác vào một tiêu chí. Nhưng quy trình của Úc gắn liền tác động đến sức khỏe con người với an toàn cộng đồng, trong khi quy trình của ba quốc gia Bắc Mỹ và Ailen gộp rủi ro cho con người do ký sinh và mầm bệnh vào tác động môi trường hoặc sinh thái [1, 2, 6].

Bảng 8. So sánh tiêu chí đánh giá tác động đến sức khỏe con người.

Tiêu chí đánh giá tác động	Bi	Đức/Áo	Anh	Ailen	Thụy Sĩ	Úc	Hoa Kỳ, Canada, Mexico
Tác động đến sức khỏe con người							
Độc tính	không áp dụng	không áp dụng	không rõ		x	x	x
Rủi ro do ký sinh trùng hoặc mầm bệnh				x			x
Dị ứng phấn hoa					x	x	
Tổn thương do hành vi hung hăng						x	
Làm phiền (gây ồn ào)						x	
Tác động khác đến sức khỏe con người (không cụ thể)				x			x
Mô tả tác động							
Gây chết						x	
Số người bị ảnh hưởng						x	

Nhìn chung, có thể nhận thấy các quy trình đánh giá nguy cơ chủ yếu tập trung vào các tác động bất lợi, không bao gồm các lợi ích của việc du nhập. Hơn nữa, có rất ít giải thích hoặc định lượng thế nào là tác động bất lợi đáng kể. Các tiêu chí đánh giá tác động sinh thái khá khác nhau giữa các quy trình. Thiếu một chiến lược rõ ràng để xác định các tác động sinh thái. Chỉ có một số ít các tiêu chí đánh giá tác động đến sức khỏe con người được thể hiện ở hầu hết các quy trình và chúng được đánh giá theo các phương diện khác nhau. Cuối cùng, các tác động kinh tế thường được gắn với các tác động xã hội, sự an toàn, sức khỏe con người và sinh thái, và do đó không thể hiện được tác động riêng về kinh tế.

Kết luận và khuyến nghị

Thứ nhất, khả năng sử dụng một quy trình có sẵn cho tất cả các nhóm loài bị hạn chế bởi tính hoàn thiện của quy trình đánh giá nguy cơ. Các bảng so sánh chỉ ra rằng, quy trình đánh giá của Anh là quy trình duy nhất tuân theo tất cả các tiêu chuẩn về phạm vi và tính hoàn thiện. Nhưng cần lưu ý rằng không có quy trình nào bị đánh giá thấp về hai đặc điểm này. Chỉ có quy trình của Áo - Đức là hạn chế về các hạng mục tác động nhưng có thể dễ dàng bổ sung các câu hỏi cho những tác động về kinh tế và sức khỏe con người. Hơn nữa, việc áp dụng đầy đủ quy trình của Úc sẽ không khả thi do đây là quy trình cụ thể cho một nhóm loài.

Thứ hai, sự không chắc chắn đóng vai trò quan trọng trong đánh giá nguy cơ của loài ngoại lai và cần phải được tính đến kỹ lưỡng trong quy trình. Sự không chắc chắn được đề cập trong mỗi quy trình. Tuy nhiên, không phải tất cả các quy trình đều đề cập rõ ràng đến sự không chắc chắn ở giai đoạn chấm điểm cuối cùng hay là các điều khoản bắt buộc đối với kết quả đầu ra của đánh giá nguy cơ. Sự thiếu kiến thức không bao giờ được hiểu là sẽ không có các tác động bất lợi. Tác động của loài ngoại lai do đó phụ thuộc rất nhiều vào bối cảnh. Hậu quả sinh thái của việc xâm lấn của một loài sẽ khác nhau tùy thuộc vào từng địa điểm do sự khác biệt về đặc tính hữu sinh và vô sinh của mỗi địa điểm. Hơn nữa, nếu hiện nay chắc chắn là tác động bất lợi không nhận thấy được thì điều đó không có nghĩa rằng tác động bất lợi không xảy ra trong tương lai khi môi trường thay đổi. Sự không chắc chắn xảy ra do sự chậm trễ giữa sự lan rộng và thiết lập có thể dẫn đến làm chậm hoặc giảm các tác động có hại. Nếu một loài mới chỉ thiết lập quần thể thì quy mô đầy đủ về tác động của loài chưa được biết. Tuy nhiên, tác động có hại sẽ giảm đi khi mức độ cân bằng của quần thể đã được thiết lập. Trong quy trình của Áo - Đức và Thụy Sĩ, sự không chắc chắn được tính đến khi có sự khác biệt giữa

bằng chứng và sự không chắc chắn hoặc tác động chưa được biết đến thông qua việc xếp loại loài vào nhóm loài cần giám sát trong trường hợp thiếu các bằng chứng khoa học. Các quyết định về chính sách sẽ xác định xem có thực hiện các biện pháp ngăn ngừa hoặc giảm thiểu các nhóm loài này không.

Thứ ba, một trong những đặc điểm quan trọng của việc tính toán rủi ro là tổng hợp các hạng mục tác động vào điểm số cuối cùng về nguy cơ. Hai tiếp cận trong việc tính toán rủi ro cần được phân biệt rõ là: 1) Tính tổng điểm cho các hạng mục tác động khác nhau và thường kết hợp với các ngưỡng; 2) Áp dụng nguyên tắc “một hoặc tất cả”, khi có tác động bất lợi đến ở một hạng mục là đủ để đánh giá loài có nguy cơ cao. Nếu coi mục tiêu chính của đánh giá nguy cơ là ngăn ngừa tác động bất lợi thì tiếp cận thứ hai là phù hợp. Tiếp cận này được sử dụng trong các quy trình của Đức - Áo và Thụy Sĩ. Việc định lượng hoặc đưa ra điểm số cho các tác động sinh thái, kinh tế và sức khỏe con người cung cấp hiểu biết sâu hơn về cường độ của tác động.

Thứ tư, lịch sử xâm lấn được coi là yếu tố tiên đoán quan trọng trong đánh giá nguy cơ loài ngoại lai và là thông tin đầu vào quan trọng trong tất cả các quy trình. Đặc biệt, quy trình của Bỉ phụ thuộc nhiều vào các dữ liệu xâm lấn đã được ghi nhận. Đối với việc đánh giá nguy cơ của những loài xâm lấn mới hoặc ít biết, tiếp cận này có thể là bằng chứng không phù hợp do nó sẽ đánh giá thấp các rủi ro tiềm ẩn của những loài này.

Thứ năm, do không có bằng chứng khoa học về một hạng mục tác động cụ thể (ví dụ cạnh tranh của loài hoặc tác hại đến nông nghiệp) có tầm quan trọng hơn tác động khác nên cần bổ sung tác động xã hội vào quy trình đánh giá rủi ro để cân bằng các trọng số của các hạng mục (ví dụ Anh, Ailen, Úc, Hoa Kỳ - Mexico - Canada). Để tạo ra các quy trình đánh giá nguy cơ khách quan cần phải đặt ra các trọng số bằng nhau của mỗi hạng mục tác động và không nên thể hiện sự ưu tiên về mặt chính sách. Những ảnh hưởng của xã hội cũng xuất hiện khi tính khả thi của các biện pháp quản lý được gắn kết trong quá trình đánh giá nguy cơ. Việc phân loại nguy cơ thường gắn với các biện pháp quản lý, tuy nhiên chỉ có quy trình của Anh và Ailen gắn các biện pháp quản lý và rào cản xã hội vào đánh giá rủi ro. Các quy trình khác đôi khi đánh giá tính khả thi của các biện pháp quản lý để phân biệt giữa các loài có thể quản lý và loài không thể quản lý. Tuy nhiên, các quốc gia không sử dụng tiêu chí này để xác định rủi ro gây ra bởi loài ngoại lai. Trên thực tế, cách tốt nhất là ra các quyết định dựa trên rủi ro nhằm tiến hành một đánh giá nguy cơ khách quan làm cơ sở cho ra quyết định

chính sách.

Cuối cùng, quy trình đánh giá nguy cơ là cần thiết. Việc mô tả rõ ràng các câu hỏi đánh giá và hạng mục đánh giá sẽ đảm bảo các quy trình đánh giá nguy cơ thống nhất và việc đánh giá tương tự các nguy cơ của các loài ngoại lai. Tất cả các quy trình đều bao gồm một số tiêu chí hoặc câu hỏi mơ hồ cần điều chỉnh. Thêm vào đó, cần bổ sung hướng dẫn và giải thích rõ hơn cho người đánh giá khi áp dụng các tiêu chí này.

Qua nghiên cứu kinh nghiệm quốc tế của một số quốc gia trên thế giới, các nội dung sau cần xem xét khi xây dựng hướng dẫn quy trình đánh giá nguy cơ đối với sinh vật ngoại lai ở Việt Nam:

- Cần nghiên cứu bổ sung để xác định việc xây dựng một quy trình với các tiêu chí chung có thể áp dụng được cho tất cả các nhóm phân loại hay xây dựng quy trình với các tiêu chí riêng cho mỗi nhóm loài. Mỗi hình thức sẽ có ưu, nhược điểm riêng, tuy nhiên cần đặc biệt lưu ý tính khả thi của các tiêu chí.

- Sự không chắc chắn là thuộc tính cơ bản của việc đánh giá nguy cơ liên quan đến các loài sinh vật và hệ sinh thái do bản chất phức tạp của các mối quan hệ giữa các loài sinh vật và sự tương tác trong hệ sinh thái. Do đó, cần thiết phải tích hợp các cân nhắc về sự không chắc chắn trong quy trình đánh giá nguy cơ của loài ngoại lai ở Việt Nam.

- Về tính điểm trong đánh giá nguy cơ, cần lưu ý xây dựng hệ thống thang điểm lẻ để có thể xác định những tác động trung bình. Về lý thuyết, các thang điểm càng được chia nhỏ thì mức độ đánh giá càng chính xác, tuy nhiên sẽ gây khó khăn khi chấm điểm trong trường hợp thiếu các thông tin. Do đó, mức thang điểm phù hợp là 03 và nên áp dụng việc tính tổng điểm các nguy cơ để ra quyết định cuối cùng về phân loại mức nguy cơ.

- Cần có sự cân bằng giữa các tiêu chí đánh giá tác

động, tránh việc ưu tiên nhóm tác động này hơn các tác động khác (ví dụ ưu tiên tác động kinh tế hơn các tác động đến hệ sinh thái).

- Cần có hướng dẫn, mô tả rõ ràng cho mỗi câu hỏi hoặc tiêu chí nhằm đảm bảo người đánh giá hiểu đúng về các câu hỏi/tiêu chí được đặt ra trong quy trình.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Bomford and J. Glover (2004), *Risk Assessment Model for the Import and Keeping of Exotic Freshwater and Estuarine Finfish*, Bureau of Rural Sciences for The Department of Environment and Heritage, Canberra.
- [2] CEC (2009), "Trinational risk assessment guidelines for aquatic alien invasive species: test cases for the snakeheads (Channidae) and armored catfishes (Loricariidae) in North American Inland Waters", *CEC Project Report*, CEC, Montreal.
- [3] CPS/SKEW (2008), *Invasive alien plants Black and Watch List*, <http://www.cps-skew.ch/english/blacklist.htm> on 17/3/2010.
- [4] Cefas (2016), *Decision support tools, Identifying potentially invasive non-native marine and freshwater species: fish, invertebrates, amphibians*, <http://www.cefas.co.uk/projects/risks-and-impacts-of-non-native-species/decision-support-tools.aspx> on 9/4/2010.
- [5] F. Essl, F. Klingenstein, N. Milasowszky, S. Nehring, C. Otto, W. Rabitsch (2010), "The German-Austrian black list information system (GABLI): a tool for assessing biodiversity risks of invasive alien species in Europe", *Journal for Nature Conservation*, **19**, pp.339-350.
- [6] K. John, Colette O'Flynn and M. Cathy (2013), *Risk analysis and prioritisation for invasive and non-native species in Ireland and Northern Ireland*, The Northern Ireland Environment Agency and the National Parks and Wildlife Service.
- [7] M. Bomford (2003), *Risk Assessment for the Import and Keeping of Exotic Vertebrates in Australia*, Bureau of Rural Sciences for The Department of Environment and Heritage, Canberra.
- [8] M. Bomford (2006), *Risk Assessment for the Establishment of Exotic Vertebrates in Australia: Recalibration and Refinement of Models*, Bureau of Rural Sciences for The Department of Environment and Heritage, Canberra.
- [9] M. Bomford (2008), *Risk Assessment Models for Establishment of Exotic Vertebrates in Australia and New Zealand*, Invasive Animals Cooperative Research Centre, Canberra.
- [10] Harmonia database (2016), *Belgian Forum on Invasive Species*, <http://ias.biodiversity.be/ias/species/all> on 12/7/2016.

Thiết kế và triển khai hệ thống công nghệ thông tin ứng dụng trong hoạt động rà phá bom mìn

Lê Đình Sơn*, Đồng Thanh Tùng

Học viện Kỹ thuật quân sự

Ngày nhận bài 6/2/2017; ngày chuyển phản biện 16/2/2017; ngày nhận phản biện 28/3/2017; ngày chấp nhận đăng 31/3/2017

Tóm tắt:

Hệ thống ứng dụng công nghệ thông tin trong hoạt động rà phá bom mìn (RPBM) đã được Tổ chức hành động nhân đạo vì bom mìn (GICHD - Geneva International Centre for Humanitarian Demining) xây dựng với tên gọi IMSMA (The Information Management Software for Mine Action), đang được ứng dụng rộng rãi trên thế giới. Tuy nhiên do vấn đề bản quyền phần mềm, muốn tùy biến theo điều kiện riêng phải phụ thuộc hoàn toàn vào đơn vị cung cấp, khiến Việt Nam gặp nhiều khó khăn trong việc ứng dụng hệ thống này. Để khắc phục, nhóm nghiên cứu đã xây dựng hệ thống công nghệ thông tin nhằm nâng cao chất lượng hoạt động RPBM, làm cơ sở cho việc xây dựng bản đồ ô nhiễm bom mìn tại Việt Nam trong thời gian tới.

Từ khóa: Bản đồ từ trường, máy dò bom, quản lý chất lượng RPBM, thiết bị giám sát định vị, thiết bị nhúng.

Chỉ số phân loại: 2.2

Designing and developing the IT system for mine action operations

Dinh Son Le*, Thanh Tung Dong

Military Technical Academy

Received 6 February 2017; accepted 31 March 2017

Abstract:

Applications of embedded systems in science and technology have been becoming the most attractive field in the Vietnamese scientific community. In this paper, the authors present the study and implementation of an embedded computer for mine action operations (MAO). The evaluation and test of the system have been conducted on the mine clearance vehicle Vallon EL 1303D2 in the mine testing center. The results have shown the ability of embedded technology in the mine action operations, and this is a basis to design a pollution mine map in Vietnam.

Keywords: Embedded computer, magnetic map, MAO quality management, mine clearance vehicle, navigation devices.

Classification number: 2.2

Đặt vấn đề

Nhằm khắc phục hậu quả của chiến tranh, nhiều quốc gia trên thế giới đã nghiên cứu chế tạo các hệ thống thiết bị, phần mềm hỗ trợ để xác định vị trí, phục vụ công tác dò tìm, xử lý các loại bom mìn còn sót lại [1]. Là một trong những nước chịu hậu quả nghiêm trọng của chiến tranh, với hàng triệu hecta mặt đất, mặt nước trên toàn quốc đang bị ô nhiễm bom mìn, nhưng ở Việt Nam mới chỉ có thiết bị hỗ trợ hoạt động dò tìm, mà chưa tự xây dựng được hệ thống tích hợp để quản lý, giám sát hoạt động này. Với mục tiêu xây dựng một hệ thống đồng bộ, chúng tôi đã nghiên cứu thiết kế, chế tạo hệ thống công nghệ thông tin (IT) để quản lý dữ liệu định vị (GPS - Global Positioning System) và mức độ từ trường đo được từ máy dò bom mìn, góp phần nâng cao chất lượng hoạt động RPBM, làm cơ sở cho việc lập bản đồ từ trường các khu vực nghi ngờ tồn tại bom mìn, tiến tới xây dựng bản đồ ô nhiễm bom mìn tại Việt Nam. Trong khuôn khổ bài báo này, nhóm nghiên cứu sẽ trình bày giải pháp tổng thể của bài toán quản lý, không trình bày tất cả các thành phần trong hệ thống mà chỉ trình bày sâu hơn về hệ thống nhúng làm cơ sở đầu vào cho toàn bộ hệ thống.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Tổng quan về mô hình bài toán quản lý hoạt động RPBM

*Tác giả liên hệ: Email: sonld2004@gmail.com

Theo kết quả thống kê sơ bộ, Việt Nam có tới 9.284/10.511 xã trên cả nước bị ô nhiễm bom mìn, với diện tích khoảng 6,6 triệu ha, chiếm 20% tổng diện tích, phân bố rải rác ở cả 63 tỉnh/thành phố. Trong đó, có khoảng 925.600 ha còn nhiều bom mìn, vật nổ, chiếm 13,9%. Tổng diện tích các loại đất canh tác đang bị bỏ hoang do bom mìn là 435.900 ha, chiếm gần 7% [2].

Trong bài toán quản lý hoạt động RPBМ, việc xác định vị trí nghi ngờ có tồn tại bom mìn là quan trọng nhất. Tại Việt Nam hiện nay, chúng ta thường dùng các thiết bị do các hãng nước ngoài cung cấp. Tuy nhiên, do chi phí bản quyền của hệ thống phần mềm chuyên dụng kèm theo các thiết bị RPBМ là rất lớn và phải hiệu chỉnh một số tham số khi sử dụng với nền địa chất ở Việt Nam, đồng thời việc yêu cầu cung cấp thông tin khi khai thác hệ thống phần mềm này rất phức tạp. Vì vậy, việc tự xây dựng hệ thống tích hợp cả phần cứng và phần mềm ứng dụng trong hoạt động RPBМ tại Việt Nam là rất có ý nghĩa.

Thiết kế hệ thống IT ứng dụng trong hoạt động RPBМ

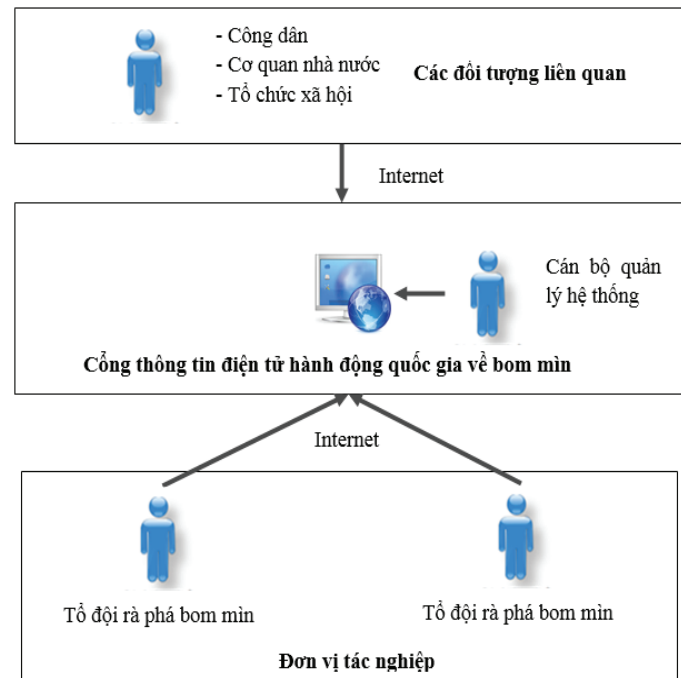
Trên cơ sở khảo sát yêu cầu của các đơn vị tham gia hoạt động RPBМ, cũng như tìm hiểu về nhu cầu xử lý thông tin, chúng tôi xác định được các đối tượng chính tham gia hệ thống bao gồm:

- Người dân, các tổ chức bị ảnh hưởng bởi bom mìn còn sót lại sau chiến tranh rất cần có thông tin về những địa điểm an toàn, không an toàn khi sinh sống, học tập và công tác. Mặc dù đã có nhiều dự án được triển khai thực hiện, nhưng mới chỉ mang tính đơn lẻ, chưa có khả năng tra cứu, đánh giá mức độ ô nhiễm bom đạn thực tế trên toàn lãnh thổ Việt Nam. Vì vậy, việc xây dựng hệ thống IT hỗ trợ công tác này là rất cần thiết.

- Người quản lý hoạt động RPBМ cần có hệ thống hỗ trợ nâng cao chất lượng công việc, góp phần quản lý, đánh giá chất lượng hoạt động RPBМ, giúp giảm thiểu sai sót, mất mát không đáng có.

- Người trực tiếp tham gia hoạt động RPBМ vừa cần nắm vững chuyên môn, vừa cần sự hỗ trợ của các trang thiết bị để công việc được thuận lợi, an toàn, chính xác hơn.

Trên cơ sở xây dựng hệ thống cho 3 đối tượng chính nêu trên, chúng tôi đề xuất mô hình quản lý quốc gia về bom mìn tại Việt Nam trong hình 1.



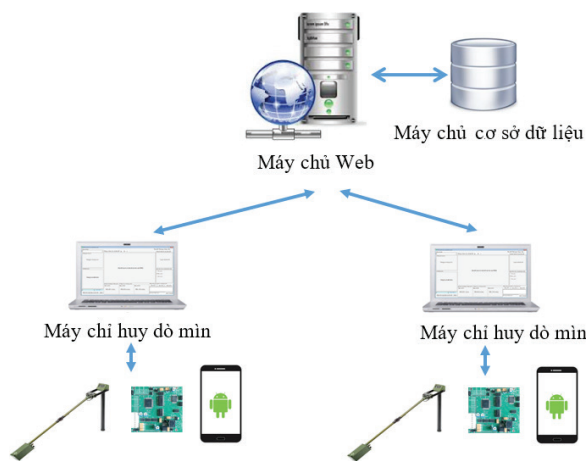
Hình 1. Mô hình tổng thể hệ thống quản lý hành động bom mìn tại Việt Nam.

Cổng thông tin điện tử hành động quốc gia về bom mìn: Hướng tới cả hệ thống Intranet quân sự và Internet, đáp ứng các nhu cầu khai thác khác nhau về tin tức liên quan tới khắc phục hậu quả bom mìn tại Việt Nam, dữ liệu các vùng bị ô nhiễm bom mìn, giám sát hoạt động RPBМ trên nền bản đồ số, cơ sở dữ liệu quốc gia về hành động bom mìn...

Các đơn vị tác nghiệp: Mỗi đơn vị có một tài khoản trên cổng thông tin, phục vụ việc quản lý và điều hành nội bộ, cũng như cung cấp các thông tin cần thiết của dự án RPBМ do đơn vị thực hiện. Đơn vị tác nghiệp (các tổ đội thi công RPBМ) được trang bị hệ thống máy dò tích hợp bộ thiết bị nhúng, giúp thu thập dữ liệu dò và hỗ trợ công tác điều hành cho người chỉ huy khu vực dò tìm. Kết quả dò tìm được báo cáo dưới dạng dữ liệu từ trường, GPS khu vực RPBМ và gửi về cơ sở dữ liệu trên cổng thông tin.

Các đối tượng liên quan: Bao gồm các cơ quan nhà nước, các tổ chức xã hội, các cá nhân có nhu cầu khai thác thông tin liên quan qua cổng thông tin.

Với mô hình tổng thể như trên, ngoài cổng thông tin điện tử cung cấp thông tin về hành động RPBМ, hệ thống còn hỗ trợ điều hành, thu thập dữ liệu từ trường, rà phá cho các tổ đội trực tiếp thực hiện (hình 2).



Hình 2. Mô hình ứng dụng hệ thống quản lý hành động bom mìn tại Việt Nam.

Máy chủ Web: Cài đặt cổng thông tin điện tử theo mô hình Web-base với bản đồ số trên nền ngôn ngữ lập trình ASP.Net, ArcEngine, cung cấp đầy đủ thông tin cho nhà quản lý và những người khai thác hệ thống.

Máy chủ cơ sở dữ liệu: Cài đặt hệ quản trị cơ sở dữ liệu PostgreSQL/PostGIS, cho phép quản lý cơ sở dữ liệu thuộc tính và không gian.

