



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 60 - Số 10 - Tháng 10 năm 2018

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

Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến cấu trúc CeO_2 dạng bông hoa chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt

Từ Hoàn Phúc, Lê Ngọc Diệp, Trần Minh Tuệ, Đào Trung Dũng,
Đoàn Đức Chánh Tín*, Đặng Mậu Chiến

Viện Công nghệ nano, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 15/5/2018; ngày chuyển phản biện 21/5/2018; ngày nhận phản biện 18/6/2018; ngày chấp nhận đăng 25/6/2018

Tóm tắt:

Bông hoa Ce(OH)CO_3 với cấu trúc ba chiều (3D) đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Bông hoa chế tạo có các cánh hoa kích thước nano, lỗ rỗng sâu và thể tích lỗ rỗng lớn nên có diện tích bề mặt cao. Sau khi nung Ce(OH)CO_3 ở 600°C trong không khí trong 6 giờ thu được CeO_2 (Ceria) có cấu trúc giống bông hoa. Bông hoa CeO_2 có cấu trúc dạng cầu đường kính 2-8 micromet, bên trong là các mao quản với bề dày các vách 20-30 nm. Hình dạng, kích thước và sự phân bố của các mao quản có thể được điều khiển bằng cách thay đổi thành phần nguyên liệu. Vật liệu mới này có thể được sử dụng làm chất xúc tác dựa trên nền Ceria cho phản ứng reforming khí metan tạo thành nhiên liệu khí hydro cho pin nhiên liệu. Bài báo này trình bày ảnh hưởng của các thành phần nguyên liệu trong quá trình thủy nhiệt lên bông hoa tạo thành.

Từ khóa: bông hoa CeO_2 , ceria, thủy nhiệt, xúc tác.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Hiện nay, những nghiên cứu về xúc tác đi theo 2 hướng: (1) nghiên cứu nhằm giảm kích thước hạt xúc tác và (2) nghiên cứu vật liệu và cấu trúc của chất mang xúc tác nhằm nâng cao tính hỗ trợ xúc tác, góp phần giữ cho kích thước hạt xúc tác không thay đổi trong quá trình sử dụng, đặc biệt đối với xúc tác được sử dụng ở nhiệt độ cao như xúc tác dùng để reforming khí metan thành hydro.

CeO_2 là một vật liệu rất linh hoạt với các tính chất cơ bản và kết cấu oxit bề mặt có thể được điều chỉnh bằng cách pha trộn với kim loại chuyển tiếp hoặc các kim loại đất hiếm để làm chất mang xúc tác [1]. Vật liệu CeO_2 được quan tâm nghiên cứu nhờ các đặc tính như: liên kết mạnh với xúc tác kim loại, khả năng lưu trữ và chứa oxy hoạt hoá [2]... Những đặc tính này của CeO_2 góp phần làm giảm kích thước hạt và tăng diện tích bề mặt của xúc tác kim loại nhờ lực liên kết mạnh giữa CeO_2 và xúc tác kim loại, chống quá trình carbon hoá bề mặt nhờ khả năng lưu trữ và chứa oxy hoạt hoá lớn, từ đó làm tăng đặc tính xúc tác [3].

CeO_2 có cấu trúc giống bông hoa được chế tạo từ tiền chất là vật liệu Ce(OH)CO_3 có cấu trúc tương tự bông hoa. Những bông hoa Ce(OH)CO_3 được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với thành phần nguyên liệu là muối Ce^{3+} , acid acrylic, glucose và ammonia. Cơ chế hình thành bông

hoa Ce(OH)CO_3 trong điều kiện thủy nhiệt với thành phần nguyên liệu như trên đã được nghiên cứu [4]. Kết quả chỉ ra rằng, ở điều kiện nhiệt độ và áp suất cao, đầu tiên acid acrylic sẽ phản ứng với glucose và polyme hóa để tạo ra những copolyme ghép [5, 6]. Sau đó những polyme này bị phân hủy trong môi trường kiềm [7, 8] để tạo thành những phân tử hữu cơ lớn. Những phân tử hữu cơ này sẽ phản ứng với ammonia để tạo thành những phân tử hữu cơ có chứa nitơ [9]. Đồng thời sự phân hủy của các chất hữu cơ cũng tạo ra những ion CO_3^{2-} [7]. Những ion này sẽ phản ứng với Ce(OH)_3 được tạo ra từ Ce^{3+} và ammonia để hình thành những hạt Ce(OH)CO_3 . Những phân tử hữu cơ có chứa nitơ với kích thước phân tử lớn sẽ kết hợp với những hạt Ce(OH)CO_3 để tạo thành những hybrid. Những hybrid này sau đó tự sắp xếp trong điều kiện thủy nhiệt với nhiệt độ và áp suất cao để hình thành những bông hoa Ce(OH)CO_3 [10, 11]. Những bông hoa này sau đó được nung trong không khí để nhiệt phân vật liệu Ce(OH)CO_3 và phân hủy các chất hữu cơ còn lại trong bông hoa, đồng thời oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} với oxy không khí để thu được vật liệu CeO_2 có cấu trúc bông hoa. Như vậy, lượng, kích thước và cấu trúc của những phân tử hữu cơ có chứa nitơ sẽ là những yếu tố quyết định đối với cấu trúc bông hoa CeO_2 . Những yếu tố đó lại được quyết định từ thành phần nguyên liệu của quá trình tổng hợp thủy nhiệt.

*Tác giả liên hệ: Email: ddctin@vnuhcm.edu.vn

Effect of the ingredient on the structure of flowerlike CeO_2 prepared via hydrothermal method

Hoan Phuc Tu, Ngoc Diep Le, Minh Tue Tran,
Trung Dung Dao, Duc Chanh Tin Doan*,
Mau Chien Dang

*Institute for Nanotechnology (INT), Vietnam National
University - Ho Chi Minh City (VNUHCM)*

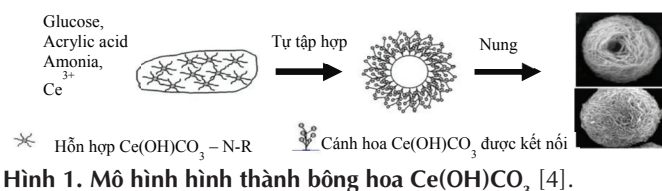
Received 15 May 2018; accepted 25 June 2018

Abstract:

The $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ with three-dimensional (3D) flower structure has been prepared by the hydrothermal method. The collected flowers consisted of nano-sized petals and deep pores with the large pore volume, thus had high surface area. After calcining $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ at 600°C in air for 6 hours, CeO_2 (Ceria) were produced with a flowerlike structure. The CeO_2 flowers had a spherical structure with a diameter of 2-8 micrometers, and the mesoporous structure inside of the microspheres had the walls of 20-30 nanometers. The shape, size, and distribution of the mesoporous could be controlled by changing the ingredient quantities. This new material can be used as a ceria-based catalyst for methane reforming to produce hydrogen for solid oxide fuel cells. This paper reports the effect of the ingredient quantities in the hydrothermal process on the formed CeO_2 flowers.

Keywords: catalyst, CeO_2 flower, ceria, hydrothermal method.

Classification number: 1.4



Hình 1. Mô hình hình thành bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ [4].

Các bông hoa CeO_2 sẽ được gắn các hạt xúc tác kích thước nanomet. Những bông hoa có gắn xúc tác nano này sau đó được dính trên những sợi Alumina-Silica để tạo thành giấy xúc tác ứng dụng trong phản ứng reforming khí metan để sản xuất khí hydro. Nhờ đặc tính vượt trội và diện

tích bề mặt lớn (do hình dạng bông hoa) của CeO_2 mà hiệu suất chuyển đổi metan sẽ được nâng cao.

Thực nghiệm

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: muối Cerium(III) nitrate hexahydrate $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_w=434,22$ g/mol, Sigma Aldrich), D-(+)-Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($M_w=180,16$ g/mol, Sigma Aldrich), acid acrylic 99% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ($M_w=72,06$ g/mol, $d=1,051$ g/ml, Sigma Aldrich), dung dịch Ammonia 25% NH_4OH (Merck).

Thiết bị sử dụng để chế tạo gồm: bình autoclave Teflon 150 ml kèm theo nồi hấp bằng thép dày, lò thủy nhiệt, lò nung.

Thiết bị phân tích, đánh giá được sử dụng gồm: kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Field Emission Scanning Electron Microscope - FE-SEM) SU8010 Hitachi, Nhật Bản dùng để quan sát hình dạng, kích thước hạt tạo thành, đồng thời kết hợp với phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy) để xác định hàm lượng tương đối các nguyên tố trong sản phẩm. Thiết bị phân tích nhiệt trọng (Thermogravimetric analysis - TGA) Thermoplus EVO2, Rigaku Co. Ltd., Nhật Bản dùng để phân tích sự thay đổi khối lượng mẫu khi nung ở nhiệt độ cao theo thời gian.