Máy chỉ huy dò mìn: Cài đặt phần mềm điều hành khu vực RPBM trên nền hệ điều hành Windows, ngôn ngữ lập trình .NET, ArcEngine, hệ quản trị cơ sở dữ liệu PostgreSQL/PostGIS. Hệ thống này hỗ trợ người chỉ huy điều hành công tác RPBM tại hiện trường, là công cụ kết nối giữa người quản lý và cán bộ trực tiếp làm công tác RPBM.

Bộ máy dò và thiết bị nhúng: Hỗ trợ cán bộ hiện trường trong các công tác: Tổng hợp số liệu, hiển thị, cảnh báo, đồng thời cung cấp dữ liệu căn bản cho việc quản lý, xây dựng bản đồ ô nhiễm bom mìn.

Trong khuôn khổ của bài báo, chúng tôi xin trình bày cụ thể việc thiết kế, chế tạo thiết bị nhúng tích hợp vào máy dò bom mìn, làm cơ sở cho việc quản lý sau này.

Nội dung nghiên cứu

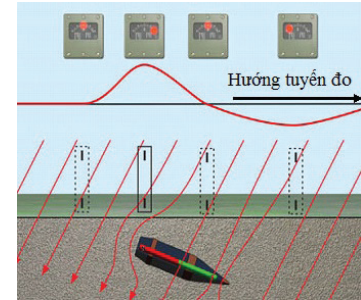
Giới thiệu máy dò tìm bom mìn

Trang thiết bị chuyên dụng phục vụ công tác dò tìm bom mìn khá đa dạng, có thể phân loại theo nhiều tiêu chí khác nhau [3, 4]: Thiết bị cầm tay/thiết bị trên xe chuyên dụng; thiết bị một đầu dò/thiết bị đa đầu dò; thiết bị dò tìm trên cạn/thiết bị dò tìm dưới nước; hoặc phân loại theo công nghệ sử dụng để dò tìm bom mìn... Tại Việt Nam, chủ yếu được sử dụng là các hệ máy dò bom mìn của hãng Vallon (chiếm 51,57%) (hình 3), hệ máy dò

của hãng Foerster (chiếm 25,44%). Nhóm nghiên cứu tập trung vào khai thác máy dò Vallon EL 1303-D2. Nguyên lý hoạt động của máy dò thể hiện trên hình 4.



Hình 3. Máy dò bom, mìn EL 1303-D2.



Hình 4. Nguyên lý đo sự thay đổi từ trường khi gặp vật thể kim loại.

Bom mìn còn sót lại trong lòng đất thường có từ tính khá mạnh vì vỏ làm bằng thép hợp kim [5]. Do tác động của trường từ trái đất, chúng sẽ bị từ hóa (nhiễm từ). Máy dò EL 1303-D2 hoạt động dựa trên nguyên lý đo từ trường như trong hình 4, khi gặp đối tượng nhiễm từ, máy dò thông báo dưới dạng âm thanh và biểu thị giá trị từ trường qua đồng hồ đo. Đây mới chỉ là các tín hiệu hiển thị dạng đơn giản, còn việc xác định vị trí nghi ngờ có bom mìn hoàn toàn phụ thuộc vào kinh nghiệm của người thực hiện.

Thiết kế, chế tạo thiết bị nhúng

Phân tích chức năng: Trên cơ sở phân tích nguyên lý dò tìm bom mìn và các thông số kỹ thuật của từng chủng loại thiết bị, nhóm nghiên cứu đã tập trung xây dựng bộ thiết bị nhúng tích hợp vào máy dò tìm bom mìn Vallon EL 1303-D2. Mô hình thiết kế hệ thống được thể hiện ở hình 5. Bộ thiết bị này bao gồm 2 khối: Sơ cấp và thứ cấp, với yêu cầu về chức năng như sau:

- Khối sơ cấp: Nhỏ gọn, dễ dàng tích hợp vào máy dò bom, không gây nhiễu từ trường; nguồn điện được lấy từ bên ngoài hoặc sử dụng chung với máy dò bom; trích rút dữ liệu đo trực tiếp từ bên trong máy dò bom mìn EL 1303-D2 (không thông qua cổng đầu ra có sẵn của máy). Khối sơ cấp có cấu tạo gồm: 1 môđun định vị GPS; thang đo dữ liệu đồng bộ với các chế độ của máy dò bom; 1 bộ xử lý đánh dấu vị trí nghi ngờ có bom, mìn; 1 bộ xử lý dữ liệu (từ trường và định vị GPS) theo thời gian thực, giúp tổng hợp dữ liệu, ghi vào thẻ nhớ và truyền đến khối thứ cấp thông qua cổng Bluetooth.

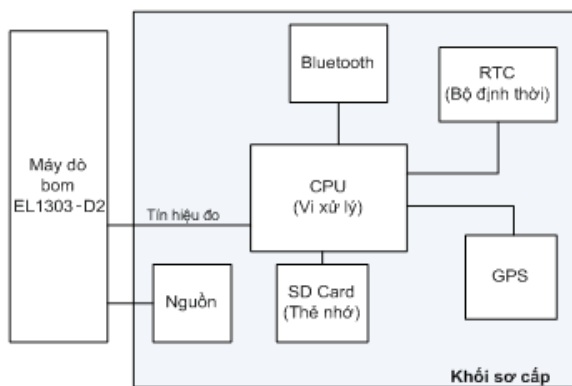
- Khối thứ cấp: Nhận dữ liệu từ khối sơ cấp thông qua Bluetooth; xử lý, tổng hợp dữ liệu từ trường, có nhiệm vụ tổng hợp nhiều gói dữ liệu nhận được từ khối sơ cấp thành 1 gói tin tổng hợp, trong đó vị trí của gói tin tổng hợp là giá trị trung bình vị trí của các gói, giá trị từ trường

của gói tin tổng hợp cũng là giá trị từ trường trung bình của các gói. Thông qua việc tổng hợp, khối thứ cấp sẽ tự động xác định vị trí nghi ngờ có bom mìn, đưa ra cảnh báo cho người sử dụng khi cường độ từ trường đổi chiều (từ âm sang dương hoặc từ dương sang âm) hoặc mức độ từ trường vượt ngưỡng, từ đó biểu diễn mức độ từ trường thu được theo thời gian thực và hiển thị vị trí dò tìm bom mìn trên nền bản đồ số, bản đồ lưới khu vực RPBM.



Hình 5. Mô hình thiết kế bộ thiết bị nhúng tích hợp máy dò bom Vallon EL 1303-D2.

Thiết kế khối sơ cấp: Khối sơ cấp (có thể sử dụng chung nguồn pin với máy EL1303-D2 hoặc sử dụng nguồn được trang bị độc lập) được kết nối với máy dò Vallon EL 1303-D2 để đọc, tổng hợp, hiệu chỉnh giá trị từ trường, thang đo; luôn hoạt động ở mức tiêu thụ năng lượng thấp để đảm bảo nguồn pin lâu dài. Cấu tạo của khối sơ cấp gồm các thành phần (hình 6): Bộ vi xử lý trung tâm; đầu đọc và thẻ nhớ; môđun kết nối Bluetooth; môđun GPS; nguồn cấp: 5V/DC; bộ định thời - bộ lập lịch cho các hoạt động của hệ thống theo thời gian [6].

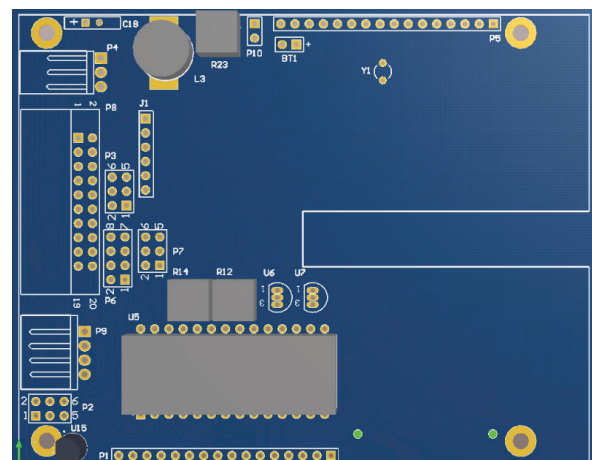
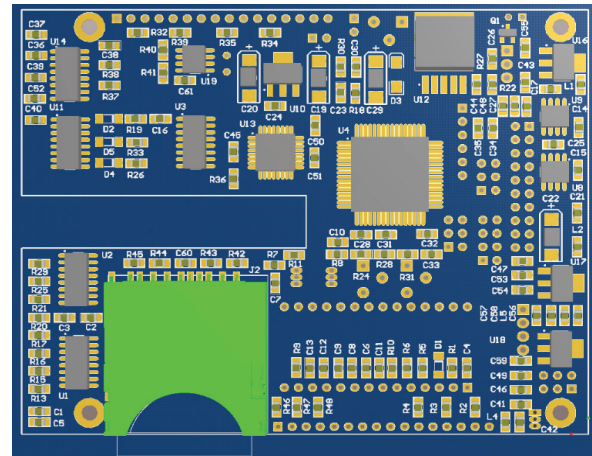


Hình 6. Mô hình khối sơ cấp.

Trong đó, bộ xử lý trung tâm thực hiện kết nối, điều

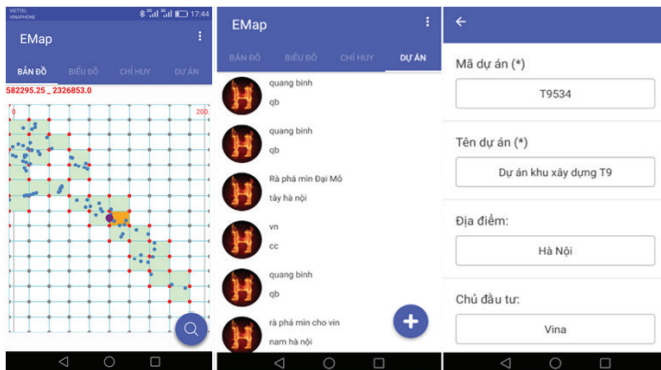
khiển các khối chức năng còn lại; môđun GPS có chức năng đọc, hiệu chỉnh tọa độ WGS84 theo thời gian thực UTC từ vệ tinh, được lắp đặt đúng với vị trí đầu dò của máy dò; môđun xử lý lưu trữ dữ liệu (giá trị từ trường, thang đo, tọa độ WGS84, thời gian thực) trên thẻ nhớ SD-Card theo chế độ quay vòng, khi lưu hết dung lượng trống, sẽ tự động ghi đè lên vùng dữ liệu cũ nhất, bảo đảm không bị thiếu dữ liệu, giúp hạn chế tháo lắp thiết bị dò. Dữ liệu mới được ghi và truyền ra bên ngoài (khối thứ cấp) qua cổng Bluetooth.

Với yêu cầu, chức năng của các môđun như trên, phần cứng khối sơ cấp được thiết kế chi tiết như hình 7.



Hình 7. Thiết kế khối sơ cấp.

Thiết kế khối thứ cấp: Với yêu cầu chức năng nhận, lưu trữ, hiển thị thông tin từ khối sơ cấp, khối thứ cấp sử dụng phần cứng là một điện thoại thông minh hệ điều hành Android, có hỗ trợ Bluetooth đã được hiệu chỉnh để không gây nhiễu từ trường. Các chức năng của khối thứ cấp được cung cấp qua phần mềm tích hợp do nhóm nghiên cứu thiết kế (hình 8).



Hình 8. Một số hình ảnh phần mềm trên khối thứ cấp.

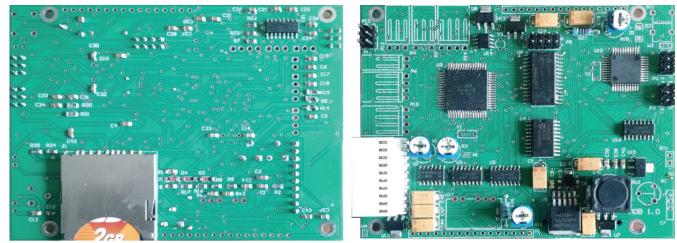
Phần mềm trên khối thứ cấp được thiết kế tối ưu để tiết kiệm năng lượng, bao gồm các môđun chức năng sau:

- Quản trị tham số hệ thống: Hiển thị trạng thái pin, trạng thái kết nối của 2 khối (Bluetooth tắt, mở).
- Quản trị việc lưu trữ, truyền dữ liệu (dữ liệu truyền đi phải được mã hóa), bật, tắt việc kết nối đến các máy liên quan; thay đổi mật khẩu.
- Quản lý thông tin dự án: Thêm mới dự án, cập nhật dữ liệu dự án mới, sửa dự án, xóa dự án, hiển thị danh sách các dự án, xuất dữ liệu dự án; hiển thị thông tin chi tiết dự án.
- Điều hành dự án: Lựa chọn dự án, hiển thị thông tin dự án, đọc dữ liệu về vị trí, từ trường, điểm đánh dấu qua Bluetooth lưu vào file dữ liệu từ trường, tự động lưu dữ liệu từ trường vào cơ sở dữ liệu, hiển thị bản đồ biến đổi cường độ từ trường theo thời gian thực [7, 8].

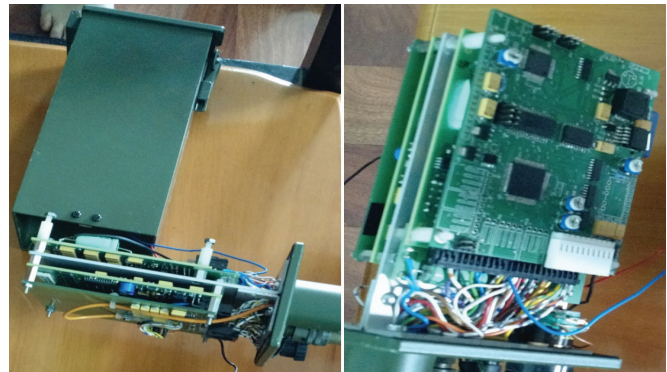
Thử nghiệm

Các tham số đánh giá: Hệ thống được đánh giá dựa trên việc kiểm tra các tham số sau: Khả năng tích hợp cần đảm bảo gọn nhẹ, không ảnh hưởng tới tính năng của máy dò bom mìn; thời gian sử dụng đảm bảo liên tục, nguồn pin dung lượng lớn và có thể sạc, ngoài ra khối sơ cấp nằm trong máy dò nên có thể sử dụng nguồn pin của máy dò, do vậy công suất của khối này cũng phải phù hợp; độ chính xác, tin cậy phải cao, tín hiệu do khối sơ cấp ghi lại từ máy dò bom mìn phải có độ chính xác cao, không bỏ sót, dữ liệu truyền qua khối thứ cấp phải được mã hóa; phải biểu diễn dữ liệu thu được theo thời gian thực, hiệu quả cao khi đưa vào sử dụng trong thực tế.

Tích hợp và sử dụng máy dò có thiết bị nhúng: Dựa trên không gian bên trong máy dò EL 1303-D2, khối sơ cấp được chế tạo thành bản mạch với kích thước 10,2x8,01 cm, mặt trước và sau như hình 9 và hình 10.



Hình 9. Hai mặt khối sơ cấp.



Hình 10. Thiết bị dò mìn trước và sau khi được tích hợp khối sơ cấp.

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thử nghiệm kỹ thuật tại bãi thử nghiệm bom mìn của Trạm kiểm định - Cục Kỹ thuật - Bộ Tư lệnh Công binh, Bộ Quốc phòng (hình 11).



Hình 11. Thử nghiệm tại Trạm kiểm định, Cục Kỹ thuật, Bộ Tư lệnh Công binh.

Đánh giá

Với các phương pháp truyền thống (không sử dụng hệ thống tự động), các kết quả dò tìm bom mìn không được mô tả chính xác, dẫn tới nhiều sai sót trong việc xác định vị trí an toàn bom mìn, không đủ cơ sở để xây dựng bản đồ số về ô nhiễm bom mìn. Qua quá trình thử nghiệm, mức độ hiệu quả của hệ thống ứng dụng công nghệ thông tin trong hoạt động RPBM của nhóm nghiên cứu được đánh giá như sau:

Về khả năng tích hợp: Thiết bị nhúng được tích hợp thành công với máy dò bom Vallon EL 1303-D2, không làm ảnh hưởng đến hoạt động của máy dò, không bị nhiễu từ và thu được tín hiệu từ trường từ máy dò.

Về độ chính xác, tin cậy: Khối thứ cấp kết nối với khối sơ cấp thông qua đường truyền Bluetooth cho tín hiệu ổn định ở cự ly nhỏ hơn 7 m. Việc kết nối giữa khối sơ cấp và thứ cấp bảo đảm thời gian, không bị mất mát thông tin trong quá trình truyền nhận.

Về thời gian đáp ứng: Tín hiệu thu được từ máy dò có giá trị trong khoảng -6,7 đến 6,7 V, giá trị cường độ từ trường thu được trong khoảng từ 2 đến 20.000 nT. Tốc độ lấy mẫu trong quá trình thử nghiệm của thiết bị nhúng là 1 mẫu/s.

Về khả năng áp dụng thực tế: Khối sơ cấp đã lưu đầy đủ thông tin theo yêu cầu, đáp ứng công tác quản lý và giám sát hoạt động RPBМ với định dạng dữ liệu thu được đảm bảo các yêu cầu về lưu trữ và bảo mật (hình 12). Cụ thể là:

- Giá trị đo từ trường có mã lệnh là \$MDGTD (ID máy, giờ, phút, giây, ngày, tháng, năm), mức tín hiệu đo từ trường (A tốt, V xấu), giá trị từ trường, tổng số vị trí GPS thu được, vị trí công tắc MODE, vị trí SENS (hiệu chỉnh thang đo), giá trị kiểm tra toàn vẹn của gói dữ liệu (Checksum).

- Giá trị GPS có mã lệnh là \$MDGPS (ID máy, giờ, phút, giây, ngày, tháng, năm), mức tín hiệu đo từ trường (A tốt, V xấu), vĩ độ (tọa độ WGS84), Bắc/Nam, kinh độ (tọa độ WGS84), Đông/Tây, tốc độ di chuyển (km/h), góc chuyển động (độ), góc so với phương Bắc (độ), giá trị kiểm tra toàn vẹn của gói dữ liệu truyền nhận (Checksum). Các dữ liệu này được đồng bộ tới khối thứ cấp ngay trong quá trình dò, làm cơ sở để xác định vị trí ô nhiễm bom mìn, do đó thiết bị có tính ứng dụng cao.

```
SMDGTD,11508,17,40,43,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,42,2102.437255,10547.583984,*01
SMDGTD,11508,17,40,43,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,42,2102.437255,10547.583984,*01
SMDGTD,11508,17,40,44,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,43,2102.428466,10547.573242,*07
SMDGTD,11508,17,40,46,19,2,17,A,-4.057305,1,36,3,44,2102.448486,10547.606445,*00
SMDGTD,11508,17,40,47,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,45,2102.430419,10547.58496,*02
SMDGTD,11508,17,40,48,19,2,17,A,-4.086122,1,36,3,46,2102.454589,10547.610351,*07
SMDGTD,11508,17,40,49,19,2,17,A,-4.057305,1,36,3,47,2102.445556,10547.599609,*0C
SMDGTD,11508,17,40,50,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,48,2102.438964,10547.59375,*09
SMDGTD,11508,17,40,51,19,2,17,A,-4.086122,1,36,3,49,2102.442382,10547.589843,*00
SMDGTD,11508,17,40,52,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,50,2102.435058,10547.576171,*02
SMDGTD,11508,17,40,53,19,2,17,A,-4.057305,1,36,3,51,2102.428955,10547.570312,*00
SMDGTD,11508,17,40,54,19,2,17,A,-4.086122,1,36,3,52,2102.430175,10547.579101,*0F
SMDGTD,11508,17,40,56,19,2,17,A,-4.086122,1,36,3,53,2102.439453,10547.583984,*0C
SMDGTD,11508,17,40,57,19,2,17,A,-4.114938,1,36,3,54,2102.448486,10547.591796,*03
SMDGTD,11508,17,40,58,19,2,17,A,-4.057305,1,36,3,55,2102.439453,10547.586914,*0F
```

Hình 12. Dữ liệu lưu trữ trên khối sơ cấp.

Kết luận

Trên cơ sở nghiên cứu mô hình bài toán quản lý hoạt động RPBМ, cấu tạo, nguyên lý hoạt động của máy dò bom mìn Vallon EL 1303-D2, nhóm nghiên cứu đã xây dựng bộ thiết bị với đầy đủ đặc điểm, tính năng của thiết bị nhúng và đã giải quyết được bài toán quản lý cơ bản trong hoạt động RPBМ. Việc phát triển một hệ thống thông tin hỗ trợ quản lý và điều hành toàn bộ hoạt động RPBМ (bản đồ ô nhiễm bom mìn, công thông tin điện tử quốc gia về bom mìn) trên cơ sở thông tin nhận được từ thiết bị nêu trên là hướng triển khai tiếp theo của nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] *Introduction to Programming Embedded Systems*, Department of Computer and Information Science, University of Pennsylvania, CSE480/CIS700.
- [2] Trung tâm Công nghệ xử lý bom mìn (2009), *Dự án điều tra, khảo sát và đánh giá tác động của sự ô nhiễm bom mìn sót lại sau chiến tranh ở Việt Nam*, Binh chủng Công binh, Bộ Quốc phòng.
- [3] <http://www.vallon.de>
- [4] <http://www.foerstergroup.de>
- [5] *Sổ tay Sĩ quan công binh* (1980), Nhà xuất bản Quân đội.
- [6] SIMCOM Ltd. (2007), *SIM548C Hardware Design V1.01*.
- [7] USGS (2005), *Geographic Information System. U. S. Geological Survey*, National Center, Reston, VA 20192, USA
- [8] Department of the Army (1959), *Grenades and Pyrotechnics*, Washington 25, D.C.

Phát triển mô hình ứng dụng kết hợp trong chợ ứng dụng đám mây

Huỳnh Hoàng Long¹, Nguyễn Hữu Đức¹, Lê Trọng Vĩnh², Nguyễn Thanh Tùng^{3,4*}

¹*Viện Công nghệ thông tin và Truyền thông, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

²*Khoa Toán - Cơ - Tin, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

³*Khoa Quốc tế, Đại học Quốc gia Hà Nội*

⁴*Trường Đại học Nguyễn Tất Thành*

Ngày nhận bài 27/3/2017; ngày chuyển phản biện 30/3/2017; ngày nhận phản biện 25/4/2017; ngày chấp nhận đăng 28/4/2017

Tóm tắt:

Phần mềm như một dịch vụ (SaaS) là loại hình dịch vụ đám mây được cung cấp cho người dùng như một sản phẩm trọn gói bao gồm cả phần mềm cùng với nền tảng và hạ tầng thực thi chúng. Việc đóng gói phần mềm, nền tảng và hạ tầng thực thi trong một sản phẩm mang lại nhiều tiện ích cho người sử dụng. Tuy vậy, tính chất đóng gói này cũng tạo nên sự phụ thuộc của phần mềm vào công nghệ nền tảng và hạ tầng của nhà cung cấp. Đây là một trong những nguyên nhân chính kìm hãm năng lực phát triển ứng dụng, hạn chế sự phát triển đa dạng của thị trường ứng dụng đám mây (UĐDM). Để khắc phục vấn đề trên, các tác giả đã đề xuất mô hình ứng dụng kết hợp, trong đó UĐDM là sự kết hợp của một hay nhiều thành phần phần mềm được phát triển độc lập và có khả năng triển khai trên các nền tảng đám mây khác nhau. Các thành phần phần mềm này được cung cấp thông qua một chợ UĐDM (Cloud marketplace), do vậy tạo nên một thị trường với sự tham gia của các nhà phát triển ứng dụng độc lập, giải quyết vấn đề độc quyền của các nhà cung cấp dịch vụ.

Từ khóa: Chợ ứng dụng đám mây, mô hình ứng dụng kết hợp, phần mềm dịch vụ, ứng dụng nhiều thành phần.

Chỉ số phân loại: 2.2

Giới thiệu

Phần mềm như một dịch vụ (SaaS) được hiểu như một loại hình dịch vụ đám mây cung cấp cho khách hàng một giải pháp phần mềm trọn gói bao gồm cả phần mềm và hạ tầng cũng như nền tảng thực thi. SaaS mang lại một giải pháp linh hoạt, tin cậy và ít tốn kém cho các cá nhân/tổ chức/doanh nghiệp, đáp ứng các nhu cầu tài nguyên điện toán và sự thay đổi nhanh chóng của công nghệ, đồng thời loại bỏ các chi phí đầu tư và quản lý cho hạ tầng IT. Tuy vậy, bên cạnh những lợi ích SaaS mang lại cho khách hàng, mô hình dịch vụ này cũng tạo nên một tình trạng độc quyền (Vendor Lock-in) cho các nhà cung cấp dịch vụ [1-3]. Việc đóng gói nền tảng và hạ tầng thực thi đám mây trong giải pháp phần mềm tạo ra sự ràng buộc chặt của phần mềm vào hạ tầng kỹ thuật của nhà cung cấp dịch vụ đám mây. Để khắc phục tình trạng này, các mô hình chợ phần mềm đám mây ra đời, cho phép các nhà phát triển có thể tham gia xây dựng sản phẩm của mình và cung cấp tới khách hàng thông qua chợ.

Chợ UĐDM sơ khai là một cửa hàng trực tuyến và thường được điều hành bởi một nhà cung cấp dịch vụ đám mây, cung cấp cho khách hàng khả năng truy cập vào các ứng dụng phần mềm và các dịch vụ được xây dựng trên hạ tầng và nền tảng

của chính nhà cung cấp, một số mô hình chợ UĐDM được biết đến là: GoogleApps marketplace [4], IBM marketplace [5]... Về cơ bản, các chợ đám mây này chưa hạn chế được tính độc quyền của các nhà cung cấp do sự phụ thuộc vào hạ tầng kỹ thuật của một nhà cung cấp duy nhất cũng là tổ chức vận hành chợ. Sự ra đời của các công nghệ đám mây mở như OpenStack, Eucalyptus, CloudStack... cũng như các chuẩn mở (OCCI, OVF, CDMI...) mang lại một cơ hội mới cho việc giải quyết tình trạng độc quyền này. Đó là các chợ ứng dụng đa đám mây, nơi phần mềm được phát triển độc lập, được phân phối qua chợ và được triển khai trên các hạ tầng đám mây khác nhau tùy thuộc vào yêu cầu của người tiêu dùng. Một số chợ ứng dụng đa đám mây điển hình là AppDirect [6], SaaSMax [7], Avnet Cloud Marketplace [8], Ingram Micro Cloud [9]...

Sản phẩm trên các chợ ứng dụng đa đám mây hiện tại thường là các ứng dụng trọn gói. Vai trò của chợ thường là việc môi giới tài nguyên để triển khai ứng dụng hoặc tạo nên công thanh toán cho khách hàng. Điều này phần nào hạn chế khả năng của môi trường đa đám mây, nơi các ứng dụng có thể triển khai một cách phân tán trên nhiều đám mây khác nhau. Ví dụ một ứng dụng web có thể triển khai Webserver trên một hạ tầng đám mây, trong khi cơ sở dữ liệu được cài đặt trên một hạ tầng đám mây khác. Để làm được như vậy, UĐDM cần phải

*Tác giả liên hệ: Email: nttung@ntt.edu.vn

A composable application model for cloud marketplaces

Hoang Long Huynh¹, Huu Duc Nguyen¹,
Trong Vinh Le², Thanh Tung Nguyen^{3,4*}

¹School of Information and Communication Technology, HUST

²Faculty of Mathematics, Mechanics and Informatics, VNU University of Science

³VNU - International School (VNU-IS)

⁴Nguyet Tat Thanh University

Received 27 March 2017; accepted 28 April 2017

Abstract:

Software as a service (SaaS) is a kind of cloud services that consumers can buy and use as a complete solution including a hardware infrastructure, a software platform, and a specific software running on it. SaaS brings a lot of benefits to the customers, i.e. hiding the costs for management and maintaining the execution environment. This service encapsulation is, however, one of the main causes for the problem of vendor lock-in, by which the software tightly depends on a software ecosystem created by the cloud service provider. The dependence on the vendor's technology environment constrains the capacity of developers and limits the development of cloud applications. To overcome this problem, we propose a composable application model in which a cloud application is a composition of one or more software components that can be independently developed and deployed. Such components are provided via a cloud marketplace, establishing a new kind of cloud market with the participant of software developers, hence reducing the risk of vendor lock-in.

Keywords: Cloud marketplace, composable application component, composable application model, software as a service.

Classification number: 2.2

được định nghĩa lại để cho phép chúng có thể phân rã ra thành nhiều thành phần có khả năng triển khai độc lập trên các hạ tầng đám mây khác nhau.

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất một mô hình ứng dụng kết hợp, trong phần mềm đám mây là một kết hợp giữa nhiều thành phần có thể phát triển độc lập và có khả năng triển khai độc lập trên các hạ tầng đám mây khác nhau. Mô hình ứng dụng kết hợp này không những hỗ trợ khả năng triển khai phân

tán, mà còn tạo nên một dạng thị trường phát triển thành phần ứng dụng, cũng như tạo ra một thị trường thứ cấp của những người kết hợp thành phần đám mây tạo nên ứng dụng mới.

Phần còn lại của bài báo bao gồm các nội dung chính: Giới thiệu những khái niệm liên quan tới chợ ứng dụng đa đám mây; đề xuất mô hình ứng dụng kết hợp cho chợ đám mây; thử nghiệm triển khai ứng dụng kết hợp trên môi trường đa đám mây dựa trên đặc tả TOSCA và công cụ OpenTOSCA.

Chợ UDDM

Chủ thể của chợ UDDM

Hoạt động của chợ UDDM có sự tham gia của 4 chủ thể chính, bao gồm: Người tiêu dùng (Consumers), các nhà cung cấp ứng dụng (Cloud App Vendors), các nhà cung cấp dịch vụ đám mây (Cloud Providers) và nhà quản lý chợ ứng dụng đa đám mây (Cloud Marketplace Manager). Hoạt động kinh tế diễn ra trên chợ UDDM dựa trên mối quan hệ đối tác giữa các chủ thể với nhau thông qua hàng hóa giao dịch là các ứng dụng của các nhà cung cấp ứng dụng, dịch vụ nền tảng và hạ tầng đám mây từ các nhà cung cấp dịch vụ đám mây. Và đó là nền tảng hình thành cơ chế hoạt động chợ của UDDM (bảng 1).

Bảng 1. Cơ chế hoạt động chợ UDDM.

Chủ thể tham gia vào chợ UDDM	Chức năng	Vai trò	Hoạt động
Người tiêu dùng	- Giao dịch mua sản phẩm - Sử dụng ứng dụng/dịch vụ	- Là đối tượng được phục vụ chủ đạo của chợ ứng dụng - Nơi tiêu thụ tài nguyên đám mây - Mang lại nguồn tài chính chủ yếu để chợ ứng dụng hoạt động, duy trì và phát triển	- Lựa chọn và mua ứng dụng - Sử dụng các ứng dụng và tiêu dùng tài nguyên đám mây theo hợp đồng dịch vụ với nhà cung cấp
Nhà cung cấp UDDM	- Phát triển ứng dụng - Kiểm thử ứng dụng - Phát hành ứng dụng	- Cung cấp UDDM - Tạo nên sự đa dạng ứng dụng - Tạo ra sự cạnh tranh, thúc đẩy thị trường UDDM phát triển	- Hợp tác với nhà quản lý chợ ứng dụng trong phát hành và quản lý ứng dụng - Thỏa thuận kinh tế với nhà quản lý chợ UDDM từ việc bán ứng dụng
Nhà cung cấp dịch vụ đám mây	Tạo lập dịch vụ đám mây (IaaS, PaaS)	- Cung cấp tài nguyên đám mây - Cung cấp hệ sinh thái công nghệ cho nhà cung cấp ứng dụng phát triển UDDM	- Hợp tác với nhà quản lý chợ ứng dụng, cung cấp tài nguyên - Hỗ trợ và phối hợp với nhà cung cấp ứng dụng trong phát triển và triển khai ứng dụng - Thỏa thuận kinh tế với nhà quản lý chợ UDDM từ việc bán tài nguyên đám mây
Nhà quản lý chợ UDDM	- Quản lý chợ ứng dụng - Kết nối, phục vụ các chủ thể - Cung cấp danh mục ứng dụng/dịch vụ đám mây - Xử lý các tác vụ nảy sinh từ hoạt động của chợ ứng dụng - Ký kết các hợp đồng thỏa thuận sử dụng dịch vụ - Công thanh toán dịch vụ - Phối hợp triển khai dịch vụ trên hạ tầng/nền tảng nhà cung cấp	- Chủ thể tạo ra chợ UDDM - Trung tâm môi giới ứng dụng/dịch vụ đám mây - Thương mại hóa ứng dụng/dịch vụ đám mây - Nâng cao tính cạnh tranh và hình thành thị trường ứng dụng và dịch vụ đám mây	- Tiến hành các hoạt động giao dịch với khách hàng - Môi giới ứng dụng và dịch vụ giữa khách hàng, nhà cung cấp ứng dụng và nhà cung cấp dịch vụ đám mây - Phối hợp triển khai và quản lý ứng dụng - Xây dựng các chính sách kinh doanh, cơ chế kinh tế

Các chủ thể tham gia vào chợ UDDM gắn kết chặt chẽ với nhau trong hoạt động gắn với các nguyên lý kinh tế. Hoạt động này gồm: Người tiêu dùng đám mây, nhà cung cấp ứng dụng, họ là những người cần tài nguyên điện toán để thực hiện công

việc của họ, xây dựng và chạy ứng dụng phục vụ cho mục đích của mình; nhà cung cấp dịch vụ đám mây có vai trò cung cấp tài nguyên cho người tiêu dùng, nhà cung cấp ứng dụng; nhà cung cấp ứng dụng xây dựng ứng dụng và phát hành đến người tiêu dùng.

Hoạt động chợ UDDM

Chợ UDDM là kho chứa các ứng dụng từ nhiều nhà phát triển và là nơi kết nối nhiều nhà cung cấp dịch vụ đám mây. Với vị trí trung tâm giao dịch, chợ UDDM cung cấp thông tin minh bạch về ứng dụng và gói dịch vụ tài nguyên, thực hiện môi giới bằng việc hỗ trợ khách hàng chọn mua ứng dụng và các gói dịch vụ, cuối cùng là tiến hành thao tác triển khai ứng dụng trên dịch vụ hạ tầng hoặc nền tảng nhà cung cấp dịch vụ theo hợp đồng ký kết. Hoạt động của chợ ứng dụng tổng hợp từ các chủ thể trong chợ UDDM như sau:

Khách hàng/người tiêu dùng: 1) Đăng ký thành viên; 2) Mua ứng dụng nhiều thành phần (lựa chọn thành phần ứng dụng); 3) Tìm kiếm các gói dịch vụ hạ tầng; 4) Ký kết và thanh toán các hợp đồng thỏa thuận dịch vụ (Service Level Agreement); 5) Sử dụng ứng dụng sau khi các thành phần của nó được triển khai và cấu hình trên các hạ tầng nhà cung cấp dịch vụ đám mây.

Nhà cung cấp ứng dụng: 1) Đăng ký gian hàng; 2) Đưa các sản phẩm phần mềm lên chợ UDDM (đầy đủ thông tin); 3) Ký kết hợp đồng thỏa thuận môi giới chợ UDDM.

Nhà cung cấp dịch vụ đám mây: 1) Đăng ký cung cấp dịch vụ; 2) Đưa thông tin về các gói dịch vụ; 3) Ký kết hợp đồng môi giới dịch vụ thông qua chợ UDDM.

Chợ UDDM: 1) Cung cấp giao diện tương tác với người tiêu dùng cho việc mua ứng dụng và lựa chọn gói dịch vụ hạ tầng; 2) Thực hiện ký kết hợp đồng và yêu cầu thanh toán; 3) Tiến hành giao dịch môi giới; 4) Hỗ trợ triển khai ứng dụng lên các gói dịch vụ hạ tầng nhà cung cấp dịch vụ; 5) Hỗ trợ sự tương tác giữa người tiêu dùng và nhà cung cấp dịch vụ (quản lý hợp đồng) cho việc sử dụng ứng dụng sau khi được triển khai.

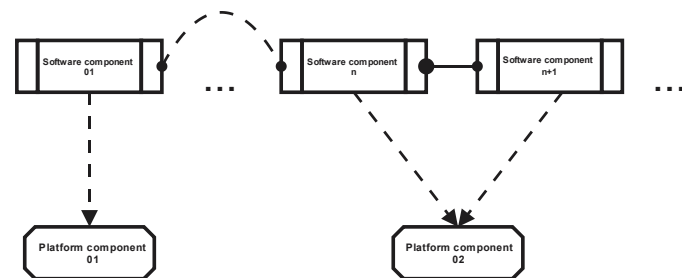
Các hoạt động của các chủ thể có mối quan hệ chặt chẽ với nhau trong quy trình giao dịch. Chợ UDDM là trung tâm môi giới, mang lại phương thức cung cấp ứng dụng và dịch vụ đám mây hiệu quả nhất đến người tiêu dùng.

Đề xuất mô hình ứng dụng cho chợ UDDM

Mô hình ứng dụng kết hợp

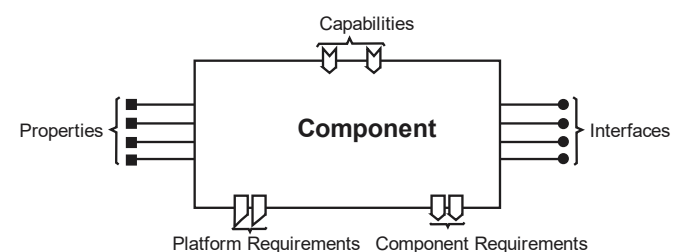
Chúng tôi đề xuất mô hình UDDM là cấu trúc nhiều thành phần (hình 1), trong đó mỗi thành phần nền tảng (Platform Component) là một gói phần mềm (Software Component) có khả năng triển khai độc lập trên một nền tảng đám mây. Toàn bộ

phần mềm có thể triển khai phân tán trên nhiều nền tảng. Khác với mô hình SaaS, mô hình ứng dụng kết hợp tách những yếu tố liên quan tới hạ tầng và nền tảng khỏi giải pháp phần mềm. Qua đó đưa việc xây dựng và phát triển UDDM ra khỏi sự trói buộc vào hệ sinh thái công nghệ của nhà cung cấp dịch vụ.



Hình 1. Mô hình ứng dụng kết hợp.

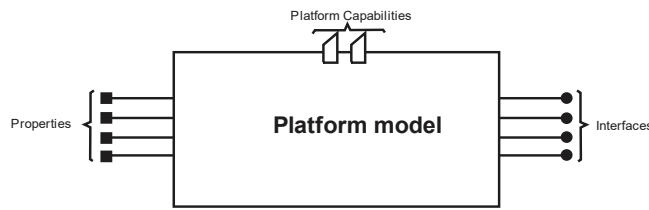
Mô hình thành phần ứng dụng: Theo cách tiếp cận ứng dụng theo hướng thành phần, các ứng dụng được tạo nên từ các thành phần độc lập. Chúng tôi đề xuất cấu trúc thành phần ứng dụng được đặc tả (hình 2) bao gồm các thành tố: 1) Năng lực (Capabilities): Các dịch vụ/chức năng mà thành phần phần mềm cung cấp; 2) Yêu cầu phần mềm (Component Requirements): Các dịch vụ/chức năng cần thiết để thành phần có thể hoạt động; 3) Yêu cầu nền tảng (Platform Requirements): Các yêu cầu nền tảng phù hợp để triển khai thành phần; 4) Tham số (Properties): Các thông số cấu hình cho ứng dụng; 5) Giao diện (Interfaces): Các công giao tiếp để thao tác với thành phần (như để cấu hình, giám sát...).



Hình 2. Mô hình thành phần của ứng dụng.

Mô hình nền tảng thực thi (Platform Model): Nền tảng thực thi được cung cấp bởi các nhà cung cấp dịch vụ nền tảng. Nó chứa các thông tin về dịch vụ nền tảng mà trên đó các thành phần ứng dụng có thể được triển khai. Để phục vụ cho khả năng môi giới dịch vụ nền tảng của chợ ứng dụng, các mô hình nền tảng thực thi cần định nghĩa tường minh các loại hình nền tảng khớp với các yêu cầu nền tảng của thành phần ứng dụng. Thành phần thực thi ứng dụng trừu tượng hóa phần cứng, hệ điều hành, các thiết lập môi trường phù hợp để thành phần ứng dụng có thể triển khai và hoạt động. Mô hình nền tảng thực thi (hình 3) bao gồm các thành tố: 1) Năng lực nền tảng (Platform Capabilities); 2) Tham số (Properties): Thông số cấu hình cho

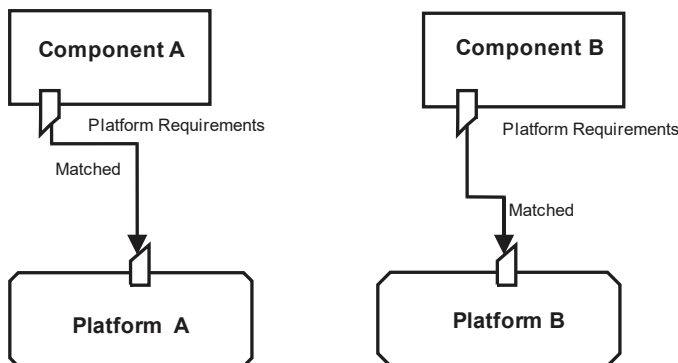
nền tảng; 3) Giao diện (Interfaces): Cổng giao diện để thao tác hay giám sát nền tảng.



Hình 3. Mô hình nền tảng thực thi.

Mỗi thành phần ứng dụng nhất thiết cần nền tảng thực thi tương thích làm môi trường để triển khai và hoạt động.

Cơ chế ghép nối thành phần ứng dụng với nền tảng thực thi: Để thành phần ứng dụng triển khai thì cần phải được cung cấp nền tảng thực thi phù hợp. Do các thành phần ứng dụng được xây dựng và phát triển tách biệt với nền tảng thực thi của nhà cung cấp dịch vụ nên việc phát triển nền tảng thực thi phải “khớp” với yêu cầu nền tảng thực thi của thành phần ứng dụng để ứng dụng có thể triển khai và hoạt động.

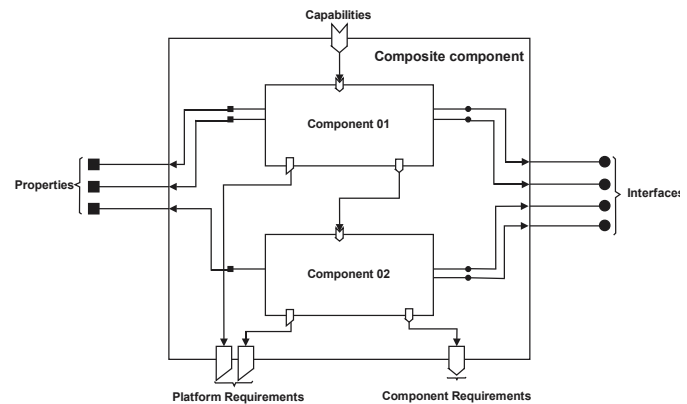


Hình 4. Sự tương hợp của thành phần ứng dụng với nền tảng thực thi.

Hình 4 thể hiện sự tương hợp giữa yêu cầu nền tảng (Platform Requirements) của thành phần ứng dụng với năng lực của nền tảng thực thi thành phần ứng dụng (Platform Capabilities). Tính tương hợp đóng vai trò quyết định trong hoạt động này bởi các thành phần ứng dụng chỉ có thể triển khai và hoạt động trên các nền tảng thực thi tương thích.

Mô hình thành phần tổ hợp: Sự kết hợp nhiều thành phần ứng dụng tạo nên một tổ hợp (hình 5). Tổ hợp các thành phần có thể là một ứng dụng hoàn chỉnh hoặc đại diện một chức năng, nó được xem như là một dạng thành phần đặc biệt được cấu thành từ các thành phần nhỏ. Tổ hợp này có vai trò xác định các thành phần ứng dụng cần thiết trên cơ sở các tổ hợp đã được định hình về mặt chức năng và cấu trúc liên kết ứng dụng. Nó mở ra khả năng tái sử dụng lại đặc tả tổ hợp đã tối ưu cho mục đích nhất định. Điều này càng có ý nghĩa trong bối cảnh

các thành phần của tổ hợp không thể độc lập mà phải lệ thuộc lẫn nhau để ứng dụng hoạt động.



Hình 5. Mô hình tổ hợp thành phần.

Một tổ hợp được tạo thành từ cấu trúc liên kết thành phần ứng dụng. Vì vậy, đặc tả mô hình tổ hợp là tổng hợp các đặc tả thành phần các mô hình thành phần chứa trong tổ hợp, các thành tố của mô hình tổ hợp là sự đồng bộ các thành tố của mô hình thành phần. Tổ hợp thành phần ứng dụng có thể hoạt động trên một hay nhiều nền tảng thực thi tương ứng với yêu cầu nền tảng thực thi của các thành phần cấu tạo. Chúng được tạo thành bởi quá trình phát triển ứng dụng từ nhiều nhà cung cấp ứng dụng nhằm tạo ra các ứng dụng có chức năng được chuẩn hóa.

Ưu điểm của mô hình ứng dụng kết hợp đề xuất cho chợ UĐDM

Mô hình ứng dụng kết hợp tạo nên sự thay đổi trong cơ chế hoạt động của chợ UĐDM. Dưới góc độ nhà cung cấp UĐDM, hoạt động xây dựng, phát triển và kiểm thử ứng dụng được giải phóng khỏi sự chật hẹp về môi trường thực thi từ phía nhà cung cấp dịch vụ. Mặt khác, dịch vụ hạ tầng và nền tảng từ nhà cung cấp được trừu tượng hóa là một thành phần của ứng dụng, tài nguyên đám mây được cung cấp thông qua thành phần ứng dụng đó là nền tảng thực thi. Điều này tạo ra sự chuyển hóa vai trò nhà cung cấp dịch vụ đám mây thành nhà cung cấp thành phần nền tảng thực thi ứng dụng. Các UĐDM từ vị thế bị phụ thuộc trở thành hoa tiêu định hướng cho sự phát triển công nghệ nền tảng thực thi. Vì thế, sự đa dạng về môi trường công nghệ của tầng ứng dụng tạo ra áp lực cạnh tranh cho các nhà cung cấp dịch vụ đám mây trong phát triển và hoàn thiện các giải pháp đóng gói môi trường thực thi ứng dụng đáp ứng được nhu cầu triển khai về mặt công nghệ của các ứng dụng lớp bên trên.

Một ứng dụng không chỉ được phát triển bởi một nhà phát triển mà có thể từ nhiều nhà cung cấp khác nhau. Công việc này có thể được chia thành nhiều phần việc cho nhiều nhóm phát triển khác nhau và họ có thể độc lập hoàn thành các phần việc được giao, thay vì các ứng dụng được xây dựng thành

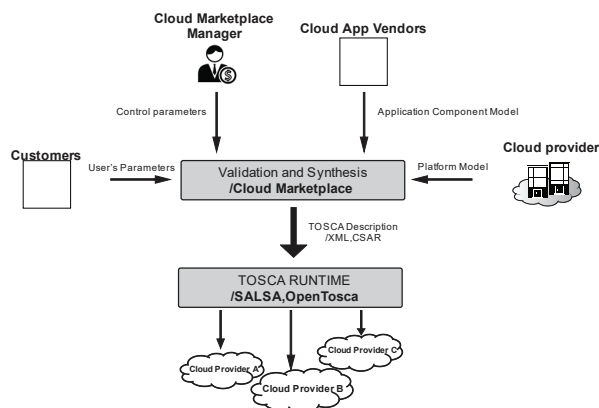
các modul và ghép nối với nhau, thì các phần của ứng dụng được xây dựng thành các thành phần ứng dụng trên nhiều môi trường lập trình khác nhau được đóng gói thành các thành phần ứng dụng, các thành phần này độc lập về chức năng và khả năng triển khai. Ứng dụng nhiều thành phần có khả năng bổ sung, thay thế, phát triển từng thành phần riêng biệt để đáp ứng nhu cầu về mặt chức năng mà không ảnh hưởng đến cấu trúc chung của hệ thống phần mềm.