Quy trình chế tạo: CeO_2 có cấu trúc bông hoa được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt [4]. Đầu tiên, glucose được hòa tan trong nước khử ion (DI) bằng khuấy từ, tiếp theo acid acrylic và muối $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được thêm vào tạo thành một dung dịch đồng nhất trong suốt. Cuối cùng, dung dịch ammonia (25%) được thêm từ từ vào dung dịch, thu được một hỗn hợp gel màu nâu. Sau đó, hỗn hợp được khuấy ở 30°C trong 5 giờ, hỗn hợp gel sau khi khuấy được chuyển vào một autoclave và được duy trì ở 180°C trong 72 giờ. Sau 72 giờ autoclave được lấy ra và để nguội, thu được chất rắn màu nâu. Chất rắn được lọc, rửa lần lượt với nước khử ion (DI) và ethanol, cuối cùng đem sấy ở 80°C qua đêm để thu được $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc bông hoa. Sau đó bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được nung trong không khí ở 600°C trong 6 giờ, thu được CeO_2 có cấu trúc bông hoa. Bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ và CeO_2 được đánh giá đặc tính bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phân tích nhiệt trọng (TGA).

Lượng của các nguyên liệu được thay đổi (trình bày trong bảng 1) để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng các nguyên liệu đến cấu trúc của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

Bảng 1. Thành phần nguyên liệu để tổng hợp $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc bông hoa.

STT	Mẫu	Thành phần nguyên liệu			
		$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol)	Glucose (mol)	Acid acrylic (mol)	NH_4OH (ml)
1	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1	0,0075	0,0150	0,0225	4,4
2	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2	0,0075	0,0150	0,0225	5,5
3	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3	0,0075	0,0150	0,0225	6,6
4	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4	0,0075	0,0150	0,0225	7,7
5	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -5	0,0075	0,0075	0,0225	6,6
6	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -6	0,0075	0,0150	0,0150	6,6
7	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7	0,0075	0,0150	0,0300	6,6

Kết quả và thảo luận

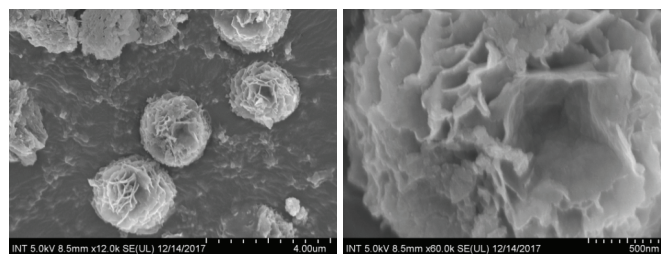
Ảnh hưởng của thành phần ammonia lên bông hoa CeO_2

Ammonia là một thành phần nguyên liệu quan trọng với hai chức năng chính: thứ nhất là tạo môi trường kiềm cho phản ứng phân hủy các copolyme ghép, tạo ra các phân tử hữu cơ kích thước lớn, và thứ hai là tiếp tục phản ứng với các phân tử hữu cơ trên, tạo ra các phân tử hữu cơ có chứa nitơ để kết hợp với các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ tạo thành những hybrid. Các hybrid này sau đó tự sắp xếp trong điều kiện thủy nhiệt với nhiệt độ và áp suất cao để hình thành những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

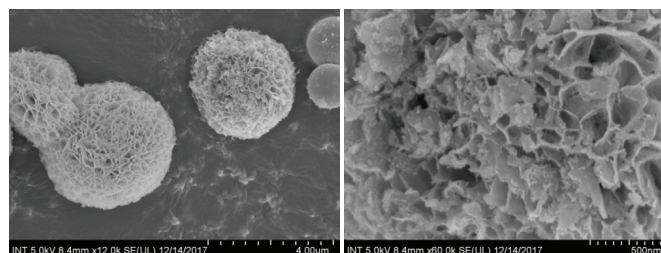
Hình 2, 3, 4, 5 là các ảnh FE-SEM của các vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3, $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4 với lượng ammonia được sử dụng tăng dần trong quá trình chế tạo (bảng 1). Hình ảnh cho thấy những bông hoa có dạng hình cầu được tạo thành từ những cánh hoa là $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ rất mỏng với độ dày khoảng 10-20 nm liên kết với nhau tạo thành một cấu trúc 3D với nhiều lỗ trống mở. Những bông hoa này có cấu trúc tương tự như bông hoa chế tạo bởi nhóm nghiên cứu của H. Li và cộng sự [4]. Sự thay đổi kích thước và cấu trúc của các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ khi thay đổi lượng ammonia được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Bảng so sánh các mẫu bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.

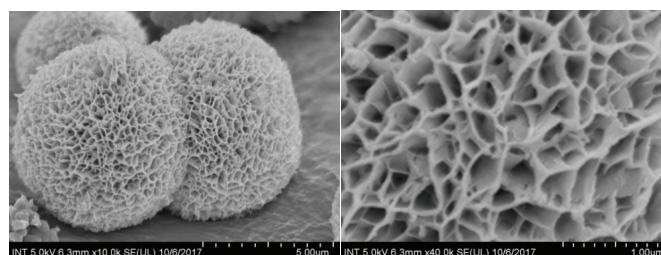
Mẫu	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3	$\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4
Đường kính bông hoa (μm)	2-3	3-4	5-6	5-8
Cánh hoa	Mỏng, số lượng ít.	Mỏng, số lượng nhiều hơn mẫu 1.	Mỏng, số lượng rất nhiều.	Dày, số lượng rất nhiều.
Cấu trúc	Bông hoa chưa hoàn chỉnh, lỗ rỗng lớn (200-600 nm), số lượng ít.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng nhỏ (100-200 nm), số lượng nhiều.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng ~ 200 nm, số lượng lớn.	Bông hoa hoàn chỉnh, lỗ rỗng ~ 100 nm, số lượng lớn.



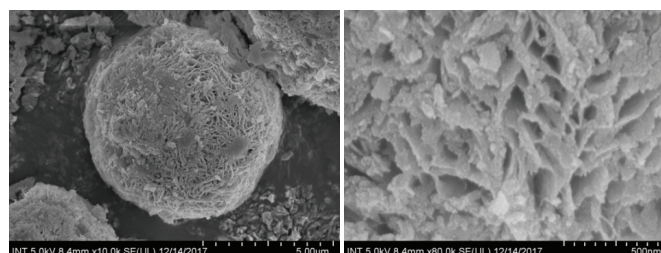
Hình 2. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -1.



Hình 3. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -2.



Hình 4. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3.

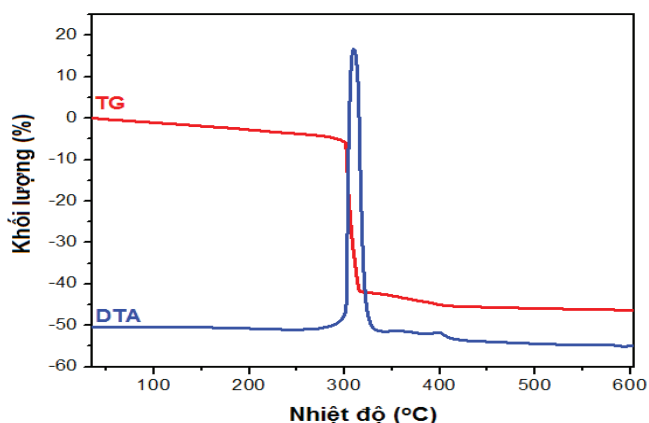


Hình 5. Ảnh FE-SEM của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -4.

Từ bảng 2 có thể thấy khi tăng lượng ammonia sử dụng thì đường kính bông hoa tăng lên, độ hoàn chỉnh của bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ cũng như số lượng cánh hoa, độ đặc khít... của bông hoa tăng. Trên cùng một bề mặt bông hoa tạo thành, khi số lượng các cánh hoa (cùng với mao quản) tăng lên sẽ làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu, từ đó làm tăng hoạt tính của vật liệu khi ứng dụng vào xúc tác cho pin nhiên liệu. Tuy nhiên, khi tăng lượng ammonia lên quá nhiều (7,7 ml), những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc rất chặt khít và một số lỗ trống mở bị bịt kín. Kích thước của các bông hoa cũng tăng lên với đường kính bông hoa khoảng từ 5-8 μm . Điều này có thể được giải thích là do khi tăng nồng độ ammonia dẫn tới tăng nồng độ của những phân tử hữu cơ có chứa nitơ cũng như lượng hybrid tăng, giúp hình thành

những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc hoàn chỉnh hơn. Nhưng khi lượng ammonia được sử dụng quá nhiều, dẫn đến nồng độ của các hybrid tạo thành giữa những phân tử hữu cơ chứa nitơ và các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ quá cao nên khi tự sắp xếp sẽ hình thành những bông hoa có cấu trúc quá chặt khít và có kích thước lớn. Để ứng dụng làm chất mang xúc tác, một cấu trúc quá chặt khít như thế sẽ không tốt do diện tích bề mặt có thể giảm, nhiều lỗ trống hở bị bịt kín và kích thước của các lỗ trống hở cũng nhỏ nên khó phân tán xúc tác lên chất mang, đồng thời làm giảm lượng xúc tác có thể được phân tán.

Bông hoa CeO_2 được chế tạo bằng cách nung tiền chất là bông hoa $\text{CeOH}(\text{CO})_3$ ở nhiệt độ thích hợp trong 6 giờ. Để tìm ra nhiệt độ nung tối ưu tạo thành CeO_2 , mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được phân tích TGA.