Việc ứng dụng/thành phần ứng dụng khi được phát hành trên chợ ứng dụng không cần phải quan tâm đến môi trường thực thi ứng dụng là động lực tạo nên sự năng động, đa dạng của chợ UĐDM. Từ đó góp phần khắc phục hạn chế của mô hình chợ UĐDM hiện nay.

Thử nghiệm triển khai ứng dụng theo mô hình đề xuất trên chợ UĐDM

Xây dựng phương thức triển khai ứng dụng theo mô hình đề xuất trên chợ UĐDM

Với mô hình thành phần ứng dụng đã đề xuất ở phần trên, chúng tôi thử nghiệm việc triển khai ứng dụng kết hợp trên một môi trường đa đám mây của chợ ứng dụng. Để đơn giản hóa quá trình thử nghiệm, chúng tôi sử dụng chuẩn đặc tả TOSCA [10, 11] để đặc tả cho các UĐDM hoàn chỉnh (bao gồm cả phần mềm, nền tảng và hạ tầng), đồng thời sử dụng công cụ SALSA [12] để tự động hóa quá trình triển khai ứng dụng lên hạ tầng đa đám mây. Quy trình triển khai được mô tả trong hình 6. Đây là mô hình ứng dụng hợp nhất các model thành phần từ các chủ thể người tiêu dùng, nhà quản lý chợ UĐDM, nhà phát triển, nhà cung cấp dịch vụ. Đặc tả ứng dụng hợp nhất dựa trên TOSCA bao gồm: 1) Cấu trúc liên kết thành phần ứng dụng, 2) Kế hoạch quản lý, 3) Các tạo tác, 4) Các tệp cấu hình. Đầu ra quá trình đặc tả được mô hình hóa trong tệp XML hoặc có thể được đóng gói trong tệp định dạng CSAR. Đặc tả sau khi được tổng hợp đầy đủ có thể được triển khai với các công cụ hỗ trợ hiện có như SALSA [12] và OpenTOSCA [13-15].

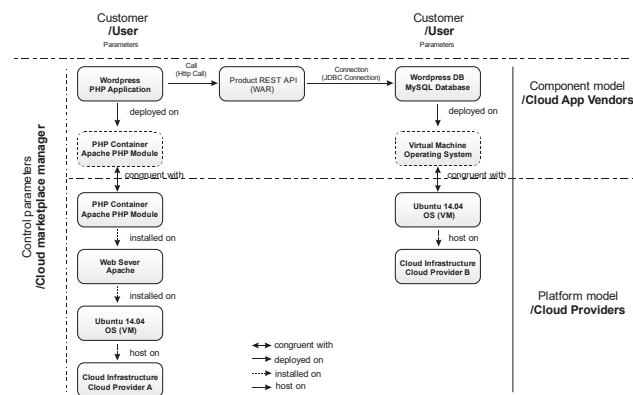


Hình 6. Mô hình đặc tả.

Trong mô hình ứng dụng hợp nhất thành phần, việc triển khai thành phần ứng dụng gắn với nền tảng thực thi. Vì vậy, chúng độc lập trong thực thi trên các nền tảng thực thi từ phía nhà cung cấp dịch vụ đám mây, thành phần ứng dụng được cấu hình liên kết với nhau bởi giao thức và tham số kết nối. Thông qua các công cụ thực thi ứng dụng chợ UĐDM được triển khai và cấu hình tự động trên nhiều môi trường đám mây không đồng nhất, đồng thời gia tăng khả năng tương thích của ứng dụng với công nghệ đa đám mây.

Triển khai Wordpress trên hạ tầng đa đám mây (minh họa)

Trong ví dụ dưới đây (hình 7), chúng tôi mô tả quy trình tiến hành triển khai và cấu hình ứng dụng Wordpress với hai thành phần Appserver và Database trên Openstack với hai máy ảo khác nhau. Các thành phần này được đặc tả bằng TOSCA (file XML), thực thi với SALSA, triển khai và cấu hình tự động trên 2 máy ảo Ubuntu với Shell Script.



Hình 7. Mô tả ứng dụng Wordpress trên chợ UĐDM.

Nhà phát triển ứng dụng cung cấp ứng dụng Wordpress với 2 thành phần cơ bản Wordpress Web Server và Database MySQL. Đặc tính của 2 thành phần này như sau: 1) Được hỗ trợ thiết lập môi trường hoạt động và tham số cấu hình thông qua các file Shell Script; 2) Đưa các shell script lên lưu trên kho chứa (Repository); 3) Các thành phần được đặc tả bằng TOSCA (file XML), được xác định triển khai riêng biệt trên 2 máy ảo khác nhau; 4) Lưu file đặc tả ứng dụng lên kho chứa; 5) Dùng SALSA thực thi triển khai với file XML đặc tả Wordpress; 6) Truy cập vào địa chỉ IP của Appserver được SALSA cung cấp sau khi đã triển khai và cấu hình các thành phần ứng dụng của Wordpress thành công; 7) Sử dụng ứng dụng Wordpress.

Đặc tả các thành phần ứng dụng Wordpress theo mô hình ứng dụng kết hợp được thể hiện ở Hình 8, 9, 10, trong đó hình 8 là đặc tả các thành phần ứng dụng Wordpress Server và MySQLServer; hình 9 là đặc tả cho các nền tảng thực thi của Wordpress Server và MySQLServer; hình 10 là đặc tả cho

thành phần tổ hợp của Wordpress Server và MySQLServer.

```
<ns2:NodeTemplate minInstances="1" maxInstances="1" id="Wordpress_Server" type="software">
  <ns2:Properties>
    <MappingProperties/>
  </ns2:Properties>
  <ns2:Requirements>
    <ns2:SoftwareRequirement id="mysql_node_requirement" type="variable"/>
    <ns2:PlatformRequirement id="PHP_platform_requirement" type="variable"/>
  </ns2:Requirements>
  <ns2:Capabilities/>
  <ns2:Policies/>
</ns2:NodeTemplate>

<ns2:NodeTemplate minInstances="1" maxInstances="1" id="MySQL" type="software">
  <ns2:Properties>
    <MappingProperties/>
  </ns2:Properties>
  <ns2:Requirements>
    <ns2:SoftwareRequirement/>
    <ns2:PlatformRequirement id="MySQL_platform_requirement" type="variable"/>
  </ns2:Requirements>
  <ns2:Capabilities>
    <ns2:Capability id="Mysql_node_capability" type="variable"/>
  </ns2:Capabilities>
  <ns2:Policies/>
</ns2:NodeTemplate>
```

Hình 8. Đặc tả thành phần Wordpress Server và MySQL.

```
<ns2:PlatformTemplate minInstances="1" maxInstances="2147483647" id="Platform_Wordpress" type="os">
  <ns2:Properties>
    <MappingProperties>
      <MappingProperty type="os">
        <property name="provider">dsg@openstack</property>
        <property name="instanceType">000001920</property>
        <property name="baseImage">a82e054f4f01-49f9-bc4c-77a98045739c</property>
        <property name="packages"></property>
      </MappingProperty>
    </MappingProperties>
  </ns2:Properties>
  <ns2:Requirements/>
  <ns2:Capabilities/>
  <ns2:Policies/>
  <ns2:DeploymentArtifacts>
    <ns2:DeploymentArtifact name="Artifact_93f8753b-17ab-43c5-8f11-e3ec98fe3224"
      xmlns:salsa="https://github.com/tuwendsg/SALSA" artifactRef="Artifact_93f8753b-17ab-43c5-8f11-e3ec98fe3224" artifactType="salsa:sh"/>
  </ns2:DeploymentArtifacts>
</ns2:PlatformTemplate>

<ns2:PlatformTemplate minInstances="1" maxInstances="2147483647" id="Platform_MySQL" type="os">
  <ns2:Properties>
    <MappingProperties>
      <MappingProperty type="os">
        <property name="provider">bld@openstack</property>
        <property name="instanceType">000001920</property>
        <property name="baseImage">a82e054f4f01-49f9-bc4c-77a98045739c</property>
        <property name="packages"></property>
      </MappingProperty>
    </MappingProperties>
  </ns2:Properties>
  <ns2:Requirements/>
  <ns2:Capabilities/>
  <ns2:Policies/>
  <ns2:DeploymentArtifacts>
    <ns2:DeploymentArtifact name="Artifact_23d412b9-fe0e-47dc-bc87-4ec3d4a03699"
      xmlns:salsa="https://github.com/tuwendsg/SALSA" artifactRef="Artifact_23d412b9-fe0e-47dc-bc87-4ec3d4a03699" artifactType="salsa:sh"/>
  </ns2:DeploymentArtifacts>
</ns2:PlatformTemplate>
```

Hình 9. Đặc tả thành phần nền tảng cho Wordpress Server và MySQL.

```
<ns2:CompositionTemplate minInstances="1" maxInstances="10" id="CompositionWordpress" type="software">
  <ns2:NodeTemplate refId="Wordpress_Server"/>
  <ns2:NodeTemplate refId="MySQL"/>
  <ns2:RelationshipTemplate id="wordpress_to_mysql" type="CONNECTTO">
    <ns2:SourceElement ref="mysql_node_requirement"/>
    <ns2:TargetElement ref="mysql_node_capability"/>
  </ns2:RelationshipTemplate>
  <ns2:Properties>
    <MappingProperties/>
  </ns2:Properties>
  <ns2:Requirements>
    <ns2:SoftwareRequirement/>
    <ns2:PlatformRequirement/>
  </ns2:Requirements>
  <ns2:Capabilities/>
  <ns2:Policies/>
</ns2:CompositionTemplate>
```

Hình 10. Đặc tả thành phần tổ hợp ứng dụng gồm Wordpress Server và MySQL.

Ứng dụng Wordpress được đặc tả một cách cụ thể thông tin về 2 thành phần ứng dụng cùng với nền tảng thực thi của chúng. Các thành phần ứng dụng này được tự động hóa trong thiết lập môi trường thực thi, triển khai.

Kết luận

Trong bài báo, chúng tôi đã tập trung phân tích và đề xuất mô hình ứng dụng kết hợp cho chợ UDĐM với cấu trúc nhiều thành phần, đưa ra mô hình thành phần, mô hình tổ hợp, mô hình nền tảng của ứng dụng đa đám mây. Trong đó, mô hình ứng dụng kết hợp đề xuất được thử nghiệm thông qua việc đặc tả với TOSCA và triển khai trên môi trường đa đám mây bằng công cụ SALSA. Thành công của thử nghiệm minh chứng cho tính khả thi của mô hình ứng dụng nhiều thành phần cho các chợ ứng dụng đa đám mây.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin cảm ơn Chương trình KH&CN cấp nhà nước phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc đã tài trợ cho nghiên cứu thông qua đề tài “Ứng dụng và triển khai hệ thống phần mềm tích hợp và kết nối các thiết bị điện tử y sinh và mạng truyền thông hỗ trợ theo dõi sức khỏe và dịch tễ cộng đồng khu vực Tây Bắc” (mã số KHCHN-TB.06C/13-18).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Petcu, A.V. Vasilakos (2014), “Portability in clouds: approaches and research opportunities”, *Scalable Comput Practice Experience*, **15**(3), pp.251-270.
- [2] D. Bradshaw, G. Folco, G. Cattaneo, M. Kolding (2012), *Quantitative estimates of the demand for cloud computing in Europe and the likely barriers to up-take*, IDC Interim Tech. Report.
- [3] J. Opara-Martins, R. Sahandi, F. Tian (2014), “Critical review of vendor lock-in and its impact on adoption of cloud computing”, *International Conference on Information Society (I-Society)*, pp.92-97.
- [4] Google Apps marketplace, <https://developers.google.com/apps-marketplace/>.
- [5] IBM Marketplace, <https://www.ibm.com/us-en/marketplace/>.
- [6] AppDirect, <https://www.appdirect.com>.
- [7] SaaS Max, <http://www.saasmax.com>.
- [8] Avnet Cloud Marketplace, <http://avnetpromotions.com/cloudmarketplace/>.
- [9] Ingram Micro Cloud, <http://www.ingrammicrocloud.com>.
- [10] Tobias Binz, Uwe Breitenbücher, Oliver Kopp, Frank Leymann (2014), *TOSCA: Portable Automated Deployment and Management of Cloud Applications*.
- [11] OASIS (2013), *Topology and Orchestration Specification for Cloud Applications (TOSCA) Primer Version 1.0*.
- [12] Duc Hung Le, Hong Linh Truong, Georgiana Copil, Stefan Nastic, Schahram Dutdar (2014), *SALSA: A Framework for Dynamic Configuration of Cloud Service*.
- [13] Tobias Binz, Uwe Breitenbücher, Florian Haupt, Oliver Kopp, Frank Leymann, Alexander Nowak, Sebastian Wagner (2013), *OpenTOSCA - A Runtime for TOSCA-based Cloud Applications*.
- [14] Tobias Binz, Uwe Breitenbücher, Oliver Kopp, Frank Leymann (2014), *OpenTOSCA - Open Source Ecosystem for OASIS TOSCA*.
- [15] Oliver Kopp, Tobias Binz, Uwe Breitenbücher, Frank Leymann (2013), *Winery - A Modeling Tool for TOSCA-Based Cloud Applications*.

Nghiên cứu xác định các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Nguyễn Văn Lợi*

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

Ngày nhận bài 16/2/2017; ngày chuyển phản biện 18/2/2017; ngày nhận phản biện 25/2/2017; ngày chấp nhận đăng 23/3/2017

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu này là xác định các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ thu hoạch ở các thời điểm 100, 115 và 130 ngày nhằm lựa chọn được thời điểm thu hoạch thích hợp. Nghiên cứu đã chỉ rõ, thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml; thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,7 \pm 0,2$ ml và thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,8 \pm 0,2$ ml (tính trên 100 g vỏ quả phạt thủ). Bằng phương pháp GC-MS, đã xác định được ở thời điểm thu hoạch 100 ngày có 29 cấu tử, trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 34,49%) và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 62,63%); thời điểm thu hoạch 115 ngày có 35 cấu tử, trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 35,48%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 62,43%); ở thời điểm thu hoạch 130 ngày có 36 cấu tử, trong đó có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon (chiếm 35,03%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon (chiếm 63,02%). Với mục đích sản xuất tinh dầu thì nên thu hoạch quả phạt thủ ở thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả sẽ mang lại hiệu quả kinh tế và chất lượng cao nhất.

Từ khóa: Cấu tử, chưng cất lôi cuốn hơi nước, hàm lượng tinh dầu, quả phạt thủ, thời điểm thu hoạch.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Quả phạt thủ có mùi thơm đặc trưng hấp dẫn và đặc biệt là chứa nhiều tinh dầu (tinh dầu quả phạt thủ thường tập trung chủ yếu ở phần vỏ), tuy nhiên hàm lượng các cấu tử trong tinh dầu có sự thay đổi ở các thời kỳ sinh trưởng và phát triển khác nhau của quả. Theo đông y, phạt thủ có vị cay, đắng, chua, tính ấm; có tác dụng chữa các chứng ăn không tiêu, đầy bụng, đau gan... Các nghiên cứu được lý hiện đại cho thấy, phạt thủ có tác dụng giải trừ sự co thắt cơ trơn, hạ huyết áp, cắt cơn hen và tăng cường chức năng tiêu hóa... Quả phạt thủ từ khi đậu quả đến khi chín vàng khoảng 130 ngày, thời gian từ khi đậu quả đến khi chín phụ thuộc vào thổ nhưỡng và điều kiện trồng trọt. Trong các giai đoạn sinh trưởng và phát triển này, hàm lượng tinh dầu và các cấu tử trong tinh dầu đều có sự thay đổi [1]. Tinh dầu phạt thủ được sử dụng rất nhiều trong lĩnh vực sản xuất hương liệu thực phẩm, mỹ phẩm và dược phẩm [2]. Nhu cầu thị trường trong nước và thế giới ngày càng cao, đặc biệt là thị trường Trung Quốc (mỗi năm nhập hàng trăm tấn phạt thủ để sản xuất tinh dầu và dược phẩm) [2]. Đến thời điểm này, mặc dù đã có một số công trình nghiên cứu xác định các cấu tử trong tinh dầu, nhưng nghiên cứu sự thay đổi cấu tử trong tinh dầu ở các thời điểm thu hoạch, từ đó xác định

thời điểm thu hoạch thích hợp cho mục đích khai thác và thu hồi tinh dầu thì gần như chưa có một công trình nào nghiên cứu. Nhận thức được ý nghĩa của vấn đề nêu trên, chúng tôi đã nghiên cứu xác định hàm lượng tinh dầu và các cấu tử trong tinh dầu ở các thời điểm thu hoạch khác nhau, làm cơ sở cho việc thu hoạch quả phạt thủ để khai thác và thu hồi tinh dầu đạt hiệu quả cao nhất.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và thiết bị

Nghiên cứu được tiến hành trên đối tượng là quả phạt thủ, thu mua tại 3 trang trại của tỉnh Bắc Giang, ở 3 thời điểm thu hoạch là 100, 115 và 130 ngày (kể từ khi đậu quả). Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu là bộ chưng cất tinh dầu Clevenger ($d < 1$) và máy sắc ký khí GC6890-MS5898, cột mao quản HT-5MS. Địa điểm thực hiện là phòng thí nghiệm chuyên ngành của Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội và Viện Nghiên cứu dầu và Cây có dầu.

Phương pháp nghiên cứu

Xác định hàm lượng tinh dầu vỏ quả phạt thủ: Cân 100 g vỏ quả phạt thủ đã được xay nhỏ và đông 500 ml nước cất (sao cho vỏ quả phạt thủ ngập trong nước), cho

*Email: loichebien@yahoo.com

Determination of the constituents of peel oil from *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. harvested at different times

Van Loi Nguyen*

Hanoi University of Industry

Received 16 February 2017; accepted 23 March 2017

Abstract:

The purpose of this study was to determine the constituents of peel oil from *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. in different harvest times to select for the most suitable harvest time ensuring the quantity and quality. The results showed that the oil content was 1.3 ± 0.1 ml, 1.7 ± 0.2 ml, and 1.8 ± 0.2 ml at the harvest time of 100 days, 115 days, and 130 days, respectively. By using the GC-MS method, the oil at the harvest time of 100 days had 29 constituents, including 9 constituents of hydrocarbon group (34.49%) and 20 constituents of hydrocarbon derivatives (62.63%). At the harvest time of 115 days, 35 constituents were determined, including 10 constituents of hydrocarbon group (35.48%) and 25 constituents of hydrocarbon (62.43%). At the harvest time of 130 days, 36 constituents were found, including 11 constituents of hydrocarbon group (35.03%) and 25 constituents of hydrocarbon derivatives (63.02%). For the sake of oil production, the *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. fruits should be harvested at the time of 130 days after fruition for the highest quality and economic benefits.

Keywords: *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw., constituents, harvest time, oil content, steam distillation.

Classification number: 2.4

vào bình cầu 1000 ml rồi đem chưng cất tinh dầu theo phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước bằng bộ xác định hàm lượng tinh dầu nhẹ Clevenger ($d < 1$) cùng với sinh hàn hồi lưu [3, 4]. Hàm lượng tinh dầu có trong vỏ quả phật thủ được xác định theo công thức:

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

Trong đó: X là hàm lượng tinh dầu có trong vỏ quả

phật thủ (%), m là khối lượng vỏ quả phật thủ đem chưng cất (g), d là tỷ trọng của tinh dầu, V là thể tích tinh dầu thu được ở dụng cụ đo (ml), w là độ ẩm vỏ quả phật thủ (%).

Phương pháp khai thác và thu hồi tinh dầu: Quả phật thủ được rửa sạch, tách lấy vỏ và ép cơ học trong môi trường lạnh, ly tâm 2500 vòng/phút trong thời gian 5 phút, hỗn hợp được tách thành 2 lớp, tinh dầu ở phía trên, còn nước và cặn ở phía dưới, dùng microburet hút lấy tinh dầu và làm khan bằng natrisunfat thu được tinh dầu vỏ quả phật thủ ép lạnh đã làm khan [3].

Phương pháp xác định các cấu tử trong tinh dầu: Các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phật thủ được xác định bằng phương pháp GC-MS với chương trình thực hiện như sau: Nhiệt độ cột 80-150°C, tốc độ tăng nhiệt 3°C/phút, giữ ở 5 phút và 150-220°C, tốc độ tăng nhiệt 8°C/phút, giữ ở 5 phút. Điều kiện MS: Ion hóa mẫu ở thế ion hóa 70 eV, nhiệt độ duy trì 250°C, khí mang là He tốc độ 0,5 ml/phút, tốc độ chia dòng 1:50 [5-7].

Kết quả và thảo luận

Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ là một chỉ tiêu quan trọng để xác định thời điểm thu hoạch. Kết quả xác định hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng, màu sắc và mùi của tinh dầu vỏ quả phật thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau.

TT	Các chỉ tiêu	Thời điểm thu hoạch		
		100 ngày	115 ngày	130 ngày
1	Hàm lượng tinh dầu (ml)	$1,3 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,2$
2	Màu sắc của tinh dầu	Không màu	Không màu	Vàng nhạt
3	Mùi của tinh dầu	Thơm nhẹ	Thơm	Thơm đặc trưng

Giá trị trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn, $n=3$.

Kết quả nghiên cứu trong bảng 1 cho thấy, ở thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml, tinh dầu không có màu và có mùi thơm nhẹ. Đến thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu tăng lên rõ rệt, với hàm lượng tinh dầu thu được là $1,7 \pm 0,2$ ml, tinh dầu có mùi thơm. Tại thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu tăng không đáng kể và có xu hướng ổn định dần, cụ thể ở 3 lần thí nghiệm hàm lượng tinh dầu thu được đều đạt ở mức $1,8 \pm 0,2$ ml, ở thời điểm này tinh dầu có màu vàng nhạt và mùi thơm đặc trưng hấp dẫn hơn hai thời điểm 100 và 115 ngày. Sở

đã ở thời điểm thu hoạch 130 ngày hàm lượng tinh dầu tăng không đáng kể và có xu hướng ổn định so với thời điểm 115 ngày là vì quả phạt thủ đang chuyển sang giai đoạn già hóa và chín vàng. Vậy với mục đích là hiệu suất thu hồi tinh dầu và mùi thơm của tinh dầu thì chọn thời điểm 130 ngày là phù hợp.

Các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau

Sử dụng phương pháp GC-MS, nghiên cứu đã xác định được các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở 3 thời điểm thu hoạch khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

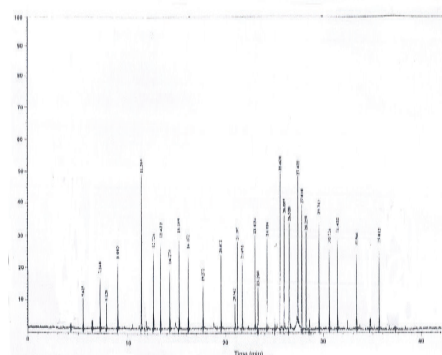
Bảng 2. Các cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau.