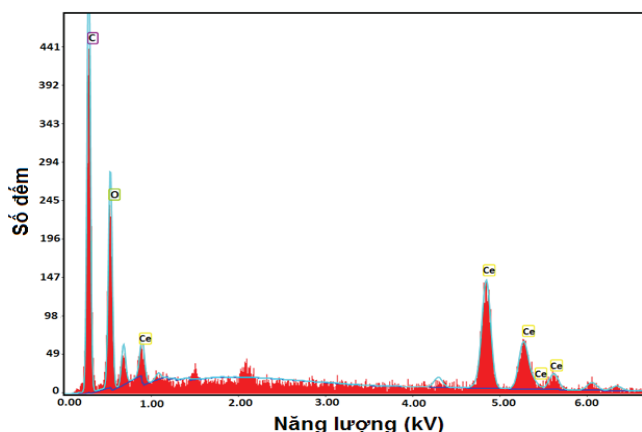


Hình 6. Kết quả TGA của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 nung trong không khí.

Hình 6 là giản đồ TGA-DTA của mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3 nung trong không khí. Đường TG cho thấy một sự giảm khối lượng khoảng 40% tại nhiệt độ khoảng 300°C. Đường DTA xuất hiện một đỉnh tỏa nhiệt lớn tại khoảng 300°C, tương ứng với sự mất khối lượng mẫu nêu trên. Phản ứng nhiệt phân $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ là một phản ứng thu nhiệt. Còn phản ứng cháy của các hợp chất hữu cơ trong không khí và phản ứng oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} là những phản ứng tỏa nhiệt. Như vậy kết quả chỉ ra rằng, khi nung mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ trong không khí, những phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ còn lại trong bông hoa và phản ứng oxy hóa Ce^{3+} thành Ce^{4+} xảy ra đồng thời với phản ứng nhiệt phân của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$, và sự mất khối lượng lớn tới khoảng 40% là do sự phân hủy của các hợp chất hữu cơ còn lại trong những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Ngoài ra, sau 600°C, khối lượng giảm không đáng kể nên chọn 600°C làm nhiệt độ nung của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ để đảm bảo các hợp chất hữu cơ đã phân hủy hết.

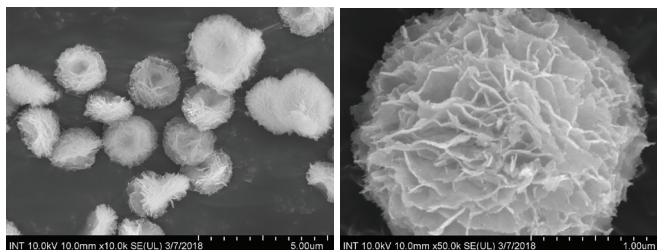
Hình 7 là kết quả EDX của mẫu CeO_2 -3. Phổ EDX chỉ xuất hiện các đỉnh của Ce và O. Ngoài ra còn có các đỉnh của cacbon từ băng keo cacbon dùng để gắn mẫu chụp FE-

SEM. Kết quả xác nhận CeO_2 chế tạo bằng phương pháp sử dụng không bị lẫn tạp chất.

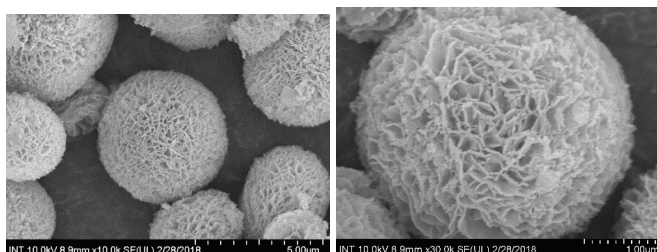


Hình 7. Kết quả EDX của mẫu CeO_2 -3.

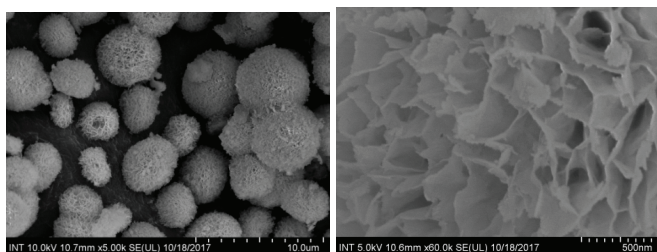
Các hình 8, 9, 10, 11 là ảnh FE-SEM của các mẫu CeO_2 -1, CeO_2 -2, CeO_2 -3, CeO_2 -4. Hình ảnh cho thấy các bông hoa CeO_2 có kích thước và cấu trúc 3D tương tự như những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ dùng để tạo ra chúng. Chúng tỏ việc nung mẫu trong không khí không làm thay đổi hoặc phá hủy cấu trúc bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$.



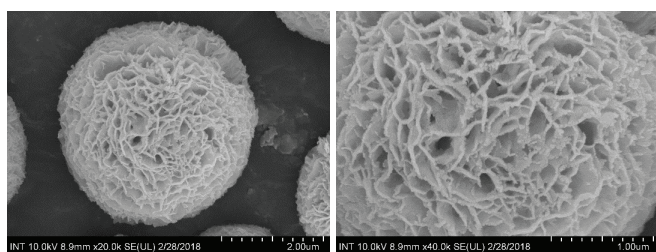
Hình 8. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -1.



Hình 9. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -2.



Hình 10. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -3.



Hình 11. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -4.

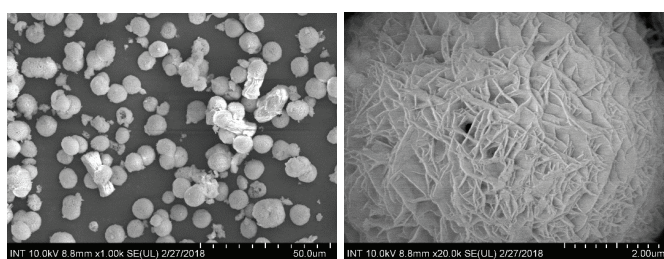
Kết quả thí nghiệm cho thấy, thành phần ammonia có ảnh hưởng lớn tới cấu trúc bông hoa của vật liệu Ce(OH)CO_3 cũng như CeO_2 thu được từ việc nung bông hoa Ce(OH)CO_3 . Từ các kết quả thu được ở trên có thể thấy, lượng ammonia sử dụng để thu được bông hoa Ce(OH)CO_3 hoàn chỉnh nhất là ở thể tích 6,6 ml (Ce(OH)CO_3 -3). Các bông hoa chế tạo có kích thước lớn hơn nhiều so với các báo cáo khác bằng phương pháp thủy nhiệt tạo ra cấu trúc lõi - vỏ, kích thước khoảng 500 nm [12] và cấu trúc hoa kích thước gần 200 nm được tạo từ những thanh nano (chiều dài gần 100 nm và đường kính 30 nm) được tạo thành từ những hạt nano CeO_2 (đường kính 10 nm) [13].

Ảnh hưởng của thành phần glucose đến cấu trúc bông hoa CeO_2

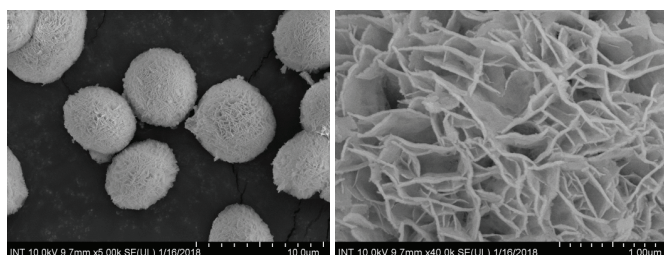
Glucose cũng là một thành phần nguyên liệu đóng vai trò quan trọng. Nó ảnh hưởng tới số lượng copolyme ghép tạo thành: ở điều kiện thủy nhiệt gồm nhiệt độ và áp suất cao, acid acrylic sẽ phản ứng polyme hóa với glucose để tạo thành các copolyme ghép. Như vậy, lượng nguyên liệu glucose sẽ quyết định lượng và cấu trúc của các copolyme ghép tạo ra, từ đó ảnh hưởng đến lượng, cấu trúc và kích cỡ của các phân tử hữu cơ chứa nitơ, dẫn đến ảnh hưởng tới cấu trúc của bông hoa Ce(OH)CO_3 tạo thành.

Hình 12 là ảnh FE-SEM của mẫu Ce(OH)CO_3 -5 với lượng glucose giảm so với mẫu Ce(OH)CO_3 -3, còn lượng của các nguyên liệu khác không thay đổi (bảng 1). Những bông hoa có cấu trúc kém hoàn hảo hơn so với ở mẫu Ce(OH)CO_3 -3 khi tồn tại những cấu trúc không phải dạng bông hoa và có các bông hoa bị kết tụ với nhau tạo thành các khối lớn. Hình 13 là ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -5 với những bông hoa CeO_2 có kích thước và cấu trúc tương tự như những bông hoa Ce(OH)CO_3 được dùng để tạo ra chúng.

Kết quả cho thấy thành phần glucose có ảnh hưởng lớn tới cấu trúc bông hoa Ce(OH)CO_3 cũng như CeO_2 , vì khi giảm lượng glucose sẽ dẫn đến giảm số lượng của các phân tử hữu cơ chứa nitơ cũng như thay đổi cấu trúc và kích thước của chúng, ảnh hưởng tới việc tạo hybrid với các hạt Ce(OH)CO_3 cũng như việc tự sắp xếp của các hybrid này để hình thành bông hoa Ce(OH)CO_3 . Như vậy, lượng glucose sử dụng để thu được bông hoa Ce(OH)CO_3 tốt hơn tương ứng với lượng sử dụng cho mẫu Ce(OH)CO_3 -3.



Hình 12. Ảnh FE-SEM của mẫu Ce(OH)CO_3 -5.



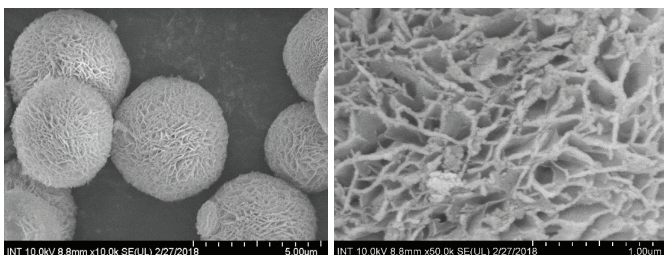
Hình 13. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -5.

Ảnh hưởng của thành phần acid acrylic đến cấu trúc bông hoa CeO_2

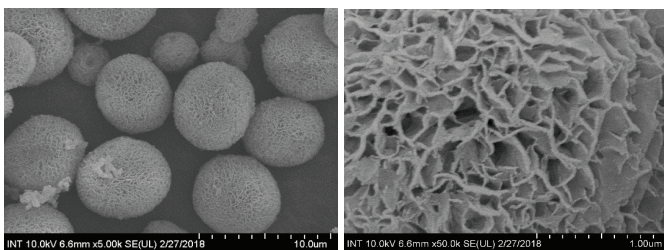
Giống như glucose, acid acrylic cũng có vai trò quan trọng, ảnh hưởng tới lượng và cấu trúc của các copolyme ghép tạo thành và từ đó ảnh hưởng tới lượng, cấu trúc và kích thước của các phân tử hữu cơ chứa nitơ nên quyết định đến cấu trúc của bông hoa Ce(OH)CO_3 tạo thành.

Hình 14, 15 là ảnh FE-SEM của mẫu Ce(OH)CO_3 -6 và Ce(OH)CO_3 -7 với lượng sử dụng acid acrylic lần lượt giảm và tăng so với Ce(OH)CO_3 -3 và lượng của các nguyên liệu khác không thay đổi (bảng 1).

Quan sát hình ảnh có thể thấy những bông hoa Ce(OH)CO_3 -6 và 7 có kích thước tương tự mẫu Ce(OH)CO_3 -3 nhưng mẫu Ce(OH)CO_3 -6 có cấu trúc chặt khít hơn và có



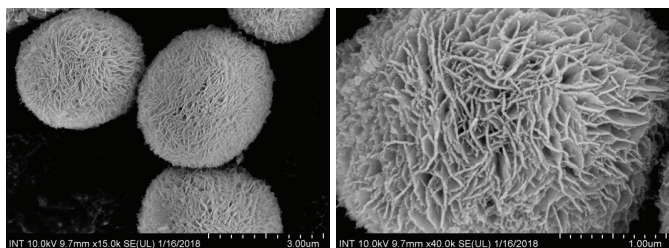
Hình 14. Ảnh FE-SEM của mẫu Ce(OH)CO_3 -6.



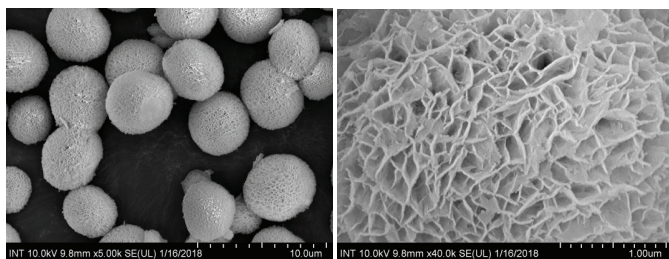
Hình 15. Ảnh FE-SEM của mẫu Ce(OH)CO_3 -7.

sự xuất hiện của $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ dạng hạt trên bề mặt các cánh hoa. Điều này là do khi giảm lượng acid acrylic, số lượng các phân tử hữu cơ chứa nitơ giảm, dẫn đến giảm nồng độ của các hybrid giữa các phân tử hữu cơ chứa nitơ và các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ khiến cho các hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ sắp xếp chặt khít với nhau. Còn vật liệu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7 cũng có kích thước bông hoa tương tự như ở mẫu $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -3, nhưng có cấu trúc tốt hơn và hoàn hảo hơn, với các bông hoa dạng cầu có kích thước đồng đều, lỗ rỗng nhiều, cánh hoa mở sâu,...

Hình 16, 17 là ảnh FE-SEM của các vật liệu CeO_2 -6, 7 thu được khi nung tiền chất là các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$. Những bông hoa CeO_2 này có kích thước và cấu trúc tương tự như những bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ được dùng để tạo ra chúng. So sánh những bông hoa này với CeO_2 -3 có thể thấy cũng giống như so sánh các bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ với nhau: bông hoa CeO_2 -6 không hoàn hảo bằng, còn bông hoa CeO_2 -7 hoàn hảo hơn hẳn bông hoa CeO_2 -3.



Hình 16. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -6.



Hình 17. Ảnh FE-SEM của mẫu CeO_2 -7.

Lượng acid acrylic sử dụng để thu được mẫu bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ -7 cho bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có cấu trúc hoàn hảo nhất.

Kết luận

CeO_2 có cấu trúc bông hoa đã được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Bông hoa CeO_2 có cấu trúc 3D có đường kính 2-8 μm với các cánh hoa dày 50-100 nm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các thành phần nguyên liệu dùng trong quá trình tổng hợp đến kích thước và cấu trúc của bông hoa CeO_2 chỉ ra rằng, kích cỡ, độ chặt khít và độ hoàn hảo cấu trúc của những bông hoa có thể thay đổi bằng cách thay đổi lượng các nguyên liệu như ammonia, acid acrylic và glucose dùng trong quá trình tổng hợp. Thay đổi các thành phần nguyên liệu làm ảnh hưởng đến cấu trúc, kích thước của những phân tử hữu cơ chứa nitơ, là những thành phần

quan trọng có thể tạo được hybrid với những hạt $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ có trong hỗn hợp phản ứng và tự sắp xếp để hình thành nên bông hoa $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$ là tiền chất để chế tạo vật liệu CeO_2 có cấu trúc bông hoa.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh để thực hiện nghiên cứu này thông qua đề tài trọng điểm mã số B2017-32-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Montini, Tiziano & Melchionna, Michele & Monai, Matteo & Fornasiero, Paolo (2016), "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -Based Materials", *Chemical Reviews*, **116**(10), pp.5987-6041.
- [2] J.A. Farmer and T. Campell (2010), "Ceria maintains smaller metal catalyst particles by strong metal-support bonding", *Science*, **329**, pp.933-936.
- [3] Alessandro Trovarelli (1996), "Catalytic Properties of Ceria and CeO_2 -Containing Materials", *Catalysis Reviews*, **Vol.38**, pp.439-520.
- [4] H. Li, G. Lu, Q. Dai, Y. Quang, Y. Guo (2010), "Hierarchical organization and catalytic activity of high-surface-area mesoporous ceria microspheres prepared via hydrothermal routes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **Vol.2**, pp.838-846.
- [5] O.K. Kim, J.R. Griffith (1975), "Highly branched acrylamide graft copolymer", *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, **13**, pp.151-160.
- [6] S. Mishra, A. Panda, B.C. Singh (1999), "Characterization of Poly(Vinyl Alcohol) Grafted with Acrylic Acid and Methylmethacrylate Using a Ce(IV) Glucose Redox System", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, pp.677-683.
- [7] A.V. Ellis, M.A. Wilson (2002), "Carbon Exchange in Hot Alkaline Degradation of Glucose", *J. Org. Chem.*, **67**, pp.8469-8474.
- [8] B.Y. Yang, R. Montgomery (1996), "Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants", *Carbohydr. Res.*, **280**, pp.27-45.
- [9] L.M. Robeson, J.A. Kuphal, M.S. Vratsanos (1996), "Novel ionomers based on blends of ethylene-acrylic acid copolymers with poly(vinyl amine)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, pp.1561-1569.
- [10] H. Colfen, S. Mann (2003), "Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, pp.2350-2365.
- [11] X.J. Zhang, T.Y. Ma, Z.Y. Yuan (2008), "Nanostructured Titania-Diphosphonate Hybrid Materials with a Porous Hierarchy", *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp.2721-2726.
- [12] Xie, Anran & Guo, Jinxin & Liu, Wei & Yang, Yanzhao (2014), "Template-Free Synthesis of Core-Shell CeO_2 Nanospheres", *RSC Advances*, **4**, pp.11357-11359.
- [13] Wei, Jingjing & Yang, Zhijie & Yang, Hongxiao & Sun, Tao & Yang, Yanzhao (2011), "A mild solution strategy for the synthesis of mesoporous CeO_2 nanoflowers derived from $\text{Ce}(\text{HCOO})_3$ ", *CrystEngComm.*, **13**, pp.4950-4955.