TT	Tên cấu tử	Thời gian lưu (phút)	Hàm lượng (%)		
			100 ngày	115 ngày	130 ngày
1	myrcene	4,276	-	3,97	3,05
2	octanal	5,625	2,92	1,26	1,24
3	citronellal	6,432	-	3,53	2,82
4	α -terpinene	7,168	3,52	1,87	1,86
5	cis-linalool oxide	8,128	1,54	0,98	0,97
6	trans-linalool oxide	9,003	2,73	1,85	1,89
7	l-limonene	11,395	7,97	7,69	6,14
8	linalool	11,811	-	1,34	1,38
9	octanol	12,726	2,92	1,95	1,97
10	linalyl acetate	13,433	3,78	2,54	2,73
11	nonanal	14,278	2,27	1,91	1,89
12	octyl acetate	15,189	3,73	2,37	2,78
13	thujene	16,172	2,95	2,36	2,76
14	geranyl acetate	19,272	1,98	1,54	1,59
15	α -citronellol	20,072	2,56	2,18	2,74
16	α -terpineol	20,942	1,75	0,96	0,97
17	neryl acetate	21,197	4,09	3,27	3,43
18	β -citronellol	21,693	2,73	2,04	2,45
19	γ -terpinene	22,632	-	-	0,93
20	p-cymene	23,034	2,52	2,56	2,87
21	terpinolene	23,295	1,64	1,33	1,32
22	nonanoic acid	24,189	-	2,37	2,83
23	decanal	25,083	2,84	1,98	1,97
24	dodecanal	25,608	5,93	5,94	6,05
25	perilla alcohol	26,007	3,81	3,61	3,45
26	trans-nerolidol	26,528	3,74	3,56	3,48
27	sabinene	27,422	5,28	5,37	5,82
28	geranial	27,818	4,35	4,49	5,08
29	α -phellandrene	28,258	3,96	3,97	3,86
30	α -farnesene	29,713	3,67	3,79	4,03
31	farnesol	30,726	2,87	2,39	2,57
32	δ -cadinene	31,452	2,98	2,57	2,39
33	cumin aldehyde	33,566	2,12	2,14	2,24
34	tridecanal	34,871	-	2,37	2,03
35	cis-geraniol	35,812	3,97	2,94	2,26
36	trans-geraniol	37,327	-	2,92	2,21
Nhóm monoterpene			27,84	29,12	28,61
Nhóm sesquiterpene			6,65	6,36	6,42

Nhóm aldehyde	20,43	23,62	23,32
Nhóm alcohol	24,35	23,89	23,48
Nhóm ester	13,58	9,72	10,53
Nhóm oxide	4,27	2,83	2,86
Nhóm acid	-	2,37	2,83
Tổng các cấu tử hydrocarbon	34,49	35,48	35,03
Tổng các cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon	62,63	62,43	63,02
Tổng cộng:	97,12	97,91	98,05

Ghi chú: (%): tính theo diện tích peak sắc ký.

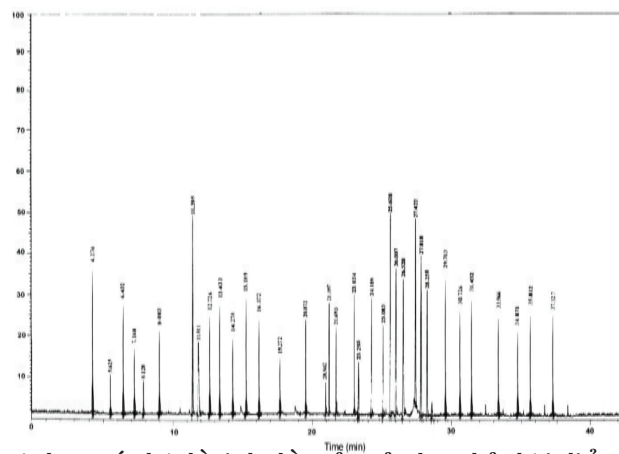
Thời điểm thu hoạch 100 ngày:



Hình 1. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phạt thủ thời điểm thu hoạch 100 ngày.

Ở thời điểm thu hoạch 100 ngày, đã xác định được 29 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phạt thủ (hình 1), trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 34,49% (nhóm monoterpene: 27,84%, nhóm sesquiterpene: 6,65%) và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,63% (nhóm aldehyde: 20,43%, nhóm alcohol: 24,35%, nhóm ester: 13,58% và nhóm oxide: 4,27%).

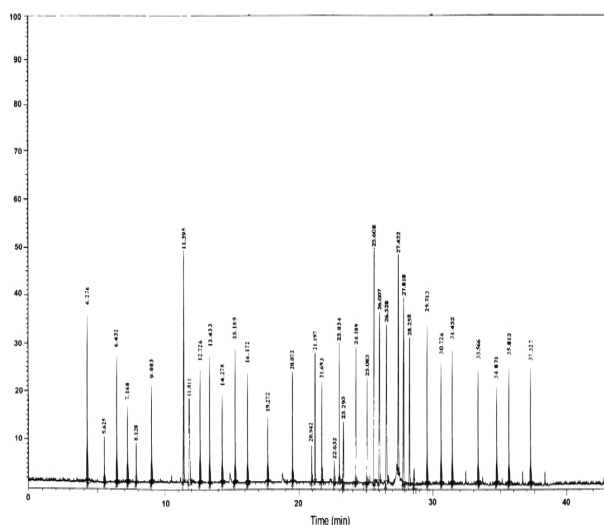
Thời điểm thu hoạch 115 ngày:



Hình 2. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phạt thủ thời điểm thu hoạch 115 ngày.

Ở thời điểm thu hoạch 115 ngày, đã xác định được 35 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phật thủ (hình 2), trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,48% (nhóm monoterpene: 29,12%, nhóm sesquiterpene: 6,36%) và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,43% (nhóm aldehyde: 23,62%, nhóm alcohol: 23,89%, nhóm ester: 9,72%, nhóm oxide: 2,83% và nhóm acid: 2,37%). So với thời điểm thu hoạch ở 100 ngày, thì ở thời điểm này thu được nhiều hơn 6 cấu tử là myrcene, citronellal, linalool, tridecanal, *trans*-geraniol và nonanoic acid.

Thời điểm thu hoạch 130 ngày:



Hình 3. Sắc ký đồ tinh dầu vỏ quả phật thủ thời điểm thu hoạch 130 ngày.

Đã xác định được 36 cấu tử trong tinh dầu vỏ quả phật thủ ở thời điểm thu hoạch 130 ngày (hình 3). Ở thời điểm thu hoạch này, nhiều hơn thời điểm 115 ngày 1 cấu tử và thời điểm 100 ngày 6 cấu tử. Trong các cấu tử thu được cho thấy, có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,03% (nhóm monoterpene: 28,61%, nhóm sesquiterpene: 6,42%), trong đó có một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao như *l*-limonene: 6,14%, sabinene: 5,82%, α -farnesene: 4,03%, α -phellandrene: 3,86%, myrcene: 3,05%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, có 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 63,02% (nhóm aldehyde: 23,32%, nhóm alcohol: 23,48%, nhóm ester: 10,53%, nhóm oxide: 2,86% và nhóm acid: 2,83%). Trong các cấu tử này có một số cấu tử chiếm tỷ lệ cao như dodecanal: 6,05%, geranial: 5,08%, *trans*-nerolidol: 3,48%, perilla alcohol: 3,45%, neryl acetate: 3,43%. So sánh giữa 3 thời điểm thu hoạch, thì thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả có số cấu tử nhiều hơn và mùi thơm của tinh dầu hấp dẫn hơn, vì vậy chọn thời điểm 130 ngày để thu hoạch quả phật thủ cho mục đích khai thác và thu hồi tinh dầu là phù hợp.

Kết luận

Sử dụng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đến thể tích không đổi đã xác định được hàm lượng tinh dầu trong vỏ quả phật thủ ở 3 thời điểm thu hoạch. Thời điểm thu hoạch 100 ngày, hàm lượng tinh dầu thu được là $1,3 \pm 0,1$ ml; thời điểm thu hoạch 115 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,7 \pm 0,2$ ml và thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu là $1,8 \pm 0,2$ ml (tính trên 100 g vỏ quả phật thủ).

Bằng phương pháp GC-MS, xác định được ở thời điểm thu hoạch 100 ngày có 29 cấu tử, trong đó có 9 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 34,49% và 20 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,63%; thời điểm thu hoạch 115 ngày có 35 cấu tử, trong đó có 10 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,48% và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 62,43%; ở thời điểm thu hoạch 130 ngày có 36 cấu tử, trong đó có 11 cấu tử thuộc nhóm hydrocarbon, chiếm 35,03% và 25 cấu tử là dẫn xuất của hydrocarbon, chiếm 63,02%. Ở thời điểm thu hoạch 130 ngày, hàm lượng tinh dầu, các cấu tử trong tinh dầu và mùi thơm của tinh dầu đều lớn hơn thời điểm thu hoạch 100 ngày và 115 ngày. Do đó, với mục đích sản xuất tinh dầu thì nên thu hoạch quả phật thủ ở thời điểm 130 ngày kể từ khi đậu quả sẽ mang lại hiệu quả kinh tế và chất lượng cao nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Tất Lợi (2014), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học.
- [2] Vũ Minh Tân, Nguyễn Minh Việt, Nguyễn Văn Lợi (2017), "Xác định ảnh hưởng của các yếu tố thu hồi tinh dầu vỏ quả phật thủ *Citrus medica* L. var. *sarcodactylus* sw", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **38**, tr.174-181.
- [3] Nguyễn Văn Lợi, Nguyễn Thị Minh Tú, Hoàng Đình Hòa (2011), "Nghiên cứu chế độ tách chiết và xác định thành phần hóa học trong tinh dầu của một số loại quả có mùi của Việt Nam", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **6A**, tr.220-226.
- [4] S. Gianer, L. Daise and O.J. Vladimir (2001), "Deterpenation of Brazilion orange peel by vacuum Distillation", *Jaocs*, **8**, pp.10-16.
- [5] Nguyễn Thị Minh Tú, Nguyễn Văn Lợi (2015), "Nghiên cứu tách chiết và xác định hoạt tính sinh học của các cấu tử tạo hương trong tinh dầu vỏ quả quýt Hưng Yên", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội*, **4B** (53), tr.256-264.
- [6] Nguyễn Văn Lợi (2016), "Nghiên cứu xác định các cấu tử, hoạt tính sinh học và chỉ số hóa lý của tinh dầu vỏ quả cam Bắc Giang được tách chiết bằng phương pháp ép lạnh", *Tạp chí Khoa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội*, **9**(61), tr.53-59.
- [7] N.T. Minh Tú, L.X. Thanh, A. Une, H. Ukeda, M. Sawamura (2002), "Volatile constituents of Vietnamese pummelo, orange, tangerine and lime peel oils", *Flavour and Fragrance Journal*, **17**, pp.169-174.

Nghiên cứu tính chất từ trong hệ perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

Vũ Văn Khải^{1*}, Nguyễn Huy Sinh^{2,3}, Đàm Nhân Bá², Chu Văn Tuấn²

¹Khoa Cơ khí Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng

²Khoa Cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

³Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16/1/2017; ngày chuyển phản biện 20/1/2017; ngày nhận phản biện 22/2/2017; ngày chấp nhận đăng 27/2/2017

Tóm tắt:

Hệ hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (với $x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) đơn pha và có cấu trúc trực thoi. Các tính chất từ của hệ đã được nghiên cứu từ các đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ khi làm lạnh không có từ trường (ZFC) và có từ trường (FC) trong vùng nhiệt độ 77-350K. Các số liệu thực nghiệm thu được trên đường cong $M(T)$ được làm khớp với định luật Block $M(T) = (1 - BT^{3/2})$ trong vùng nhiệt độ $T < T_C$. Hệ số từ hóa sóng spin (B) đã được xác định. Các giá trị B kết hợp với lý thuyết về tương tác trao đổi kép (DE) đã giải thích về sự bền vững của trạng thái sắt từ khi tăng nồng độ Sr. Hiện tượng cluster glass và spin glass cũng được quan sát.

Từ khóa: Cấu trúc đơn pha, chuyển pha sắt từ - thuận từ, hàm Block, thủy tinh spin, tương tác trao đổi kép (DE), tỷ số $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Một số công trình nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Nd trong hệ perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ cho thấy, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) thay đổi khá phức tạp. Ở vùng nồng độ thấp ($x < 0,1$) trạng thái phản sắt từ - điện môi chiếm ưu thế, khi nồng độ thay thế Sr tăng ($x > 0,15$) thì trạng thái sắt từ thống trị trong vật liệu [1, 2]. Mặt khác, một số tác giả cho thấy hệ hợp chất này có hiệu ứng từ trở (CMR) lớn ở gần nhiệt độ chuyển pha T_C [1]. Giảm độ pha của hệ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [3, 4] cho biết rằng, với nồng độ Sr từ $x = 0,3$ đến $x = 0,8$ trong hệ mẫu tồn tại nhiều trạng thái cấu trúc từ: Cấu trúc thuận từ - điện môi (PM), cấu trúc sắt từ (FM), cấu trúc phản sắt từ (AFM), trạng thái trật tự điện tích (CO), với các kiểu cấu trúc phản sắt từ A và C [5]. Vì vậy nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Nd lên tính chất từ trong hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ là một đề tài hấp dẫn.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu cấu trúc và sự thay đổi tính chất từ khi thay thế Sr cho Nd trong hệ hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (với hàm lượng $x = 1/3; 0,4$ và $0,5$). Các phép đo mômen từ và xác định nhiệt độ chuyển pha đã được thực hiện ở vùng nhiệt độ thấp. Đặc biệt là ngoài việc dựa vào mô hình tương tác trao đổi kép (DE) để giải

thích kết quả thu được còn vận dụng lý thuyết tính toán, đó là sự kết hợp sử dụng định luật Block [6] và kết quả thực nghiệm để đánh giá cường độ tương tác trao đổi. Trên cơ sở đó có thể giải thích về sự thay đổi nhiệt độ T_C khi tăng nồng độ Sr trong hệ hợp chất này.

Nội dung nghiên cứu

Các mẫu nghiên cứu có hợp thức danh định $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) được chế tạo bằng phương pháp gốm. Thành phần ban đầu gồm các ôxít và muối: Nd_2O_3 , MnO và SrCO_3 được tính toán chi tiết theo hợp thức. Sau đó hỗn hợp được nghiền, trộn vài giờ, rồi sấy khô trong vùng nhiệt độ 200-300°C. Hỗn hợp được ép thành các viên mẫu và được nung sơ bộ ở nhiệt độ 900°C trong 12 giờ ở điều kiện chuẩn ($p = 1 \text{ atm}$) và để nguội theo lò. Các viên mẫu được nghiền lại khoảng 3 giờ trong cối mã não, sau đó ép thành viên. Các viên mẫu được nung thiêu kết ở 1000°C trong 10 giờ, rồi tăng nhiệt độ nung lên 1100°C giữ trong 24 giờ trong môi trường không khí. Mẫu được ủ ở 650°C trong 12 giờ và để nguội theo lò. Tất cả các mẫu đều được nghiên cứu cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (XPD), nghiên cứu tính chất từ bằng từ kế mẫu rung (VSM) và giá trị B trong công thức Block được xác định bằng phương pháp làm khớp hàm sử dụng

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

Study on magnetic properties in perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system

Van Khai Vu^{1*}, Huy Sinh Nguyen^{2,3}, Nhan Ba Dam²,
Van Tuan Chu²

¹Construction Mechanical Faculty, University of Civil Engineering,

²Department of Basic Sciences, Hung Yen University of Technology and Education

³Faculty of Physics, VNU University of Science

Received 16 January 2017; accepted 27 February 2017

Abstract:

The magnetic properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system (with $x = 1/3, 0.4$, and 0.5) have been investigated with magnetization curves in zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) measurements in the temperature range of 77-350K. It is indicated that the temperature dependence of magnetization has fitted in the Block's law in the region of $T < T_C$ at all samples. The magnetoresistance of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system has been determined with low magnetic fields of 0.0-0.4T in low temperatures. It is found that the obtained magnetoresistance ratio (CMR) has decreased by increasing Sr concentrations. The maximum values of CMR (%) have obtained at around the region of metal-insulator transition temperature (T_p). The dependence of maximum CMR (%) on the Sr concentrations has been in accordance with the hyperbola function in this system.

Keywords: Block's law, Double-Exchange interaction (DE), ferromagnetic-paramagnetic phase transition, ratio of $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, single phase, spin-glass.

Classification number: 2.5

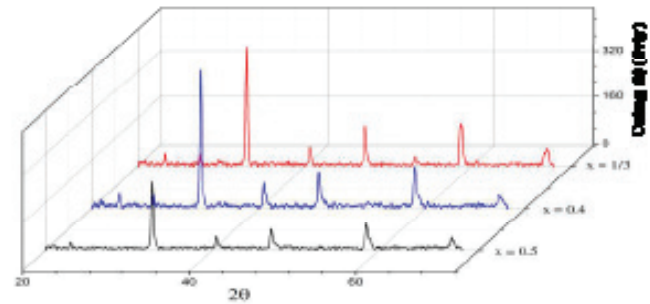
phần mềm Origin.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu nghiên cứu trên hình 1 cho thấy: Các đỉnh nhiễu xạ thu được rất sắc nét và được đồng nhất với cấu trúc perovskite dạng trực thoi (orthorhombic). Các hằng số mạng tinh thể và thể tích ô cơ sở được xác định từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho kết quả là: Mẫu $x = 1/3$ có thể tích ô cơ sở $V = 226,89 \text{ \AA}^3$ và mẫu $x = 0,5$ có $V = 227,84 \text{ \AA}^3$ (xem bảng 1). Sự thay đổi thể tích ô cơ sở này có nguyên nhân là do bán kính Sr^{2+} ($1,12 \text{ \AA}$) thay thế lớn hơn bán kính Nd^{3+} ($0,995 \text{ \AA}$) [7] khi

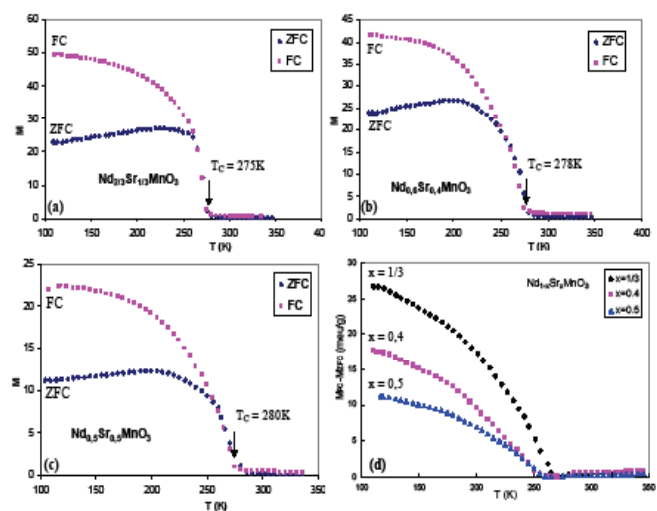
nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng. Điều này có thể dẫn đến sự giãn nở hoặc méo mạng tinh thể.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3, x = 0,4$ và $x = 0,5$).

Tính chất từ

Tính chất từ của hệ mẫu $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3, 0,4$ và $0,5$) đã được nghiên cứu trong trường hợp làm lạnh có từ trường (FC) với $H = 1 \text{ kOe}$ và làm lạnh không có từ trường (ZFC). Hiệu mômen từ $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ được biểu diễn trên hình 2. Giá trị nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) được xác định từ các đường cong $M(T)$ (bảng 1) cho thấy, nhiệt độ chuyển pha T_C tăng khi nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng. Nguyên nhân có thể là do sự giãn nở cấu trúc tinh thể và sự méo mạng Jahn-Teller đã ảnh hưởng tới bát diện MnO_6 khi nồng độ Sr tăng. Các tác giả [8] cho rằng, trong vùng nồng độ thay thế Sr là $0,25 \leq x \leq 0,5$, trạng thái sắt từ - kim loại chiếm ưu thế trong hợp chất, nên nhiệt độ chuyển pha T_C thay đổi nhỏ khi nồng độ thay thế Sr tăng.



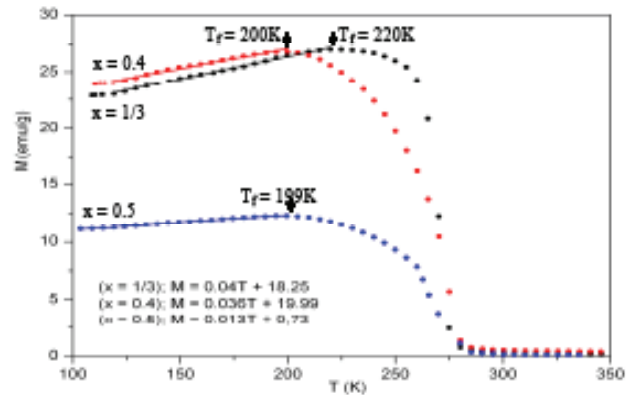
Hình 2. Đường cong FC, ZFC của hệ mẫu $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (a) $x = 1/3$; (b) $x = 0,4$; (c) $x = 0,5$; (d) hiệu mômen từ $M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu nghiên cứu.

Bảng 1. Thể tích ô cơ sở, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C), nhiệt độ đóng băng spin (T_f) và giá trị B của hệ $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Mẫu	V ($\text{\AA}^3$)	T_C (K)	T_f (K)	B ($\times 10^{-5}$)
$\text{Nd}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$	226,89	275	220	4,9 $\pm$ 0,112
$\text{Nd}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$	227,05	278	200	4,2 $\pm$ 0,151
$\text{Nd}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$	227,84	280	199	5,3 $\pm$ 0,240

Từ các đường cong $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ phụ thuộc nhiệt độ trên hình 2d cho thấy, dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , giá trị $\Delta M > 0$ và ΔM tăng dần theo sự giảm của nhiệt độ. Nghĩa là các đường cong FC và ZFC tách nhau dần và càng biểu hiện rõ khi nhiệt độ giảm. Sự khác biệt này là do bản chất của hai quá trình làm lạnh mẫu khi có từ trường và khi không có từ trường tác dụng ($H = 1 \text{ kOe}$). Mặt khác sự tách nhau giữa hai đường ZFC và FC ở vùng nhiệt độ thấp ($T < T_C$) còn do trong mẫu vẫn còn tồn tại dị hướng từ nguyên thủy [7]. Hình 2d còn cho thấy, tại một nhiệt độ xác định dưới nhiệt độ T_C , ΔM giảm khi nồng độ Sr tăng. Kết quả này là một minh chứng cho sự bền vững cấu trúc sắt từ trong mẫu. Bởi vì, ở dưới nhiệt độ chuyển pha T_C , trạng thái sắt từ của mẫu phụ thuộc vào ΔM . Khi ΔM nhỏ thì trạng thái sắt từ bền vững hơn và ít bị ảnh hưởng do nhiệt độ. Như vậy, có thể nhận định rằng, với mẫu $x = 0,5$ có ΔM nhỏ nhất nên cấu trúc từ bền vững hơn so với mẫu có nồng độ $x = 1/3$ và $x = 0,4$. Do đó dễ phá vỡ trạng thái sắt từ trong mẫu ($x = 0,5$) cần một năng lượng nhiệt lớn hơn làm cho nhiệt độ chuyển pha T_C tăng chút ít khi nồng độ thay thế Sr cho Nd tăng lên.

Hình 3 đưa ra các đường cong ZFC đối với tất cả các mẫu nghiên cứu. Nhận thấy rằng trên các đường cong này đều xuất hiện một cực đại tương ứng với nhiệt độ đóng băng spin T_f (defrezing temperature of spin glass). Ở vùng nhiệt độ thấp hơn T_f ($T < T_f$), vật liệu biểu hiện trạng thái cluster glass hoặc spin glass. Khi $T_f < T < T_C$, vật liệu ở trạng thái sắt từ và tương tác trao đổi kép (DE) chiếm ưu thế. Giá trị T_f đã được xác định và đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy T_f giảm mạnh khi nồng độ Sr tăng từ $x = 1/3$ lên $x = 0,4$. Nguyên nhân gây ra hiện tượng này là do quá trình biến đổi của các ion Mn^{3+} thành Mn^{4+} trong quá trình thay thế ion Nd^{3+} bằng Sr^{2+} . Sự có mặt của ion Sr^{2+} dẫn tới việc phá vỡ trạng thái sắt từ hoặc đã làm nghiêng các spin ngăn cản quá trình hình thành trạng thái sắt từ trong mẫu [9].



Hình 3. Đường cong ZFC của hệ mẫu $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$).