Nghiên cứu xác định sự bổ cấp từ nước sông Hồng cho tầng chứa nước Pleistocen khu vực phía nam Hà Nội

Phạm Hòa Bình^{1*}, Đoàn Văn Cảnh², Đặng Đức Nhận²

¹Sở Tài nguyên và Môi trường thành phố Hà Nội

²Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam

Ngày nhận bài 2/4/2018; ngày chuyển phản biện 5/4/2018; ngày nhận phản biện 11/5/2018; ngày chấp nhận đăng 4/6/2018

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả xác định tuổi của nước dưới đất tầng Pleistocen khu vực phía nam Hà Nội để làm sáng tỏ mối quan hệ thủy lực giữa nước mưa, nước sông Hồng và nước trong tầng Pleistocen trên khu vực nghiên cứu. Đồng thời, thời gian lưu trung bình (tuổi) của nước trong tầng Pleistocen trong một số lỗ khoan vùng rìa phía nam Hà Nội cũng được xác định bằng phương pháp cacbon-14 để tìm hiểu hướng dòng chảy của nước dưới đất tầng Pleistocen trong điều kiện khai thác hiện tại.

Kết quả về thành phần đồng vị của 3 loại nước là nước mưa, nước sông và nước dưới đất cho thấy, các giếng khoan ở khoảng cách đến 1 km dọc bờ sông Hồng nhận được hơn 90% nước sông bổ cấp và càng vào sâu trung tâm, phần đóng góp của nước sông càng giảm. Số liệu về tỷ số đồng vị bền và tuổi từ 20 nghìn đến hơn 45 nghìn năm của nước trong các lỗ khoan P44a, P25a, P28a, P61a cho thấy nước sông Hồng không có đóng góp vào trữ lượng nước trong các lỗ khoan trên mà nước trong tầng Pleistocen ở đây được lấy từ tầng chứa nước và bổ cấp từ xa, từ rìa phía tây của thành phố. Kết quả ước tính mức đóng góp của nước sông Hồng cho nước dưới đất tầng Pleistocen theo thành phần đồng vị là khá phù hợp với các kết quả tính bằng các phương pháp thực nghiệm khác.

Từ khóa: kỹ thuật đồng vị, sự bổ cấp từ nước sông Hồng cho tầng chứa nước Pleistocen.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Mối quan hệ giữa nước mặt (bao gồm nước sông, nước hồ) và nước dưới đất trong các tầng chứa nước là một trong những vấn đề quan trọng của chu trình thủy văn cần được nghiên cứu làm rõ để cung cấp cơ sở khoa học cho công tác bảo vệ, khai thác sử dụng hợp lý tài nguyên nước, đặc biệt là sử dụng, quản lý tổng hợp nước mặt - nước dưới đất [1, 2]. Một số phương pháp nghiên cứu xác định mối quan hệ thủy lực giữa nước mặt và nước dưới đất đã được áp dụng, bao gồm cả truyền thống và hiện đại. Phương pháp nghiên cứu theo: cấu trúc địa chất - địa chất thủy văn, số liệu hút nước thí nghiệm, quan trắc động thái nước dưới đất là các phương pháp truyền thống. Mô hình hóa dựa trên các thông số địa chất, địa chất thủy văn và kỹ thuật thủy văn đồng vị dựa trên thành phần đồng vị của nước cũng như định tuổi nước dưới đất bằng các phương pháp thích hợp được cho là các phương pháp hiện đại.

Kỹ thuật đồng vị xác định mối quan hệ thủy lực nước mặt - nước dưới đất dựa trên hiệu ứng phân tách đồng vị của nước do tác động của các yếu tố vật lý như bay hơi, ngưng

tụ hoặc hóa lý như trao đổi đồng vị giữa các pha (pha nước và pha rắn của các khoáng chất trong địa tầng) [3, 4].

Bài báo này là công trình thực nghiệm áp dụng kỹ thuật đồng vị để xác định mối quan hệ thủy lực giữa nước sông Hồng và nước dưới đất nhằm đánh giá mức đóng góp của nước sông cho nước tầng chứa nước Pleistocen tại diện tích phía nam sông Hồng, thành phố Hà Nội.

Nội dung nghiên cứu

Diện tích nghiên cứu là địa bàn phía nam thành phố Hà Nội và 12 giếng quan trắc phân bố trên ba tuyến vuông góc với sông Hồng (hình 1). Các lỗ khoan lựa chọn cho nghiên cứu đều thuộc mạng lưới quan trắc động thái nước dưới đất của thành phố Hà Nội và quốc gia. Các lỗ khoan được sử dụng trong nghiên cứu được lựa chọn theo ba tuyến hướng vuông góc với dòng chảy của sông Hồng và đều có chiều sâu nghiên cứu ở tầng Pleistocen dưới (qp₁). Tuyến I-I' gồm các lỗ khoan từ P44a qua Q63 đến P81a (hình 2a); tuyến II-II' gồm các lỗ khoan P25a qua P12a, P14, P34a đến P26a (hình 2b) và tuyến III-III' gồm các lỗ khoan từ P28a qua P61a, P2a, P1a, P86a (hình 2c).

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

Determination of the recharge of Red River water to the Pleistocene aquifer in the south of Hanoi

Hoa Binh Pham^{1*}, Van Canh Doan², Duc Nhan Dang²

¹*Ha Noi Environment and Natural Resources Department*

²*Viet Nam Association of Hydrogeology*

Received 2 April 2018; accepted 4 June 2018

Abstract:

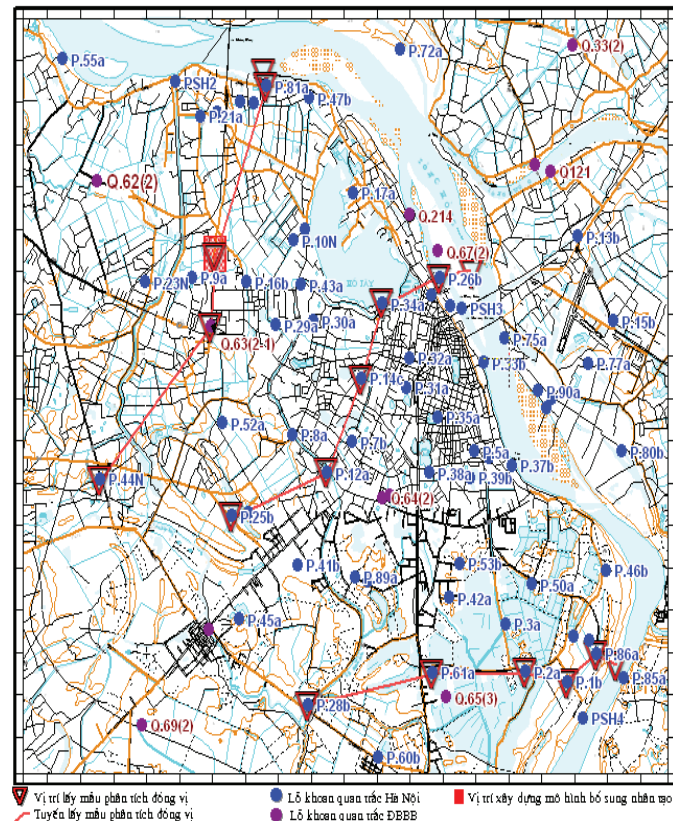
This article presents the results of determining the age of groundwater in the Pleistocene aquifer in the south of Hanoi to clarify the hydraulic relationship among rainwater, Red River water, and groundwater in the study area. At the same time, the average age of water in the Pleistocene aquifer in some boreholes in the south of Hanoi was also determined by the carbon-14 method to determine the flow direction of groundwater in the Pleistocene aquifer at current time.

The result of isotopic composition of three types of water, including rainwater, river water, and groundwater showed that the abstraction wells at distances up to 1 km along the Red River received more than 90% river water recharge. The contribution of river water decreased when going deeper to the center of the aquifer. Data on the stable isotope ratios and age from 20 thousand to over 45 thousand years of water in drill holes P44a, P25a, P28a, and P61a showed that the Red River water did not contribute to water reserves in the above holes. Water in the Pleistocene here is taken from the storage and recharge from distance, from the western edge of the city. The results of estimating the recharge of Red River water to the Pleistocene under the isotope composition were quite consistent with the results calculated using other experimental methods.

Keywords: isotope method, recharge of Red River water to the Pleistocene aquifer.