Từ các số liệu thực nghiệm trên đường cong ZFC của các mẫu, trong vùng nhiệt độ $T < T_f$ chúng tôi đã làm khớp các giá trị mômen từ với hàm bậc nhất: $M(T) = a.T + b$ (hình 3). Các kết quả hệ số góc a xác định được cho thấy, giá trị a giảm từ 0,04 (với $x = 1/3$) xuống 0,013 (với $x = 0,5$). Điều này chứng tỏ cấu trúc sắt từ trong hợp chất ổn định và bền vững khi tăng nồng độ Sr.

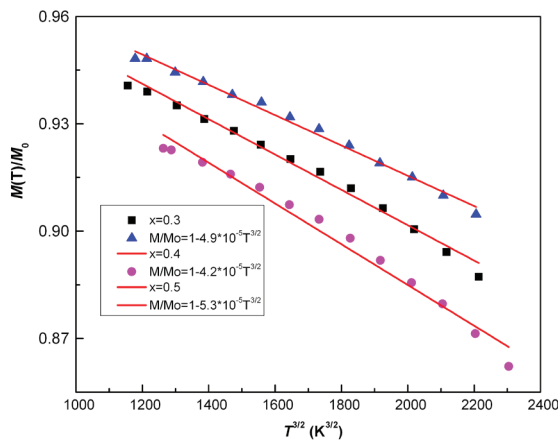
Định luật Block

Các kết quả $M(T)$ thu được trong vùng nhiệt độ $T < T_C$ có thể được biểu diễn theo định luật Block: $\frac{M(T)}{M_0} = 1 - BT^{\frac{1}{2}}$ (1), ở đây M_0 là từ độ bão hòa khi mẫu ở nhiệt độ 0K và B là hệ số từ hóa sóng spin ở nhiệt độ thấp. Nghiên cứu sự thay đổi hằng số B trong công thức (1), các tác giả [6] nhận thấy rằng, giá trị B liên quan đến cường độ tương tác trao đổi kép (DE) trong mẫu và nó ảnh hưởng tới nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C). Khi B giảm, cường độ tương tác DE tăng, kéo theo nhiệt độ chuyển pha T_C tăng.

Xuất phát từ mô hình sóng spin ở vùng nhiệt độ $T < T_C$, chúng tôi nghiên cứu chi tiết các đường cong $M(T)$ trong trường hợp làm lạnh có từ trường ở vùng nhiệt độ $T < 170\text{K}$.

Hình 4 trình bày tỷ số $\frac{M(T)}{M_0}$ phụ thuộc vào $T^{3/2}$ trong vùng nhiệt độ $T < 170\text{K}$ đối với hệ hợp chất $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Nhận thấy rằng, các số liệu trên các đường cong này trùng khớp với định luật Bloch. Dùng phần mềm Origin, chúng tôi đã xác định được giá trị B trong công thức (1) và đưa ra trong bảng 1. Nhận thấy, giá trị B giảm và nhiệt độ T_C tăng tương ứng với nồng độ Sr tăng từ $x = 1/3$ lên $x = 0,4$. Tuy nhiên ở $x = 0,5$, giá trị B và T_C tăng chút ít. Như vậy, các kết quả thực nghiệm của chúng tôi liệt kê trong bảng 1 phù hợp với những phân tích từ lý thuyết

của các tác giả [6] ở nồng độ thay thế $x < 0,5$. Kết quả xác định hằng số B trong trường hợp $x = 0,5$ cho thấy, sự thay đổi nhiệt độ chuyển pha T_C của mẫu không thể dựa hoàn toàn vào mô hình tương tác trao đổi kép (DE) hay sự thay đổi tỷ số Mn^{3+}/Mn^{4+} mà cần phải tìm hiểu thêm về các ứng suất nội tại do các bán kính ion khác nhau được thay thế trong cấu trúc tinh thể [10].



Hình 4. Sự phụ thuộc của tỷ số $\frac{M(T)}{M_0}$ theo $T^{3/2}$ trong vùng nhiệt độ $T < 170K$ của hệ $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Kết luận

Hợp chất $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x = 1/3; 0,4$ và $0,5$) đã được chế tạo và ảnh hưởng của sự thay thế Sr cho Mn lên cấu trúc và tính chất từ của hệ đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, nhiệt độ chuyển pha sắt từ - thuận từ (T_C) tăng đáng kể và trạng thái sắt từ bền vững hơn theo nồng độ thay thế Sr. Đã quan sát thấy sự tạo thành các đám thủy tinh (cluster glass hoặc spin glass) trong vùng nhiệt độ $T < 220K$. Đường cong $M(T)$ trong vùng nhiệt độ ($T < 170K$) được làm khớp với hàm Block. Các giá trị B xác

định từ hàm Block kết hợp với tương tác DE có thể giải thích cho sự thay đổi T_C theo nồng độ Sr ($x < 0,5$).

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của Bộ KH&CN thông qua đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản Nafosted, mã số 103.02-2014.59.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.B. Shi, et al. (1999), "Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}(Mn_{1-x}Co_x)O_3$ ", *Appl. Phys. A*, **68**, pp.577-581.
- [2] M.C. Kao, et al. (2007), "Synthesis characterization of magnetic properties in $La_{0.7-x}Ln_xPb_{0.3}MnO_3$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Dy, Sm$ and Y) perovskite compounds", *Journal of Alloys and Compounds*, **440**, pp.18-22.
- [3] H. Kuwahara, et al. (1995), "A first-order phase transition induced by a magnetic field", *Science*, **270**, pp.961-963.
- [4] V.G. Prokhorov, et al. (2011), "Two-dimensional growth, anisotropic polaron transport, and magnetic phase segregation in epitaxial $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ films", *Low Temperature Physics*, **37(2)**, p.112.
- [5] R. Kajimoto and H. Yoshizawa, et al. (1999), "Hole-concentration-induced transformation of the magnetic and orbital structures in $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ", *Phys. Rev. B*, **60**, pp.9506-9518.
- [6] S.L. Young, et al. (2001), "Evolution of Magnetotransport Properties and Spin-Glass Behavior of the $La_{0.7-x}Nd_xPb_{0.3}MnO_3$ System", *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, pp.4878-4882.
- [7] V.V. Khai, et al. (2011), "Large Magnetoresistance Effect in Perovskite $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ System", *VNU Journal of Science, Mathematics-Physics* **27(1S)**, pp.139-142.
- [8] D. Akahoshi, R. Hatakeyama, H. Kuwahara (2008), "Large magnetoresistance of heavily doped $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0,55 \leq x \leq 0,75$)", *Phys. B*, **403**, pp.1598-1600.
- [9] X.G. Li, et al. (1999), "Field-induced crossover from cluster-glass to ferromagnetic state in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ ", *Journal of Applied Physics*, **85(3)**, pp.1663-1666.
- [10] K. Ghosh, et al. (1999), "Transition-element doping effect in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ ", *Phys. Rev.*, **54(1)**, pp.533-537.

Nghiên cứu tái sử dụng bã thải dong riềng để nuôi trồng nấm sò trắng (*Pleurotus florida*)

Nguyễn Như Ngọc^{1,2*}, Nguyễn Văn Cách², Lê Thị Lan², Trần Liên Hà²

¹ Viện Công nghệ sinh học Lâm nghiệp, Trường Đại học Lâm nghiệp

² Viện Công nghệ sinh học - Công nghệ thực phẩm, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 2/3/2017; ngày chuyển phản biện 6/3/2017; ngày nhận phản biện 3/4/2017; ngày chấp nhận đăng 12/4/2017

Tóm tắt:

Ở Việt Nam, các làng nghề chế biến tinh bột dong riềng và miến dong đang ngày càng phát triển với nhiều mặt tích cực, góp phần đổi mới bộ mặt kinh tế làng nghề. Tuy nhiên, mặt tiêu cực của chuỗi hoạt động này là vấn nạn ô nhiễm môi trường. Một trong những tác nhân trực tiếp gây ô nhiễm là do lượng bã thải sau quá trình sản xuất quá lớn (85-90% trọng lượng củ), chưa được xử lý thích hợp mà chủ yếu được xả luôn theo nước thải ra sông, suối hoặc đánh đồng ở cạnh nơi ở. Bã thải dong riềng chứa hàm lượng nước lớn và giàu hợp chất hữu cơ như hemicellulose, tinh bột, cellulose, protein, khoáng... khi bị vi sinh vật phân hủy bốc mùi hôi thối, làm ô nhiễm môi trường không khí, nước mặt, nước ngầm. Nhận thấy bã thải dong riềng là nguồn cơ chất giàu dinh dưỡng, có thể tái sử dụng đem lại hiệu quả kinh tế gia tăng cho người dân làng nghề, đồng thời đạt mục đích lớn hơn là giảm thiểu ô nhiễm môi trường, nhóm nghiên cứu đã sử dụng bã thải dong riềng làm nguồn cơ chất để nuôi trồng nấm sò trắng *Pleurotus florida*. Kết quả cho thấy, hoàn toàn có thể sử dụng bã thải dong riềng làm nguồn cơ chất để nuôi trồng nấm sò trắng cho hiệu quả cao. Kết quả nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến năng suất nấm sò trắng trên bã dong riềng cho thấy, khi sử dụng bã dong riềng khô xử lý với nước vôi nồng độ 1%, bổ sung 5% cám gạo và 1% CaCO₃, hệ sợi nấm phát triển sau 25 ngày kín bịch nguyên liệu và năng suất thu quả đạt 49,52%.

Từ khóa: Bã thải dong riềng, làng nghề, nấm sò trắng, ô nhiễm môi trường.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Làng nghề chế biến tinh bột dong riềng ở nước ta đang phát triển mạnh nhằm cung ứng sản phẩm tinh bột và miến dong cho thị trường trong nước và xuất khẩu. Tuy nhiên, với lượng bã thải lớn (bã tươi chiếm 85-90% trọng lượng củ), giàu hữu cơ hemicellulose, cellulose, tinh bột, protein [1], chưa được xử lý (thường xả thẳng xuống cống, rãnh rồi trực tiếp đổ ra sông suối hoặc đổ đồng xung quanh nơi ở), bị vi sinh vật phân hủy bốc mùi hôi thối đã gây ô nhiễm không khí, nguồn nước mặt, nước ngầm.

Theo những nghiên cứu trước đây, nấm sò trắng là loài có thể phát triển tốt trên các cơ chất giàu cacbonhydrat, chủ yếu là phụ phẩm nông nghiệp [2-4]. Mặt khác, việc tái sử dụng bã dong riềng để giảm thiểu ô nhiễm môi trường chưa được nghiên cứu và áp dụng rộng rãi [5]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm nuôi trồng nấm sò trắng - nấm ăn giàu dinh dưỡng, chứa nhiều hoạt chất sinh học, có năng suất cao, dễ chăm sóc, giá trị kinh tế cao... trên bã dong riềng [3, 4, 6]. Kết quả đã chứng

minh bã dong riềng là nguồn cơ chất thích hợp cho nuôi trồng nấm sò trắng với hiệu suất cao. Việc xây dựng quy trình kỹ thuật nuôi trồng nấm sò trắng trên bã dong riềng sẽ góp phần khuyến khích người dân làng nghề không thải bỏ bã dong riềng sau quá trình sản xuất mà sử dụng để trồng nấm, vừa tăng thu nhập vừa giúp giảm ô nhiễm môi trường từ các hoạt động chế biến và sản xuất tinh bột dong riềng và miến dong.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Mẫu: Mẫu bã dong riềng thu từ các làng nghề sản xuất và chế biến tinh bột dong riềng tại các xã Cộng Hòa và Tân Hòa (huyện Quốc Oai, Hà Nội), Minh Hồng và Minh Quang (huyện Ba Vì, Hà Nội); giống nấm sò trắng (*Pleurotus ostreatus*) được cung cấp từ Viện Di truyền nông nghiệp, bã dong riềng khô, bóng phế liệu, rom, mùn cưa, cám gạo, cám ngô, bột đậu tương.

Hóa chất và thiết bị: Túi polyetylen, bột nhẹ CaCO₃; nhà xưởng, nồi hấp khử trùng, box cấy vi sinh, bình phun

*Tác giả liên hệ: Tel: 0976244750; Email: ngochibichbiotech@gmail.com

A study into reusing *Canna edulis* Ker. by-products to cultivate *Pleurotus florida* mushrooms

Nhu Ngoc Nguyen^{1,2*}, Van Cach Nguyen²,
Thi Lan Le², Lien Ha Tran²

¹College of Forestry Biotechnology, Vietnam National Forestry of University

²School of Biotechnology and Food Technology, Hanoi University of Science and Technology

Received 2 March 2017; accepted 12 April 2017

Abstract:

In Vietnam, *Canna edulis* Ker. processing craft villages are growing with positive aspects and bring the economic prosperity for local people. However, the negative aspect is the serious pollution from a mass of by-products without any treatment. *Canna edulis* Ker. by-products contain a large water content and are rich in organic compounds such as hemicellulose, starch, cellulose, protein, and minerals that are easily decomposed by microorganisms, causing bad odors and polluting the environment. With the statement that the by-products after being processed for starch of *Canna edulis* Ker. is a high nutrient source, they may be used in many purposes to bring additional economic values to the local people while the larger purpose is the environmental pollution treatment. In this study, we used *Canna edulis* Ker. by-products as primary carbon sources to cultivate *Pleurotus florida* mushrooms. The results showed that the *Pleurotus florida* mushrooms absolutely cultivated on *Canna edulis* Ker. by-products provided a high productivity which reached 36.06% higher than that cultivated on others materials (rice straw, cotton). A study on the factors affecting the mushroom yield on this source showed that pretreating of the dry substrate with 1% Ca(OH)₂, supplemented with 5% rice bran and 1% CaCO₃ powder could improve the growth of mycelia and help the yield of fruit body reach 49.52%.

Keywords: Craft village, environmental pollution, *Pleurotus florida*, waste residue of *Canna edulis*.

Classification number: 2.7

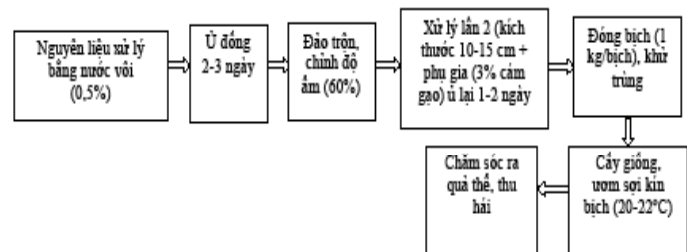
âm, nhiệt kế.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp phân tích thành phần bã dong riềng: Xác định hàm lượng Cellulose theo TCVN 4329:2007, Hemicellulose theo AOAC 973.18.01, tinh bột theo TCPTN-001 (HPLC), nitơ tổng số theo TCVN 8125:2009, phospho theo TCVN 6271:2007 và khoáng tổng số theo TCVN 8124:2009.

Phương pháp bố trí thí nghiệm:

* Khả năng phát triển của nấm sò trên bã dong riềng: Để so sánh khả năng phát triển của nấm sò trên một số cơ chất nuôi trồng nấm, chúng tôi đã lựa chọn các nguồn nguyên liệu có sẵn như bã dong riềng, rơm, bông, sử dụng phụ gia là 3% cám gạo và 1% CaCO₃. Thí nghiệm được tiến hành theo sơ đồ sau [3, 7]:



* Ảnh hưởng của một số yếu tố tới sự phát triển hệ sợi và năng suất nấm sò trắng trên bã dong riềng:

- Ảnh hưởng của nguồn và hàm lượng phụ gia: Để nghiên cứu ảnh hưởng của nguồn phụ gia tới sự phát triển của nấm sò trắng trên bã dong riềng, sử dụng các loại phụ gia: Cám gạo, cám ngô, bột đậu tương. Thí nghiệm được bố trí như sau: Bã dong riềng được ngâm trong nước vôi nồng độ 0,5% trong 30 phút, vớt ra để ráo nước và ủ trong 3 ngày, sau đó điều chỉnh độ ẩm và làm đồng đều kích thước, ủ lại 2 ngày. Bổ sung thêm 3 hoặc 5% phụ gia mỗi loại và đảo trộn đều. Nguyên liệu đã bổ sung phụ gia được đóng vào các túi nylon chịu nhiệt với khối lượng như nhau. Hấp khử trùng ở 1-1,2 atm, nhiệt độ 120-121°C trong 2 giờ. Các công thức đều được cấy một lượng giống như nhau, khoảng 30 g/túi.

- Ảnh hưởng của nồng độ nước vôi: Trong nghiên cứu này, bã dong riềng được ngâm trong 30 phút với nồng độ nước vôi thay đổi như sau: 0,5; 0,75; 1 và 1,25%. Sau đó bã dong riềng được vớt ra, để ráo và phối trộn với 5% phụ gia phù hợp, các công đoạn khác thực hiện như phần ảnh hưởng của phụ gia.

Các công thức có nguồn phụ gia và nồng độ nước vôi phù hợp là công thức có sự phát triển hệ sợi và quả thể nấm sò tốt nhất.

Các thí nghiệm được bố trí theo nguyên tắc: 1) Các nhân tố chỉ tiêu nghiên cứu: Phải chia thành các công thức khác nhau, có công thức đối chứng; 2) Các nhân tố không phải chỉ tiêu nghiên cứu: Đảm bảo đồng nhất giữa các công thức thí nghiệm; 3) Số mẫu của mỗi công thức thí nghiệm phải đủ lớn: 30 bịch/công thức, mỗi bịch 1 kg, cao 12 cm. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Phương pháp theo dõi, thu thập và xử lý số liệu: Sự phát triển và năng suất của nấm sò trắng nuôi trồng trên cơ chất bã dong riềng được đánh giá thông qua các chỉ tiêu sau:

- Tốc độ ăn lan của hệ sợi nấm được đo 3 ngày một lần đến khi hệ sợi ăn lan kín bịch.
- Độ vươn (cm/ngày) = Chiều dài hệ sợi/số ngày.
- Đặc điểm sinh trưởng của hệ sợi (độ dày và độ mịn của hệ sợi, mật độ hệ sợi).
- Tỷ lệ nhiễm (%) = Số bịch nhiễm/tổng số bịch nguyên liệu x 100.
- Thời gian ra quả thể (ngày): Từ khi hệ sợi lan kín nguyên liệu đến khi xuất hiện quả thể.
- Khối lượng trung bình nấm tươi/bịch = Tổng khối lượng nấm tươi/tổng số bịch (g/bịch).
- Thời gian thu hoạch (ngày): Từ khi hệ sợi lan kín bịch đến khi thu hoạch được.
- Năng suất thu hoạch (%) = Tổng khối lượng nấm tươi/tổng khối lượng cơ chất sau đóng bịch.

Số liệu được thu thập bằng phương pháp thống kê tương ứng với từng chỉ tiêu nghiên cứu trong các công thức bố trí thí nghiệm.

Kết quả và thảo luận

Thành phần bã dong riềng

Việc xác định thành phần dinh dưỡng của bã dong riềng giúp cho định hướng sử dụng một cách có hiệu quả. Kết quả phân tích thành phần các chất có trong bã dong riềng được thể hiện trong bảng 1 cho thấy, thành phần chính là cellulose (8,31% chất khô) và hemicellulose (23,99% chất khô), rất thích hợp với sự phát triển của các loài nấm ăn, đặc biệt là nấm sò [3, 4, 6]. Không những thế, kết quả này còn cho thấy bã dong riềng tương đương, thậm chí tốt hơn so với các nguyên liệu khác như rơm, bông hay mùn cưa vì ngoài hàm lượng cellulose và

hemicellulose cao, nó còn chứa một lượng tinh bột, nitơ, phospho và khoáng [3, 4].

Bảng 1. Thành phần hóa học của bã dong riềng.

Thành phần	Hàm lượng (%)
Độ ẩm	65,44
Cellulose	8,31
Hemicellulose	23,99
Tinh bột	1,44
Nitơ tổng số	0,05
Phospho	0,11
Khoáng tổng số	0,66

Khả năng phát triển của nấm sò trắng trên bã dong riềng

Để so sánh, đánh giá khả năng phát triển và năng suất của nấm sò trắng trên bã dong riềng với các cơ chất khác, nấm sò trắng được nuôi cấy trên các nguồn cơ chất: Bông, rơm, bã dong riềng có bổ sung nguồn phụ gia là 3% cám gạo và 1% CaCO_3 .

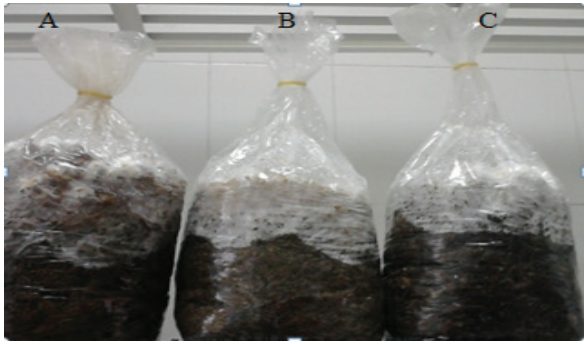
Khả năng phát triển của hệ sợi nấm sò trắng trên các nguồn cơ chất: Kết quả theo dõi về tốc độ phát triển của hệ sợi nấm, tỷ lệ nhiễm, năng suất quả thể nấm sò trắng khi nuôi cấy trên các nguồn cơ chất khác nhau được thể hiện ở bảng 2 và 3.

Bảng 2. Khả năng phát triển của hệ sợi trên các nguồn cơ chất.

Ngày Nguyên liệu	Tốc độ phát triển hệ sợi (cm)								Số ngày kín bịch	Độ vượt (mm/ngày)
	3	6	9	12	15	18	21	24		
Rơm	1,02	2,58	3,81	4,95	6,75	8,69	9,85	11,85	25	4,80
Bông	0,62	1,19	3,43	3,85	5,00	5,68	7,03	7,71	37	3,24
Bã dong riềng	0,87	2,45	3,65	4,13	6,02	8,14	9,16	10,32	28	4,28

Bảng 3. Tỷ lệ nhiễm và đặc điểm của hệ sợi nấm trên các nguồn cơ chất.

Cơ chất	Tỷ lệ nhiễm (%)	Đặc điểm hệ sợi
Rơm	8,8%	Hệ sợi mảnh, đồng đều, mật độ thưa
Bông	14,4%	Sợi dày, mật độ dày, có hiện tượng chun sợi
Bã dong riềng	7,8%	Sợi dày, khỏe, độ vươn tốt, mật độ dày



Hình 1. Hệ sợi nấm sò trắng trên rơm (A), bã dong riềng (B) và bông (C) sau 2 tuần cấy giống.

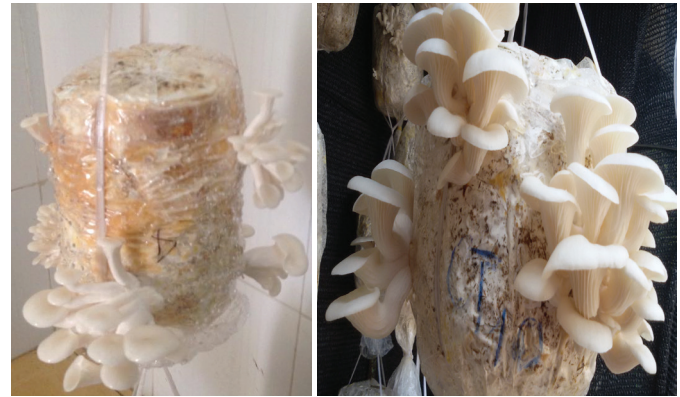
Kết quả bảng 2 và 3 cho thấy, cả 3 nguồn cơ chất đều thích hợp cho hệ sợi nấm phát triển, tạo tiền đề cho quá trình hình thành và phát triển quả thể nấm sò trắng. Trong đó, trên cơ chất rơm, hệ sợi nấm phát triển với tốc độ nhanh nhất với độ vượt lớn nhất (4,80 mm/ngày) và số ngày để hệ sợi ăn lan kín bịch nguyên liệu cũng ngắn hơn nhưng hệ sợi nấm lại mảnh, mật độ thưa hơn so với các cơ chất còn lại. Điều này có thể do rơm là nguyên liệu có độ xốp và thoáng cao, giúp cho hệ sợi phát triển nhanh nhưng có thể lượng dinh dưỡng dễ đồng hóa được bổ sung ít (3% cám gạo). Với nguyên liệu là bông, hệ sợi nấm phát triển chậm, độ vượt thấp nhất (3,24 mm/ngày) và hệ sợi tuy phát triển với mật độ dày nhưng lại xuất hiện nhiều hệ sợi bị chùn, điều này có thể được nhận định là do độ thoáng xốp của bông quá thấp, tỷ lệ nhiễm bệnh cao. Đối với nguyên liệu bã dong riềng, hệ sợi nấm phát triển tốt, độ vượt (4,28 mm/ngày), sau 28 ngày hệ sợi ăn lan kín bịch với mật độ dày, đồng đều, khỏe, tỷ lệ nhiễm khá thấp, là cơ sở cho sự phát triển tốt quả thể nấm sò ở giai đoạn thu hoạch.