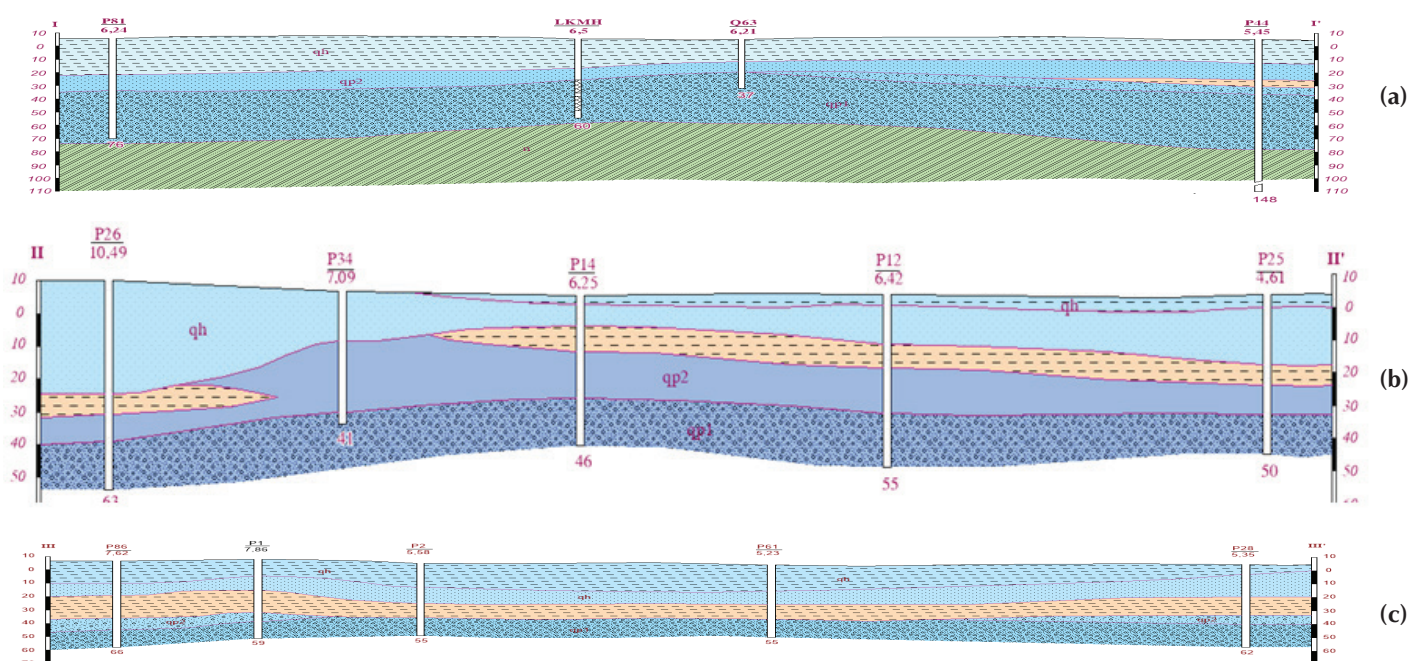
Classification number: 1.5

Lớp chứa nước lỗ hồng trầm tích Pleistocen trên (qp₂) có diện tích phân bố hầu khắp Đồng bằng sông Hồng. Thành phần thạch học chủ yếu là cát, cát pha, phần đáy có nơi lẫn sạn sỏi thuộc tướng lòng sông. Phần phía nam sông Hồng, tầng có chiều dày thay đổi từ nhỏ nhất 3 m đến lớn nhất 36,5 m, trung bình 12,02 m. Chiều sâu thế nằm mực nước thay đổi từ sát bề mặt đất đến khoảng 3-4 m, ở một số nơi do ảnh hưởng của việc khai thác nước mãnh liệt từ lớp cuội sỏi bên dưới nên mực nước của lớp trên có độ sâu sâu hơn 5,14 m. Tỷ lưu lượng đạt được ở các lỗ khoan hút nước thay đổi từ 0,08 đến 5,35 l/m/s.



Hình 1. Sơ đồ vị trí 12 giếng khoan quan trắc trên khu vực phía nam thành phố Hà Nội đã được sử dụng để lấy mẫu nước phân tích thành phần đồng vị của nước trong tầng Pleistocen dưới.

Lớp chứa nước Pleistocen dưới (qp₁) bắt đầu từ Phú Nhi - Sơn Tây và mở rộng về hướng nam, đông nam bao trùm Đồng bằng sông Hồng. Ở phần rìa phía tây và tây bắc tiếp giáp với các trầm tích từ Mezozoi đến Proterozoi. Thành phần thạch học của lớp qp₁ bao gồm có cát sạn sỏi thuộc phần dưới của trầm tích Pleistocen trên, cuội sỏi sạn cát hoặc cát lẫn dăm sạn. Trên mặt cát thẳng đứng (hình 2a, b, c), lớp qp₁ nằm dưới lớp cách nước Pleistocen giữa - trên hoặc nằm trực tiếp dưới lớp chứa nước Pleistocen trên (qp₂), có nơi nằm dưới tầng chứa nước qh và ở ven rìa có khi nằm ngay dưới lớp cách nước trên cùng hoặc lộ trên mặt đất. Đa phần lớp chứa nước qp₁ phủ lên các trầm tích có



Hình 2. Sơ đồ mặt cắt địa chất thủy văn theo ba tuyến lấy mẫu vuông góc với sông Hồng: tuyến I-I' từ P44a qua Q63 đến P81a (a), tuyến II-II' từ P25a qua P12a, P14, P34a đến P26a (b); tuyến III-III' từ P28a qua P61a, P1a, P2a, P86a (c).

tuổi Neogen. Dựa vào đặc tính các tầng phủ bên trên, tầng chứa nước qp có thể chia làm 2 dải phân bố có đặc trưng khác nhau: dải thứ nhất là dải trung tâm chạy dọc theo sông Hồng kéo từ Sơn Tây đến Nam Dư. Do cấu trúc địa chất và ảnh hưởng uốn khúc của dòng chảy sông Hồng nên đặc tính thủy lực ở hai bên bờ đối diện luôn khác nhau. Nếu ở bờ bên này vắng mặt lớp cách nước thì ở bờ bên đối diện sẽ tồn tại lớp cách nước và ngược lại, ví dụ như cặp đối xứng Q54-Q621 (Chèm); cặp P33-Q49 (Chương Dương). Còn dải phân bố khác hầu như không có các trầm tích cách nước phủ trên bề mặt tạo thành hệ thống thủy lực duy nhất trong một tầng chứa nước qp có môi trường hai lớp. Dải này chạy dọc sông Đáy từ lỗ khoan đập Đáy đến lỗ khoan T16. Lớp chứa nước qp₁ theo dải này có chiều dày thay đổi trong phạm vi khá rộng nhưng có xu hướng tăng dần từ tây bắc xuống đông nam và từ hai rìa đồng bằng vào trung tâm thành phố. Ở phía nam sông Hồng, chiều dày lớp qp₁ thay đổi từ 1,6 m (Q60) đến 46 m (Q54), trung bình bề dày lớp qp₁ là 18,4 m (hình 2a).

Phương pháp lấy mẫu, phân tích thành phần đồng vị và định tuổi nước dưới đất

Bảng 1 trình bày danh sách 12 vị trí lỗ khoan quan trắc đặt trong tầng qp₁ thuộc mạng lưới quan trắc nước dưới đất của thành phố Hà Nội đã được sử dụng để lấy mẫu nước nghiên cứu thành phần đồng vị. Ngoài các mẫu nước dưới đất, 3 mẫu nước sông Hồng được lấy tương ứng cho tuyến thứ nhất là mẫu SH81a, tuyến thứ hai là SH26a và tuyến thứ ba là SH86a.

Bảng 1. Loại mẫu và tọa độ các vị trí lấy mẫu cùng với số liệu độ sâu mực nước (so với mặt đất) trong giếng và các chỉ tiêu quan trắc của nghiên cứu.

TT	Ký hiệu lỗ khoan	Tọa độ	Độ sâu mực nước, m	Chỉ tiêu quan trắc			
				$\delta^2H, \%$	$\delta^{18}O, \%$	Tuổi	
1	P44a	-	-	-16,15	x	x	xx
2	BN1	21°02'40 N	105°47'11 E	-27,30	x	x	x
3	P81a	21°05'02 N	105°48'17 E	-10,90	x	x	x
4	SH81a	nt	nt	-	x	x	
5	P25a	20°59'37 N	105°47'47 E	-23,55	x	x	xx
6	P12a	21°00'00 N	105°49'10 E	-22,40	x	x	x
7	P34a	21°02'13 N	105°50'14 E	-17,50	x	x	x
8	P26a	21°02'30 N	105°50'14 E	-14,30	x	x	x
9	SH26a	nt	nt	-	x	x	
10	P28a	20°57'03 N	105°48'51 E	-18,55	x	x	xx
11	P61a	20°57'27 N	105°51'00 E	-25,00	x	x	xx
12	P1a	20°57'23 N	105°53'22 E	-15,40	x	x	x
13	P2a	20°57'27 N	105°52'36 E	-14,20	x	x	x
14	P86a	20°57'40 N	105°53'51 E	-11,85	x	x	x
15	SH86a	nt	nt	-	x	x	

Những mẫu đánh dấu xx được định tuổi bằng phương pháp cacbon 14, những mẫu chỉ đánh dấu x là chỉ để xác định hoạt độ triti và sau đó so sánh với mẫu nước mưa hoặc nước sông Hồng cùng thời kỳ trên khu vực để biết nước trẻ (cận đại: modern) hay già.