Khả năng phát triển quả thể và năng suất nấm sò trắng trên các nguồn cơ chất: Khả năng hình thành quả thể là một tiêu chí quan trọng, có ý nghĩa quyết định đến năng suất. Sau giai đoạn ươm sợi (hệ sợi ăn lan kín bịch nguyên liệu), bịch phôi nấm được chuyển sang nhà chăm sóc trong cùng điều kiện để tiếp tục theo dõi sự hình thành và phát triển của quả thể. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Thời gian xuất hiện và năng suất quả thể nấm thu được trên các nguyên liệu.

Nguyên liệu	Thời gian ra quả thể (ngày)	Thời gian thu hoạch (ngày)	Khối lượng nấm trung bình/ bịch (g/bịch)	Năng suất (%)
Rơm	10	12	412,21	30,23
Bông	15	18	316,47	17,93
Bã dong riềng	7	9	470,33	36,06

Kết quả bảng 4 cho thấy, ở các công thức khác nhau, thời gian hình thành và phát triển quả thể và năng suất nấm là khác nhau. Trong đó, thời gian nuôi trồng nấm sò trắng trên bã dong riềng ngắn hơn nhiều so với trên rơm và bông. Số liệu ở bảng 4 cũng cho thấy, năng suất nấm thu được khi trồng trên bã dong riềng cao hơn so với các nguồn nguyên liệu khác (36,06%). Như vậy, hoàn toàn có thể sử dụng bã dong riềng để nuôi trồng nấm sò trắng, một mặt mang lại giá trị kinh tế gia tăng cho người dân, mặt khác giúp xử lý ô nhiễm môi trường từ lượng bã thải lớn ở các làng nghề chế biến tinh bột dong riềng.



Hình 2. Quả thể nấm sò trắng trên cơ chất bã dong riềng.

Ảnh hưởng của một số yếu tố tới sự phát triển hệ sợi và năng suất nấm sò trắng trên bã dong riềng

Ảnh hưởng của nguồn và hàm lượng phụ gia: Chất phụ gia có vai trò cung cấp nguồn dinh dưỡng để hấp thu ban đầu cho hệ sợi nấm phát triển trước khi sử dụng nguyên liệu. Sử dụng nguồn và hàm lượng phụ gia thích hợp sẽ nâng cao năng suất nấm và tiết kiệm chi phí. Thí nghiệm được tiến hành trên cơ chất bã dong riềng, bổ sung 1% CaCO_3 với các nguồn phụ gia thay đổi: Cám gạo, cám ngô, bột đậu tương. Kết quả được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng của nguồn phụ gia tới sự phát triển hệ sợi nấm sò trắng.

Ngày Công thức	Tốc độ phát triển hệ sợi (cm)								Số ngày kín bịch	Độ vượt (mm/ngày)	Năng suất (%)
	3	6	9	12	15	18	21	24			
3% cám gạo	0,9	2,48	3,67	4,11	6,05	8,17	9,2	10,35	28	4,31	35,91
3% cám ngô	0,92	2,51	3,59	4,21	6,07	8,12	9,23	10,08	29	4,2	32,74
3% đậu tương	0,78	2,15	3,35	4,02	5,87	7,92	8,86	9,45	31	3,94	29,8
5% cám gạo	1,03	2,55	3,81	4,62	6,28	8,84	9,59	10,78	27	4,49	42,76
7% cám gạo	0,95	2,32	3,46	4,21	5,97	7,96	9,15	10,21	28	4,25	39,5
Đối chứng	0,52	1,93	2,78	3,44	4,82	6,73	7,69	8,97	32	3,73	29,12

Kết quả bảng 5 cho thấy, cám gạo là phụ gia thích hợp hơn với sự phát triển hệ sợi nấm sò trắng trên bã dong riềng. Khi bổ sung 5% cám gạo, tốc độ phát triển của hệ sợi lớn nhất với độ vượt trung bình là 4,49 mm/ngày, đồng thời hệ sợi phát triển với mật độ dày đồng đều nên năng suất đạt cao nhất (42,76%). Trong khi tăng lượng cám gạo lên 7%, hệ sợi phát triển kém hơn, năng suất thấp hơn (39,5%), điều này có thể do lượng phụ gia lớn làm giảm độ thông khí của nguyên liệu nên ảnh hưởng tới năng suất nấm.

Ảnh hưởng của nồng độ nước vôi: Nước vôi dùng để xử lý nguyên liệu có vai trò điều chỉnh pH nguyên liệu, diệt các vi sinh vật nhiễm trong nguyên liệu và góp phần sinh nhiệt để làm chín đồng ừ. Nồng độ nước vôi có ảnh hưởng lớn tới sự phát triển của hệ sợi nấm, do đó ảnh hưởng tới năng suất quả thể thu được. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng nước vôi có nồng độ thay đổi (0; 0,5; 0,75, 1 và 1,25%) để xử lý bã dong riềng, bổ sung 5% cám gạo, kết quả được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ nước vôi tới sự phát triển hệ sợi và năng suất quả thể.

Ngày Nồng độ	Tốc độ phát triển hệ sợi (cm)								Số ngày kín bịch	Độ vượt mm/ngày	Năng suất (%)
	3	6	9	12	15	18	21	24			
0,5%	0,87	2,48	3,69	4,14	6,02	8,19	9,25	10,51	27	4,38	36,15
0,75%	0,95	2,76	3,89	4,33	6,48	8,73	9,54	11,18	26	4,65	44,6
1%	0,98	2,81	3,85	4,42	6,87	8,93	9,96	11,45	25	4,77	49,52
1,25%	0,93	2,57	3,71	4,31	6,18	8,64	9,26	10,81	27	4,5	42,76
Đối chứng (0%)	0,65	2,02	2,18	3,0	4,87	6,12	7,41	8,25	35	3,43	18,4

Kết quả trong bảng 6 cho thấy, khi không sử dụng nước vôi để xử lý nguyên liệu bã dong riềng, nấm vẫn có thể phát triển nhưng với tốc độ chậm và năng suất thấp. Khi tăng nồng độ nước vôi để xử lý bã dong riềng, hệ sợi nấm phát triển nhanh hơn, cho năng suất thu quả thể cao hơn. Ở nồng độ nước vôi 1% để xử lý ban đầu là thích hợp nhất, hệ sợi ăn lan với tốc độ cao (4,77 mm/ngày), năng suất đạt 49,52%. Khi so với các nguyên liệu khác thì nồng độ nước vôi cần sử dụng để ngâm bã dong riềng ở nồng độ cao hơn, có thể vì pH bã dong riềng ban đầu khá thấp do sự lên men tinh bột sót làm pH bã giảm [3].

Kết luận

Năng suất nấm sò trắng thu được trên bã dong riềng đạt 36,06%, cao hơn so với nguyên liệu bông và rơm trong cùng điều kiện (nước vôi 0,5%, bổ sung 3% cám gạo, 1% CaCO_3).

Xử lý bã dong riềng với nước vôi nồng độ 1%, bổ sung 5% cám gạo và 1% CaCO_3 tạo thành nguyên liệu trồng nấm sò trắng hiệu quả nhất, hệ sợi phát triển sau 25 ngày kín bịch nguyên liệu và năng suất đạt 49,52%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Arun Ingale, Anita Ramteke (2010), "Studies on cultivation and biological efficiency of mushrooms grown on different agro - residues, innovative Romanian Food", *Biotechnology*, **6**, pp.25-28.
- [2] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2008), *Nấm ăn - Cơ sở khoa học và công nghệ nuôi trồng*, NXB Nông nghiệp.
- [3] Đinh Xuân Linh, Thân Đức Nhã, Nguyễn Hữu Đồng, Nguyễn Thị Sơn, Nguyễn Duy Trinh, Ngô Xuân Nghiễn (2012), *Kỹ thuật trồng, chế biến nấm ăn và nấm dược liệu*, NXB Nông nghiệp.
- [4] Juan Zhang, Zheng-Wu Wang, Xian-Ming Shi (2010), "Canna edulis Ker By-product: Chemical Composition and Characteristics of the Dietary Fiber", *Food Sci Tech Int*, **16(4)**, pp.303-313.
- [5] Juliana C. Santos-Neves, Maria Izabel Pereira, Elaine R. Carbonero, Ana Helena P. Gracher, Philip A.J. Gorin, L. Guilherme (2008), "A gel-forming b-glucan isolated from the fruit bodies of the edible mushroom *Pleurotus florida*", *Carbohydrate Research*, **343(1)**, pp.456-1462.
- [6] Nguyen Phuong Hanh, Chu Thi Thu Ha (2012), "Investigation of the pollution status and the waste reusing ability in trade village Duong Lieu, Hoai Duc, Hanoi", *J. Vietnamese Environment*, **3(2)**, pp.87-91.
- [7] Syed Abrar Ahmed, J.A. Kadam, V.P. Mane, S.S. Patil, M.M.V. Baig (2009), "Biological Efficiency and Nutritional Contents of *Pleurotus florida* Singer Cultivated on Different Agro-wastes", *Nature and Science*, **7(1)**, pp.44-48.

Ảnh hưởng của các điều kiện bảo quản đến chất lượng dầu dừa tinh khiết sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt

Nguyễn Phương^{1*}, Nguyễn Trịnh Hoàng Anh¹, Bùi Xuân Phương¹,
Mã Thị Bích Thảo¹, Phạm Tuấn Đạt¹, Lê Minh Tùng¹, Nguyễn Mai Dương²

¹Viện Ứng dụng Công nghệ

²Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 13/2/2017; ngày chuyển phản biện 16/2/2017; ngày nhận phản biện 6/3/2017; ngày chấp nhận đăng 17/3/2017

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, 2 mẫu dầu dừa tinh khiết (VCO) được tách bằng công nghệ không gia nhiệt đã được lựa chọn: Mẫu O1 sau khi ly tâm chưa qua sấy, lọc chân không và mẫu O2 sau khi sấy, lọc chân không. Ảnh hưởng của các yếu tố như: Bao bì chứa đựng (chai thủy tinh và chai nhựa), chất lượng chai nhựa, ánh sáng, nhiệt độ đến chất lượng của VCO trong quá trình bảo quản với thời gian 12 tháng được đánh giá thông qua các chỉ số: Độ ẩm, hàm lượng axit béo tự do (FFA) đại diện cho quá trình ôi hóa do thủy phân và chỉ số peroxit (PV) đại diện cho quá trình ôi hóa do oxy hóa và các chỉ tiêu cảm quan để đánh giá chất lượng VCO đã được xem xét. Kết quả cho thấy, các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình bảo quản nêu trên có tác động trực tiếp đến chất lượng của VCO, đặc biệt là loại bao bì chứa đựng VCO. Theo đó, sử dụng chai thủy tinh nâu hoặc chai PET màu xanh dương độ dày $\geq 0,5$ mm cho kết quả tốt hơn so với chai thủy tinh và chai PET không màu, với chai PET có chiều dày 0,2 mm và chai HDPE làm giảm chất lượng VCO trong quá trình bảo quản. Từ thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản (15, 27 và 37°C) của VCO mẫu O2 đóng trong lọ thủy tinh nâu (P1n) và chai PET xanh dương (P2x), trên cơ sở xác định các chỉ số: FFA, PV và các chỉ số cảm quan (độ trong, màu sắc và mùi vị) cho thấy, có thể bảo quản ở môi trường nhiệt độ bình thường nhưng tốt nhất nên giữ ở 15-27°C, chất lượng VCO sau 12 tháng bảo quản đạt tiêu chuẩn của Hiệp hội dừa châu Á - Thái Bình Dương (APCC).

Từ khóa: Ánh sáng, bao bì, bảo quản, chất lượng, dầu dừa tinh khiết, nhiệt độ, thời gian.

Chỉ số phân loại: 2.10

Đặt vấn đề

Dầu dừa tinh khiết hay còn gọi là dầu dừa nguyên chất (VCO - Virgin Coconut Oil) được tách chủ yếu từ cùi dừa (cơm dừa). Năm 2001, lần đầu tiên VCO được một công ty được thảo mang từ Philippines sang Mỹ, sau đó nhu cầu VCO tăng đều hàng năm ở Mỹ và lan sang nhiều quốc gia khác như: Canada, Úc, Anh... VCO là dòng sản phẩm mới nhất của chuỗi sản phẩm từ dừa mà Philippines giới thiệu ra thế giới [1]. Các nước Đông Nam Á là nơi xuất khẩu VCO nhiều nhất thế giới, đứng đầu là Philippines, tiếp sau là Indonesia, Malaysia và Thái Lan. Nhiều quốc gia khác như Ấn Độ, Fiji, New Guinea... cũng xuất khẩu VCO bởi giá trị kinh tế của nó cao gấp 4-5 lần giá trị xuất khẩu của dầu dừa thông thường [2].

Ở nước ta trong các dòng sản phẩm chế biến từ quả dừa, VCO là một trong những sản phẩm được sản xuất và lưu thông phổ biến trên thị trường để phục vụ cho việc chăm sóc sức khỏe con người.

Trước khi đến tay người tiêu dùng, VCO được đóng trong các loại bao bì khác nhau và đều phải trải qua một quá trình bảo quản và lưu thông. Trong quá trình bảo quản, VCO cũng như các loại dầu khác thường bị biến đổi bởi quá trình ôi hóa do thủy phân và quá trình ôi hóa do oxy hóa làm giảm chất lượng sản phẩm. Lúc đầu quá trình biến đổi xảy ra khá chậm, sau đó tốc độ tăng dần và mạnh mẽ vào giai đoạn cuối, khi những sản phẩm của sự biến đổi lại trở thành tác nhân xúc tác cho sự biến đổi tiếp theo. Hầu hết những sự biến đổi đều theo chiều hướng xấu, làm giảm hoặc mất đi các tính chất tốt ban đầu về giá trị dinh dưỡng và giá trị cảm quan của sản phẩm [3]. Điều này gây ảnh hưởng không nhỏ đến chất lượng sản phẩm và hiệu quả kinh tế. Đặc biệt là khi hướng đến thị trường xuất khẩu thì việc bảo quản VCO trong quá trình vận chuyển là một yêu cầu bắt buộc. Trong quá trình bảo quản, ngoài yếu tố chất lượng VCO ban đầu thì các yếu tố như: Bao bì chứa đựng, nhiệt độ và ánh sáng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới quá trình biến đổi của VCO,

*Tác giả liên hệ: Email: tsphuong65@yahoo.com.vn

Influence of storage conditions on the quality of virgin coconut oil produced by the non-heating technology

Phuong Nguyen^{1*}, Trinh Hoang Anh Nguyen¹,
Xuan Phuong Bui¹, Thi Bich Thao Ma¹,
Tuan Dat Pham¹, Minh Tung Le¹, Mai Duong Nguyen²

¹National Center for Technological Progress (NACENTECH)

²Ministry of Science and Technology (MOST)

Received 13 February 2017; accepted 17 March 2017

Abstract:

In this study, virgin coconut oil (VCO) was extracted by non-heating technology to select 02 samples: Sample O1 taken after centrifugation (not yet dried, vacuum filtration) and sample O2 taken after drying, vacuum filtration. The influence factors, such as packing (glass bottle and plastic bottle), quality of plastic bottle, light, and temperature, that affect the quality of the VCO in the process of 12-month preservation were evaluated through indexes as follows: moisture, free fatty acid (FFA) that represents the process of rancidity by hydrolysis, peroxide value (PV) that represents the process of rancidity by oxidation, and organoleptic indicators to evaluate the quality of VCO. The results showed that the factors as mentioned above had a direct impact on the quality of VCO, especially the moisture of VCO contained in different packing materials. Therefore, using brown glass bottles or blue PET bottles with thickness ≥ 0.5 mm showed better results compared with colorless glass and PET bottles, while PET bottles with thickness of 0.2 mm and HDPE bottles reduced the VCO quality in preservation process. From the experiment of determining the effect of preservation temperature (15°C, 27°C, and 37°C) on VCO sample O2 which was packed in brown glass bottles (P1n) and blue PET bottles (P2x) on the basis of determining indexes such as: FFA, PV, and organoleptic indicators (level of limpidity, color, and taste), it was indicated that preservation at normal temperature was feasible but keeping at 15-27°C was the best, and the quality of VCO after 12-month preservation still met the standards of APCC.

Keywords: Light, packing, preservation, quality, temperature, Virgin coconut oil (VCO).

Classification number: 2.10

qua đó quyết định tới chất lượng, thời gian bảo quản và khả năng lưu thông trên thị trường của VCO. Do vậy, việc nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới bảo quản VCO là rất cần thiết, giúp cho các doanh nghiệp sản xuất VCO có thể lựa chọn chế độ bảo quản phù hợp nhằm đảm bảo chất lượng sản phẩm, góp phần nâng cao giá trị cho VCO trên thị trường trong và ngoài nước.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng

VCO được tách và thu nhận theo sơ đồ:

Dừa quả → Bỏ xơ → Tách cơm dừa → Gọt vỏ nâu → Xử lý cơm dừa → Rửa → Chần → Bấm → Nghiền thô → Nghiền tinh → Lọc → Sữa dừa → Ly tâm siêu tốc 1 → Ly tâm siêu tốc 2 → Ly tâm siêu tốc 3 → Dầu dừa (O1) → Sấy, lọc chân không → Dầu dừa tinh khiết (O2).

Chọn 2 mẫu VCO:

- O1: VCO sau khi ly tâm (chưa qua sấy, lọc chân không).

- O2: VCO sau khi sấy, lọc chân không.

Đóng chai thủy tinh và chai PET (polyethylene terephthalate), chọn 2 mẫu:

- P1: Chai thủy tinh không màu V = 500 ml, nắp vặn kín.

- P2: Chai PET V = 500 ml, thành dày 0,5 mm, nút vặn kín.

Quy cách chai thủy tinh, chọn 2 mẫu:

- P1t: Chai không màu.

- P1n: Chai màu nâu.

Quy cách chai plastic, chọn 5 mẫu:

- P2t: Chai PET trong, không màu.

- P2x: Chai PET xanh dương (blue).

- P22: Chai PET dày 0,2 mm.

- P25: Chai PET dày 0,5 mm.

- P3đ: Chai HDPE (high density polyethylene), đục.

Phương pháp phân tích

Xác định độ ẩm của dầu dừa [4]: Độ ẩm (hàm ẩm) của dầu dừa được xác định theo TCVN 6120:1996. Độ ẩm (W) của dầu dừa được tính theo công thức:

$$W (\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_1} \times 100$$

Trong đó: G_1 là khối lượng mẫu (dầu) trước khi sấy,

G_2 là khối lượng mẫu sau khi sấy và làm nguội.

Xác định hàm lượng axit béo tự do (FFA) [5]: Hàm lượng axit béo tự do trong dầu dừa được xác định theo TCVN 6127:1996. Cân chính xác 10 g dầu dừa cho vào bình cầu 200 ml, thêm 50 ml dung môi hỗn hợp diethyl este/etanol 95% (v:v = 1:1), lắc đều đến khi hòa tan hoàn toàn, cho 2 giọt chỉ thị phenolphthalein rồi chuẩn độ bằng dung dịch KOH 0,1N trong cồn cho đến khi dung dịch xuất hiện màu hồng tươi và màu không mất đi sau 30 giây.

Độ axit được biểu thị bằng tỷ lệ phần trăm theo công thức:

$$\frac{M}{1000} \times \frac{100}{m} \times c \times V = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

Trong đó: V là thể tích của dung dịch chuẩn KOH đã sử dụng (ml); c là nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn KOH đã sử dụng (mol/l); m là khối lượng phần mẫu thử (g); M là khối lượng mol của axit được chọn để biểu thị kết quả (g/mol) (đối với dầu dừa, độ axit được biểu thị theo axit lauric khối lượng mol: 200 g/mol).

Xác định chỉ số peroxide (PV) [6]: Theo TCVN 6121:1996.

Trong môi trường acid, peroxide giải phóng iod trong muối kali (K) bằng nhiệt độ nóng hoặc lạnh. Chuẩn độ iod tự do bằng dung dịch Natri Thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Chỉ số PV được tính theo công thức:

$$\text{PV (Meq/kg)} = \frac{0,01269(a-b)}{m} \times 100$$

Trong đó: a là số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N được chuẩn hóa trong bình thí nghiệm; b là số ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N được chuẩn hóa trong bình kiểm tra; m là khối lượng chất béo; 0,01269 là số gam iod phản ứng với 1 ml dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01N.

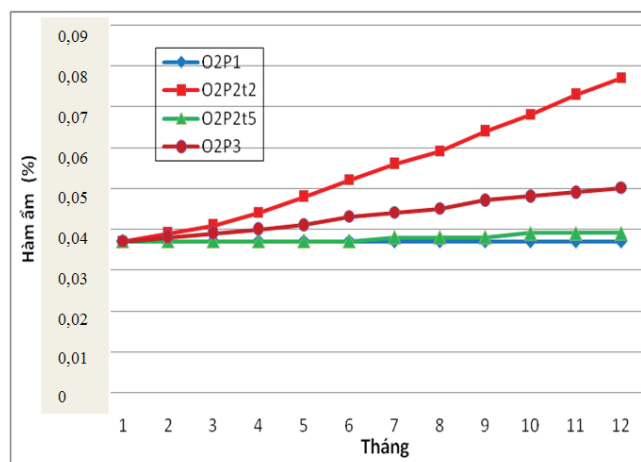
Đánh giá chất lượng cảm quan dầu dừa: Phân tích và đánh giá chất lượng cảm quan dầu dừa theo phương pháp miêu tả các chỉ tiêu độ trong, màu sắc, mùi vị.

Kết quả và thảo luận

Biến đổi độ ẩm của VCO đóng trong các loại bao bì khác nhau

Chọn VCO thành phẩm hoàn chỉnh - sau khi sấy chân không, đóng trong 3 loại bao bì được dùng phổ biến cho dầu ăn là thủy tinh (P1), chai PET (P2) và chai HDPE (P3), riêng chai PET có 2 độ dày khác nhau: 0,2 mm

(P2t2) và 0,5 mm (P2t5), theo dõi trong 1 năm bảo quản, mỗi tháng phân tích hàm ẩm 1 lần. Kết quả được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Biến đổi độ ẩm (%) của VCO đóng trong lọ thủy tinh (P1), chai PET (P2) và chai HDPE (P3) trong thời gian bảo quản ở nhiệt độ 27°C.

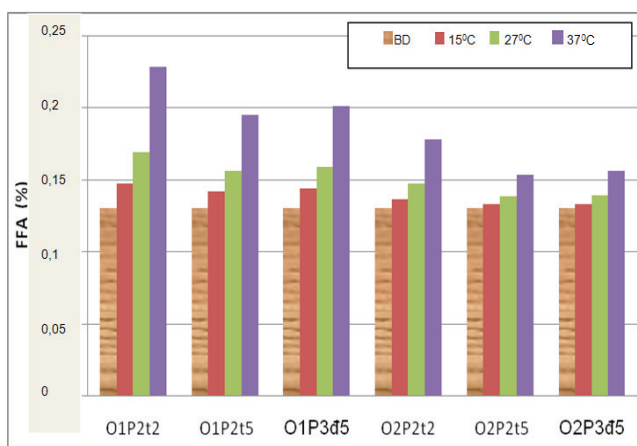
Lúc đầu độ ẩm của sản phẩm là 0,037%. Sau 12 tháng bảo quản độ ẩm của VCO thay đổi không đáng kể (< 0,04%) trong các mẫu đóng trong bao bì thủy tinh (O2P1) và PET dày (O2P2t5). Trong chai HDPE (O2P3), độ ẩm có tăng nhẹ (0,05%), trong khi đó, chai PET mỏng (O2P2t2) thì tăng 0,077% so với độ ẩm ban đầu. Độ ẩm tăng lên chủ yếu là do thấm ẩm từ bên ngoài qua thành bao bì; trong trường hợp xảy ra phản ứng thủy phân, một lượng ẩm có thể sinh ra từ phản ứng này, nhưng là phần thứ yếu. Vậy để bảo đảm chất lượng dầu, tránh các biến đổi do nước tạo nên, cần chọn bao bì thủy tinh hoặc chai PET có độ dày 0,5 mm trở lên, cũng có thể sử dụng HDPE vì độ ẩm tăng lên không đáng kể.

Ảnh hưởng của chất lượng chai nhựa

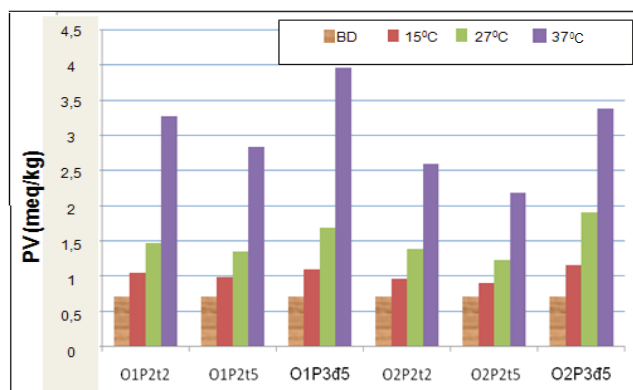
Nghiên cứu ảnh hưởng của bao bì đối với chất lượng VCO tập trung vào bao bì chất dẻo bởi bản chất của chất dẻo là màng bán thấm, chống thấm kém hơn bao bì thủy tinh. Chúng tôi không nghiên cứu về bao bì kim loại vì ion kim loại là tác nhân cho phản ứng oxy hóa lipid, nếu chống ăn mòn bằng cách tráng màng (vec-ni hay ê-may) thì những chất tráng màng cũng có thể gây phản ứng với dầu.

Thời gian theo dõi bảo quản là 12 tháng. Phân tích vào cuối kỳ bảo quản cho 2 chỉ tiêu: FFA đại diện cho quá trình ôi hóa do thủy phân và PV đại diện cho quá trình ôi hóa do oxy hóa.

Kết quả phân tích được trình bày ở hình 2 và 3 (BD là chỉ số ban đầu).



Hình 2. Biến đổi FFA (%) của VCO đóng trong các chai nhựa có chất lượng khác nhau sau 1 năm bảo quản ở nhiệt độ lạnh (15°C), mát (27°C), nóng (37°C).



Hình 3. Biến đổi PV (meq/kg) của VCO đóng trong các chai nhựa có chất lượng khác nhau sau 1 năm bảo quản ở nhiệt độ lạnh (15°C), mát (27°C), nóng (37°C).

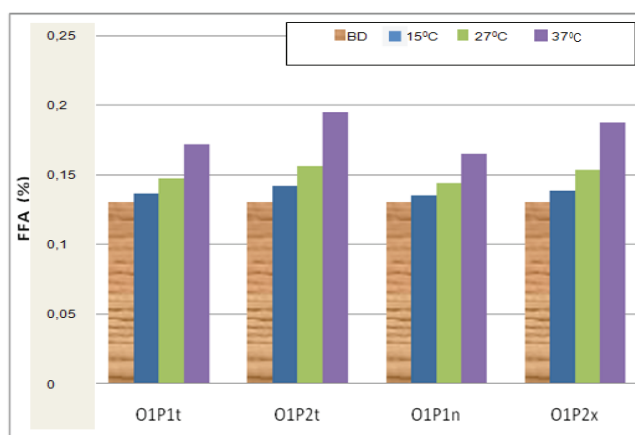
FFA cao nhất ở mẫu chai PET 0,2 mm, thấp nhất ở mẫu chai PET 0,5 mm, trong khi đó, mẫu chai HDPE cho kết quả khả quan, chỉ cao hơn mẫu chai PET 0,5 mm chút ít. Qua đó cho thấy khả năng chống thấm ẩm của từng loại bao bì vì chỉ có độ ẩm mới gây ra phản ứng thủy phân dầu.

Với PV thì khác hẳn. Hàm lượng hydroperoxit cao nhất nằm ở mẫu chai HDPE, điều này cho thấy phản ứng oxy hóa ở mẫu này mạnh hơn, mà phản ứng oxy hóa là sản phẩm của oxy, do đó suy đoán rằng không an toàn về khả năng chống thấm khí. Tài liệu chuyên môn cho thấy đúng như vậy, độ thấm O_2 của HDPE cao gấp 22 lần so với PET cùng độ dày [7]. Bao bì nhựa đáp ứng yêu cầu ngăn ngừa ôi hóa biến chất cho VCO trong quá trình bảo quản là PET có độ dày 0,5 mm trở lên.

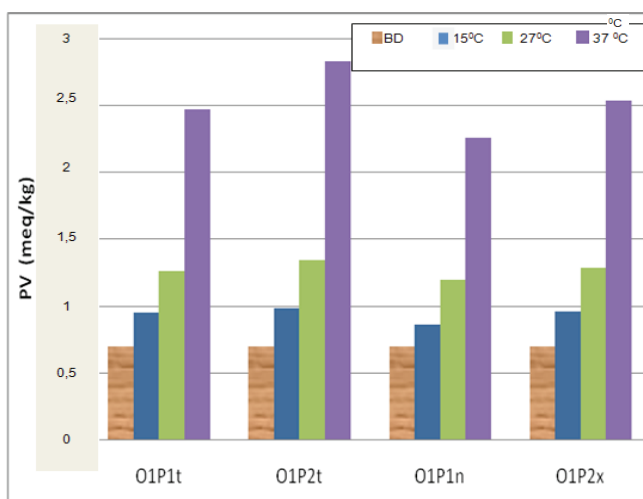
Ảnh hưởng của ánh sáng

Một trong những ưu việt của bao bì được chọn là tính trong suốt. Mặc dù là chai nhựa nhưng chai PET trong không kém chai thủy tinh. Tuy nhiên, mặt trái của nó là cho ánh sáng lọt qua một cách tự do, tạo ra nguy cơ xúc tiến phản ứng oxy hóa. Làm thế nào để vừa che bớt ánh sáng mà vẫn nhìn thấy dầu? Giải pháp là sử dụng chai màu.

Thí nghiệm được tiến hành với 4 mẫu bao bì: Chai thủy tinh màu nâu (P1n) so sánh với chai thủy tinh không màu (P1t), chai PET màu xanh dương (P2x) (chai PET màu xanh dương tương đối phổ biến hiện nay) so sánh với chai PET không màu (P2t). Loại dầu sử dụng cho thí nghiệm là VCO trước công đoạn sấy chân không (O1) để dễ phân biệt. Kết quả được thể hiện trên các hình 4 và 5.



Hình 4. Biến đổi FFA (%) của VCO đóng trong các bao bì có màu khác nhau sau 1 năm bảo quản ở nhiệt độ lạnh (15°C), mát (22°C), nóng (37°C).



Hình 5. Biến đổi PV (meq/kg) của VCO đóng trong các bao bì có màu khác nhau sau 1 năm bảo quản ở nhiệt độ lạnh (15°C), mát (22°C), nóng (37°C).

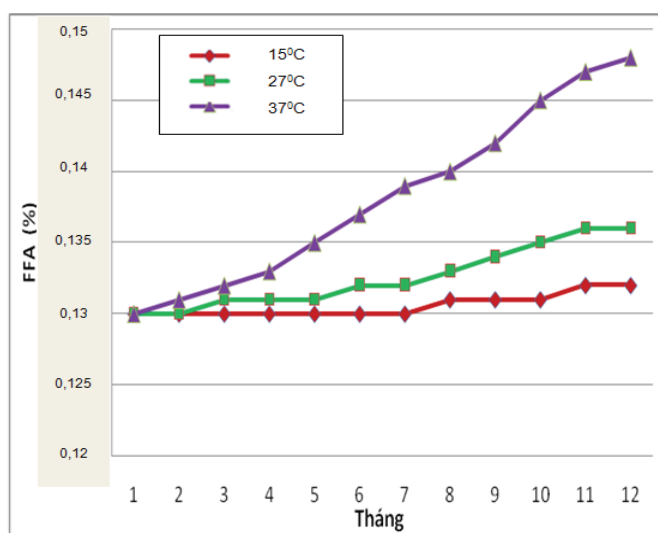
Kết quả phân tích 2 chỉ tiêu FFA và PV sau 12 tháng bảo quản cho thấy, trong cùng một vật liệu thì chai có màu tốt hơn chai không màu, cùng chai có màu thì thủy tinh với khả năng chống thấm tuyệt đối là tốt hơn PET. Vậy ưu tiên chọn chai thủy tinh nâu, còn trong trường hợp tính đến giá thành và an toàn va chạm cơ học thì chọn chai PET xanh.

Ảnh hưởng của nhiệt độ

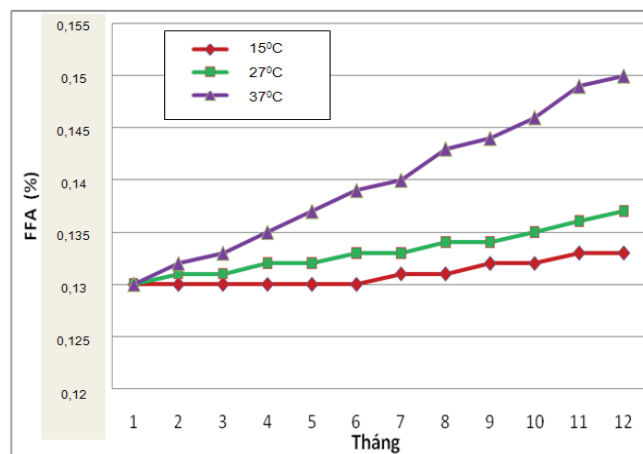
Thí nghiệm theo dõi diễn biến hàng tháng ở 3 mức nhiệt độ bảo quản là lạnh (15°C), mát (22°C) và nóng (37°C) của 2 chỉ tiêu: FFA và PV của VCO thành phẩm loại O2 đóng trong bao bì đã chọn: Chai thủy tinh nâu và chai PET xanh.

Ở nước ta, nhiệt độ lạnh 15°C trong kho bảo quản là nhiệt độ cưỡng bức, đặc biệt ở Đồng bằng Nam Bộ, muốn có nhiệt độ lạnh phải trang bị máy lạnh và chạy 24/24 giờ. Giải pháp này rất tốn kém nhưng theo các nghiên cứu ở nước ngoài thì chất lượng dầu được cho là rất tốt, vì vậy chúng tôi vẫn khảo sát làm tham khảo. Nhiệt độ nóng 37°C cũng mang tính chất tham khảo, vì chỉ xảy ra vào tháng nóng nhất của mùa hè, nếu kho cách nhiệt tốt thì cũng có thể tránh được nhiệt độ này ở bên trong kho. Nhiệt độ 27°C là nhiệt độ trung bình trong nhà kho cách nhiệt tốt, loại nhà kho lưu trữ hàng hóa của các nhà máy và các siêu thị, có thể lắp thêm điều hòa nhiệt độ để phòng khi ngoài trời quá nóng. Vấn đề ổn định nhiệt độ được cho là một yêu cầu rất quan trọng của kỹ thuật bảo quản hàng hóa thực phẩm.

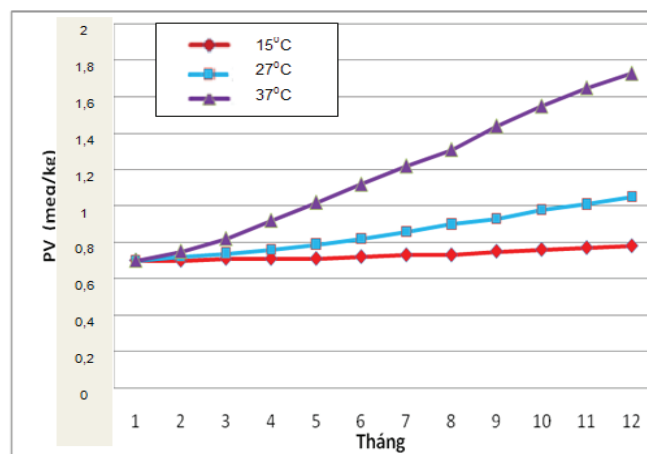
Kết quả phân tích chỉ số FFA, PV được trình bày ở các hình 6, 7, 8 và 9.



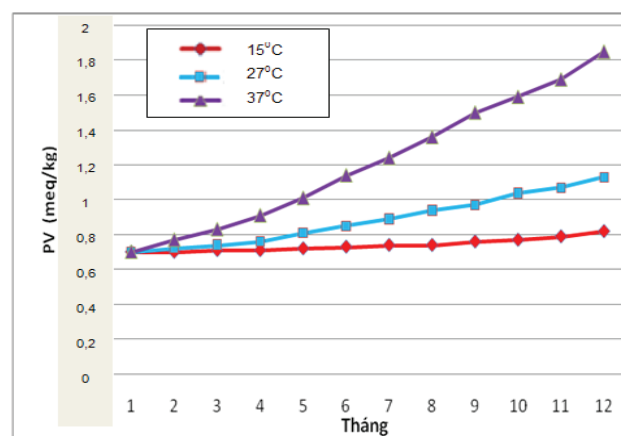
Hình 6. Biến đổi FFA (%) của VCO bảo quản ở các nhiệt độ khác nhau sau 1 năm đóng trong lọ thủy tinh nâu (O2P1n).



Hình 7. Biến đổi FFA (%) của VCO bảo quản ở các nhiệt độ khác nhau sau 1 năm đóng trong chai PET xanh (O2P2x).



Hình 8. Biến đổi PV (meq/kg) của VCO bảo quản ở các nhiệt độ khác nhau sau 1 năm đóng trong chai thủy tinh nâu (O2P1n).



Hình 9. Biến đổi PV (meq/kg) của VCO bảo quản ở các nhiệt độ khác nhau sau 1 năm đóng trong chai PET xanh (O2P2x).

Từ các đồ thị trên có thể đưa ra nhận xét như sau: VCO được đóng trong bao bì thích hợp nhất là chai thủy tinh nâu và chai PET 0,5 mm xanh, sau 12 tháng bảo quản vẫn duy trì được phẩm chất tốt, đạt tiêu chuẩn của APCC, các chỉ tiêu FFA và PV đều nằm dưới ngưỡng cho phép của APCC dù bảo quản ở nhiệt độ nào. Kết quả theo dõi cũng cho thấy, nếu bảo quản ở nhiệt độ mát và lạnh, triển vọng có thể bảo quản được 3 năm mà chất lượng vẫn nằm trong quy định của APCC. Được như vậy là do trong sản phẩm hàm lượng nước rất thấp, lượng oxy tồn dư cũng hết sức thấp nhờ 2 quá trình công nghệ là ly tâm và sấy chân không, bao bì có độ chống thấm oxy và ẩm, chống ánh sáng rất cao. Sản phẩm này có thể thích hợp với mọi điều kiện bảo quản và có thể bảo quản rất lâu dài.

Kết quả phân tích cảm quan

VCO dùng cho thí nghiệm là sản phẩm đóng trong chai thủy tinh nâu và chai PET xanh, sau 12 tháng bảo quản trong kho 27°C, được đem đi phân tích cảm quan theo 3 chỉ tiêu quan trọng nhất, quyết định giá trị của dầu, nhất là độ trong, màu sắc và mùi vị. Kết quả đánh giá được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Đánh giá độ trong, màu sắc và mùi vị của VCO sau 12 tháng bảo quản.

TT	Tên mẫu	Độ trong	Màu sắc	Mùi vị	Đánh giá
1	Q2P1n	Trong suốt	Không màu	Mùi thơm và vị đặc trưng của dầu dừa	Tốt
2	Q2P2x	Trong suốt	Không màu	Mùi thơm và vị đặc trưng của dầu dừa	Tốt

Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của bao bì, nhiệt độ và ánh sáng tới khả năng bảo quản của VCO, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

- VCO được sản xuất theo công nghệ không gia nhiệt được đóng trong bao bì khác nhau: Chai thủy tinh (P1),

chai PET (P2) và chai HDPE (P3), thông qua việc xác định hai chỉ tiêu là hàm lượng axit béo tự do (FFA) và chỉ số peroxit (PV) sau 12 tháng bảo quản ở nhiệt độ 15, 27 và 37°C, đã xác định được bao bì dùng bảo quản là chất dẻo nên sử dụng chai PET độ dày 0,5 mm trở lên.

- Đã xác định được ảnh hưởng của ánh sáng tới khả năng bảo quản của VCO đóng trong 4 loại bao bì: Chai thủy tinh nâu (P1n), chai thủy tinh không màu (P1t), chai PET xanh dương (P2x) và chai PET không màu (P2t). Khi phân tích 2 chỉ tiêu: FFA và PV sau 12 tháng bảo quản thấy rằng, trong cùng một vật liệu thì chai có màu tốt hơn chai không màu, cùng chai có màu thì thủy tinh với khả năng chống thấm tuyệt đối là tốt hơn PET. Nên ưu tiên lọ thủy tinh nâu, còn trong trường hợp tính đến giá thành thì chọn chai PET xanh cho bảo quản VCO.

- Từ thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản (15, 27 và 37°C) của VCO mẫu sau sấy chân không (O2) đóng trong chai thủy tinh nâu (P1n) và chai PET xanh dương (P2x), trên cơ sở xác định các chỉ số: FFA, PV và các chỉ số cảm quan (độ trong, màu sắc và mùi vị) sau 12 tháng bảo quản chất lượng VCO đều đạt theo tiêu chuẩn của APCC [8].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Gina Battaglia (2010), "Virgin Coconut Oil Health Benefits", Demand Media, USA.
- [2] Amalia Piscopo and Marco Poiana (2012), *Packaging and Storage of Olive Oil*.
- [3] Nguyễn Thị Mai Hương (2010), *Lipid thực phẩm và quá trình biến đổi của Lipid trong bảo quản và chế biến thực phẩm*, <http://doc.edu.vn>.
- [4] TCVN 6120:1996.
- [5] TCVN 6127:1996.
- [6] TCVN 6121:1996.
- [7] Glenroy (2012), *Plastic Packaging Films & Laminates*, <http://www.iica.int/Eng>.
- [8] <http://www.apccsec.org/document/VCO-STANDARDS.pdf>.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết 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 viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, 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.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

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.

Đối tượng và phương pháp

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...

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.

Bàn luận

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.

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.

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 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

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...

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).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa 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.

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 Y - dược học

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 59 - Number 5 - May 2017

Sử dụng thuật toán K-means trong bài toán phân loại đám mây điểm LiDAR.

Nguyễn Thị Hữu Phương, Nguyễn Trường Xuân, Đặng Văn Đức

Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng làm vật liệu điện cực.

Nguyễn Văn Hoàng, Nguyễn Minh Thảo, Trần Văn Mẫn, Lê Mỹ Loan Phụng

Tổng hợp xúc tác PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) có hoạt tính điện hóa cao trong phản ứng oxy hóa etanol.

Vũ Thị Thu Hà, Trần Thị Liên, Nguyễn Minh Đăng, Nguyễn Quang Minh, Nguyễn Thị Thảo, Vũ Tuấn Anh

Khảo sát hàm lượng các hợp chất peflo hóa (PFCs) trong máu của một số loại cá tại khu vực Hà Nội.

Phan Đình Quang, Nguyễn Thúy Ngọc, Phùng Thị Vĩ, Nguyễn Thị Thu Nga, Nguyễn Thị Kim Thủy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt, Lê Hữu Tuyền

Ảnh hưởng của 2,4D và kiểu cắt lớp mỏng tế bào đến sự hình thành và phát triển mô sẹo ở cây gấc (*Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng).

Trần Nguyên Chất, Bùi Minh Trí, Phạm Đức Toàn

Phân tích các quy trình đánh giá nguy cơ xâm hại của sinh vật ngoại lai trên thế giới và đề xuất áp dụng ở Việt Nam.

Trần Trọng Anh Tuấn, Tạ Thị Kiều Anh

Thiết kế và triển khai hệ thống công nghệ thông tin ứng dụng trong hoạt động rà phá bom mìn.

Lê Đình Sơn, Đồng Thanh Tùng

Phát triển mô hình ứng dụng kết hợp trong chợ ứng dụng đám mây.

Huỳnh Hoàng Long, Nguyễn Hữu Đức, Lê Trọng Vĩnh, Nguyễn Thanh Tùng

Nghiên cứu xác định các cấu tử của tinh dầu vỏ quả phật thủ ở các thời điểm thu hoạch khác nhau.

Nguyễn Văn Lợi

Nghiên cứu tính chất từ trong hệ perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Vũ Văn Khải, Nguyễn Huy Sinh, Đàm Nhân Bá, Chu Văn Tuấn

Nghiên cứu tái sử dụng bã thải dong riềng để nuôi trồng nấm sò trắng (*Pleurotus florida*).

Nguyễn Như Ngọc, Nguyễn Văn Cách, Lê Thị Lan, Trần Liên Hà

Ảnh hưởng của các điều kiện bảo quản đến chất lượng dầu dừa tinh khiết sản xuất bằng công nghệ không gia nhiệt.

Nguyễn Phương, Nguyễn Trịnh Hoàng Anh, Bùi Xuân Phương, Mã Thị Bích Thảo, Phạm Tuấn Đạt, Lê Minh Tùng, Nguyễn Mai Dương

1 Using K-means algorithms for LiDAR point cloud classification.
Thi Huu Phuong Nguyen, Truong Xuan Nguyen, Van Duc Dang

6 Electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ used as electrode materials synthesized by hydrothermal method.

Van Hoang Nguyen, Minh Thao Nguyen, Van Man Tran, My Loan Phung Le

12 Synthesis of PtMe/rGO (Me=Ni, Co, Al, Al-Si) catalysts with high electrochemical performance for ethanol oxidation.

Thi Thu Ha Vu, Thi Lien Tran, Minh Dang Nguyen, Quang Minh Nguyen, Thi Thao Nguyen, Tuan Anh Vu

17 The survey on the content of perfluorinated chemicals (PFCs) in blood of some fish species collected in Hanoi area.

Dinh Quang Phan, Thuy Ngoc Nguyen, Thi Vi Phung, Thi Thu Nga Nguyen, Thi Kim Thuy Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham, Huu Tuyen Le

22 Influence of 2,4D and thin cell layer types on callus induction of *Momordica cochinchinensis* (Lour.) Spreng.

Nguyen Chat Tran, Minh Tri Bui, Duc Toan Pham

27 Analysis of the world's risk assessment protocols for alien species and recommendations for Vietnam.

Trong Anh Tuan Tran, Thi Kieu Anh Ta

34 Designing and developing the IT system for mine action operations.

Dinh Son Le, Thanh Tung Dong

40 A composable application model for cloud marketplaces.

Hoang Long Huynh, Huu Duc Nguyen, Trong Vinh Le, Thanh Tung Nguyen

46 Determination of the constituents of peel oil from *Citrus medica* L.var. *sarcodactylis* Sw. harvested at different times.

Van Loi Nguyen

50 Study on magnetic properties in perovskite $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system.

Van Khai Vu, Huy Sinh Nguyen, Nhan Ba Dam, Van Tuan Chu

54 A study into reusing *Canna edulis* Ker. by-products to cultivate *Pleurotus florida* mushrooms.

Nhu Ngoc Nguyen, Van Cach Nguyen, Thi Lan Le, Lien Ha Tran

59 Influence of storage conditions on the quality of virgin coconut oil produced by the non-heating technology.

Phuong Nguyen, Trinh Hoang Anh Nguyen, Xuan Phuong Bui, Thi Bích Thao Ma, Tuan Dat Pham, Minh Tung Le, Mai Duong Nguyen