Nước trong giếng khoan được bơm rửa sạch loại bỏ hết nước đọng trong giếng cho đến khi nhiệt độ của nước bơm ra không đổi trước khi lấy mẫu. Nước được bơm hút bằng bơm chìm và thiết bị đo nhiệt độ là đầu đo pH-sensor lắp cùng với máy TOA (Nhật Bản). Mẫu nước được lấy vào lọ HDPE dung tích 50 ml có hai nắp để tránh hiện tượng trao đổi đồng vị deuteri và oxy-18 trong mẫu và trong âm không khí. Để xác định hoạt độ triti, mẫu nước được lấy vào chai HDPE dung tích 1 lít và có nắp kín tránh trao đổi đồng vị với âm không khí.

Trong nghiên cứu này có sử dụng bộ số liệu về đường nước khí tượng và đường nước sông Hồng đoạn chảy qua thành phố Hà Nội [5]. Đường nước khí tượng khu vực Hà Nội có dạng:

$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 8,04 \delta^{18}\text{O} + 12,96 \quad (1)$$

và đường nước sông Hồng có dạng:

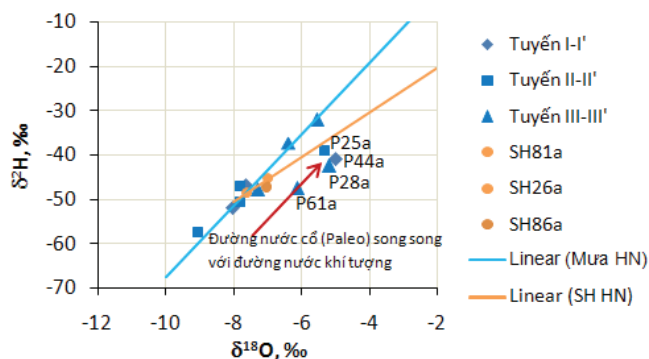
$$\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 5,06 \delta^{18}\text{O} - 10,15 \quad (2)$$

Kết quả và thảo luận

Quan hệ thủy lực giữa nước sông, nước mưa và nước dưới đất lớp chứa nước Pleistocen dưới (qp₁)

Bảng 2 trình bày kết quả xác định thành phần đồng vị bền và hoạt độ phóng xạ triti trong các mẫu nước nghiên cứu cùng với tuổi của bốn mẫu nước lấy từ các lỗ khoan: P44a, P25a, P28a và P61a tính bằng phương pháp cacbon-14.

Trên cơ sở các số liệu của bảng 2, sự phụ thuộc giữa thành phần đồng vị deuteri và oxy-18 đã được xây dựng (hình 3) cùng với đường nước khí tượng và đường nước sông Hồng khu vực Hà Nội.



Hình 3. Thành phần đồng vị bền của các mẫu nước nghiên cứu cùng với đường nước khí tượng và nước sông Hồng khu vực Hà Nội phản ánh mức độ quan hệ thủy lực giữa nước mưa và nước sông với nước dưới đất tầng qp₁ khu vực phía nam Hà Nội.

Từ hình 3 nhận thấy, nước trong 4 lỗ khoan P44a, P25a, P26a và P61a có thành phần đồng vị bền rất khác biệt so với nước trong các lỗ khoan khác trên diện tích nghiên cứu. Thành phần đồng vị bền trong nước lấy từ 4 lỗ khoan nêu trên phân bố trên một đường song song với đường nước khí tượng (đường mũi tên đỏ, hình 3), tức là mức dư deuteri thấp hơn so với mức dư deuteri trong điều kiện khí tượng thông thường. Mức dư deuteri (d) được định nghĩa theo Mook (2001) [4], Clark và Fritz (1999) [6] là:

$$d = \delta^2\text{H}_{\text{mẫu}} - 8 \delta^{18}\text{O}_{\text{mẫu}} \quad (3)$$

Trong trường hợp này giá trị mức dư deuteri trung bình của cả 4 mẫu nước trong P44a, P225a, P26a và P61a là 0.66, khác xa giá trị 10 trong điều kiện mưa có cân bằng đồng vị

Bảng 2. Thành phần đồng vị bền, hoạt độ triti và tuổi của các mẫu nước dưới đất tầng qp₁ diện tích phía nam thành phố Hà Nội.

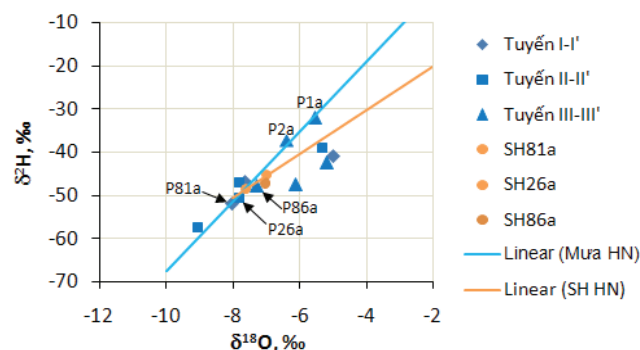
TT	Ký hiệu lỗ khoan	$\delta^2\text{H}$, ‰	$\pm 1 \sigma$	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\pm 1 \sigma$	^3H , TU	$\pm 1 \sigma$	$\delta^{13}\text{C}$	^{14}C , pMC	Tuổi, năm
1	P44a	-40,81	0,18	-4,97	0,24	-	-	-15,77	0,161	>45.000
2	BN1	-46,98	0,11	-7,63	0,11	2,32	0,25			
3	P81a	-51,77	0,07	-8,02	0,14	2,48	0,16			
4	SH81a	-45,33	0,25	-6,96	0,14	2,03	0,18			
5	P25a	-39,03	0,21	-5,30	0,09	-	-	-11,17	0,161	>45.000
6	P12a	-47,12	0,11	-7,79	0,19	2,35	0,23			
7	P34a	-57,43	0,07	-9,01	0,18	2,42	0,26			
8	P26a	-47,68	0,10	-7,12	0,05	2,58	0,17			
9	SH26a	-48,83	0,19	-7,59	0,19	2,25	0,32			
10	P28a	-42,33	0,07	-5,19	0,12	-	-	-9,35	5,307	20.560
11	P61a	-47,55	0,17	-6,09	0,06	-	-	-11,29	3,459	25.460
12	P1a	-32,11	0,39	-5,53	0,11	1,47	0,31			
13	P2a	-37,19	0,29	-6,39	0,13	2,01	0,27			
14	P86a	-47,83	0,15	-7,28	0,11	1,83	0,17			
15	SH86a	-47,27	0,18	-7,01	0,11	1,97	0,14			

giữa pha hơi nước và pha lỏng nước mưa. Dấu hiệu của mối tương quan giữa các thành phần đồng vị bền của nước dưới đất song song với đường nước mưa địa phương và có mức dư deutri thấp hơn mức mưa cân bằng đồng vị là do có quá trình bốc hơi bổ sung trong các tầng chứa nước khi nước đã vận động trong khoảng thời gian dài, tức là tuổi của nước già. Nước có tuổi già trong trường hợp này được gọi là nước cổ nhưng khái niệm nước cổ trong trường hợp này là khác hơn so với khái niệm nước cổ chôn vùi theo định nghĩa của Edmunds (2001) [7] là nước chôn vùi từ kỷ băng hà muộn hoặc trước đó. Do vậy, nước trong các lỗ khoan nằm sâu về phía trung tâm thành phố không có bổ cấp từ sông Hồng hoặc bổ cấp trực tiếp từ nước mưa khu vực qua thẩm xuyên vì tuổi của chúng khá cao (theo cacbon-14 thì nước đều già hơn 20 nghìn năm, thậm chí hơn 45 nghìn năm như nước trong lỗ khoan P44a và P25a, bảng 2) và trong nước không còn tồn tại triti do chu kỳ bán rã của ^3H là ngắn, chỉ có 12,3 năm.

Dựa trên các số liệu về nồng độ ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH và HCO_3^- trong các mẫu nước lấy từ các lỗ khoan P44a, P25a, P28a và P61a (từ nguồn số liệu quan trắc động thái nước dưới đất do Sở Tài nguyên và Môi trường Hà Nội thực hiện) đã tính được chỉ số bão hòa (SI: Saturation Index) của calcite (SI_{cc}) và dolomite (SI_{dol}) trong nước tại các lỗ khoan nêu trên. Kết quả cho thấy, SI_{cc} là 1,35; 0,93; 1,16 và 1,25, trong khi đó SI_{dol} là 0,71; 0,55; 0,68 và 0,72 trong nước lấy từ các lỗ khoan tương ứng P44a, P25a, P28a và P61a. Điều này chứng tỏ cả hai khoáng vật calcite và dolomite đều đã quá bão hòa trong nước từ các lỗ khoan nghiên cứu, khẳng định đúng là nước đã có tuổi già*.

Ngược lại so với 4 mẫu nước lấy từ trung tâm thành phố, 3 mẫu nước lấy từ 3 lỗ khoan sát bờ sông Hồng là P81a, P26a và P86a có thành phần đồng vị tương đồng với thành phần đồng vị của nước sông Hồng (hình 4), tức là nước trong tầng qp_1 tại các lỗ khoan này hầu như 100% là nước sông. Điều này cũng có thể được giải thích là bơm hút khai thác nước của các nhà máy nước Cáo Đình, Yên Phụ và Nam Dư đã kéo nước sông Hồng tràn ngập vào các giếng khoan P81a (gần Cáo Đình), P26a (gần Yên Phụ) và P86a (gần Nam Dư). Hoạt độ phóng xạ của triti trong nước cũng ngang bằng hoạt độ triti trong nước sông Hồng (bảng 2) đã khẳng định nước trong các lỗ khoan P81a, P26a và P86a hút từ tầng qp_1 là nước sông Hồng.

*Cách tính chỉ số bão hòa (SI) không trình bày cụ thể ở đây. Bạn đọc quan tâm đến cách tính SI của calcite và dolomite trên cơ sở số liệu về nồng độ các ion Ca, Mg, pH và bicacbonat xin mời tiếp xúc với các tác giả.



Hình 4. Quan hệ thủy lực giữa nước sông với nước tầng qp_1 tại các lỗ khoan P81a, P26a, P86a sát bờ sông Hồng và mối quan hệ giữa nước mưa và nước tầng qp_1 trong P1a và P2a.

Khác với nước trong 3 lỗ khoan P81a, P26a và P86a, nước trong tầng qp_1 tại lỗ khoan P1a và P2a lại có thành phần đồng vị tương đồng với thành phần đồng vị của nước mưa. Hai lỗ khoan P1a và P2a nằm ven hồ điều hòa Yên Sở, và có lẽ nước mưa tích tụ trong hồ đã bổ cấp cho nước tầng sâu bằng thẩm xuyên qua đáy hồ. Điều này cũng có thể hiểu được vì các lỗ khoan P1a, P2a nằm gần vị trí nhà máy nước Nam Dư và vì vậy do khai thác nước của nhà máy mà nước tầng qp_1 không những được dồn từ phía sông vào mà cả nước mặt thẩm xuyên qua đáy hồ.

Hướng dòng chảy và miền bổ cấp tiềm năng của nước dưới đất tầng qp_1 khu vực phía nam Hà Nội

Quan trắc mực nước trong các lỗ khoan cho thấy, mực nước trong lỗ khoan P44a, P25a, P28a và P12a nằm ở độ sâu tương ứng là -16,15 m, -23,55 m, -18,55 m và -22,4 m. Như vậy có thể thấy nước từ các lỗ khoan P44a, P28a và P12a chảy về lỗ khoan P25a. Có lẽ mức khai thác nước của nhà máy nước Hạ Đình trước đây đã làm hình thành phễu hạ thấp mực nước và do vậy nước từ các khu vực xung quanh dồn về Hạ Đình. Hiện nay nhà máy nước Hạ Đình đã giảm công suất khai thác, do vậy có thể mực nước trong các giếng quan trắc xung quang khu vực này đang được dần hồi phục. Các nghiên cứu chi tiết cho thấy, rìa phía tây, ở độ cao khoảng 200 m cũng là miền bổ cấp cho nước dưới đất khu vực phía nam thành phố Hà Nội.

Theo tuyến III-III', mực nước trong lớp qp_1 ở các lỗ khoan P61a, P1a, P2a, P86a tương ứng là -25 m, -15,4 m, -14,2 m và -11,85 m. Có thể thấy nước sông Hồng chảy vào tầng chứa nước Pleistocen từ P86a sang P2a, sang P1a và vào P61a. Tuy nhiên, thành phần đồng vị bền của nước trong P1a và P2a phản ánh bản chất của nước ở đây là nước mưa thẩm xuyên qua đáy hồ Yên Sở như đã trình bày ở trên. Nước trong P1a và P2a là nước cận đại vì nồng độ hoạt độ triti trong nước lấy từ các lỗ khoan này ngang bằng hoạt độ triti trong nước mưa khu vực Hà Nội, trong khoảng 2-3 TU

[5], trong khi đó nước trong P61a là nước cổ. Từ các kết quả quan trắc thu nhận được cho phép kết luận là khai thác nước từ nhà máy nước Nam Dư đã cuốn nước sông Hồng tràn vào tầng qp_1 tại vị trí P86a nhưng không thể đi sâu vào phía trung tâm. Mặt khác, khai thác nước từ nhà máy nước Pháp Vân đã kéo nước hồ Yên Sở thấm xuyên xuống tầng chứa nước và cũng kéo nước từ hướng tây qua P28a đến P61a và do vậy tuổi của nước trong P28a (20.560 năm, bảng 2) trẻ hơn nước trong P61a (25.460 năm, bảng 2).

Các kết quả nghiên cứu về vai trò của sông Hồng đối với tài nguyên nước dưới đất khu vực thành phố Hà Nội của các nhà địa chất thủy văn khác cho thấy: theo Nguyễn Văn Dân và Tống Ngọc Thanh (2000) [8], đối với nhà máy nước Cáo Đình có 8 lỗ khoan phân bố dọc bờ sông Hồng có thể khai thác được từ 6.000 m³/ngày đêm đến 8.000 m³/ngày đêm, thậm chí lên đến 20.000 m³/ngày đêm nếu khoảng cách từ các lỗ khoan đến mép nước sông tương ứng là 400 m, 200 m và sát mép nước sông. Lưu lượng khai thác nêu trên là tương ứng với tỷ lệ nước do sông Hồng cung cấp là 68, 80 và 90% khi giếng khai thác đặt cách mép nước sông tương ứng là 400 m, 200 m và sát mép nước. Tuy nhiên đó là vào thời điểm năm 2000, đến nay đã gần 20 năm nhà máy nước Cáo Đình đi vào hoạt động, mực nước trong các giếng khai thác đã hạ thấp đáng kể, do đó mức xâm nhập nước từ sông Hồng vào các giếng khai thác đã tăng hơn nhiều và có lẽ hiện nay tầng chứa nước ở khoảng cách 200 m cách mép nước đã là 100% nước sông.

Kết luận

Bằng kỹ thuật đồng vị khi đo đồng vị bền, đo hoạt độ phóng xạ của triti và cacbon-14 trong DIC (Dissolved Inorganic Carbon - Các hợp chất cacbon vô cơ tan trong nước: CO₂, HCO₃⁻ và CO₃²⁻) trong 12 mẫu nước dưới đất lấy từ lớp chứa nước qp_1 và 3 mẫu nước sông Hồng, các tác giả của công trình đã nhận thấy nước trong các lỗ khoan nằm cách xa bờ sông, gần trung tâm thành phố không có quan hệ thủy lực với nước sông Hồng. Nước ở đây có tuổi già, thậm chí già hơn 45.000 năm là giới hạn đo của phép định tuổi bằng cacbon-14. Ngược lại, nước ở các lỗ khoan gần rìa sông (P81a, P26a, P86a) hầu như 100% là nước sông, là nước cận đại với hoạt độ triti trong nước ngang bằng mức hoạt độ của nước mưa khu vực Hà Nội và nước sông Hồng.

Nước dưới đất trong lớp qp_1 khu vực phía nam Hà Nội ngoài nguồn bổ cấp từ nước mưa còn được bổ cấp từ rìa phía tây của thành phố.

Kết quả về thành phần đồng vị của 3 loại nước là nước mưa, nước sông và nước dưới đất cho thấy, các giếng khoan ở khoảng cách đến 1 km dọc bờ sông Hồng nhận được hơn 90% nước sông bổ cấp và càng vào sâu trung tâm phần đóng góp của nước sông càng giảm. Số liệu về tỷ số đồng vị bền và tuổi từ 20 nghìn đến hơn 45 nghìn năm của nước trong các lỗ khoan P44a, P25a, P28a, P61a cho thấy nước sông Hồng không có đóng góp vào trữ lượng nước trong các lỗ khoan trên mà nước trong tầng Pleistocen ở đây được lấy từ tầng chứa nước và bổ cấp từ xa, từ rìa phía tây của thành phố. Kết quả ước tính mức đóng góp của nước sông Hồng cho nước dưới đất tầng Pleistocen theo thành phần đồng vị là khá phù hợp với các kết quả tính bằng các phương pháp thực nghiệm khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B.R. Scanlon, D.G. Levitt, et al. (2005), "Ecological controls on water-cycle response to climate variability in deserts", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102**(17), pp.6033-6038.
- [2] N. Schmadel (2009), *Quantifying surface water and groundwater interaction in high-gradient mountain stream for solute transport*, PhD Thesis, Utah State University, 174p.
- [3] International Atomic Energy Agency (1983), *Guidebook on nuclear techniques in Hydrology (1983 edition)*, Vienna, 440p.
- [4] W.G. Mook (2001), *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and Applications*, V.2. IAEA-UNESCO, Vienna.
- [5] Dang Duc Nhan, Dinh Thi Bich Lieu, Vo Thi Anh (2013), *Isotopic composition of the precipitation and water from the Red River collected cosecutively for 2001 till 2011*, www.iaea.ih.
- [6] I. Clark, P. Fritz (1999), *Environmental isotopes in hydrology*, Lewis Publisher, Boca raton-NY, 328p.
- [7] W.M. Edmunds (2001), "Paleowater in European coastal aquifers -the goals and main conclusions of the PALAEAUX project", *Geology Society Special Publication*, **189**, pp.1-16.
- [8] Nguyễn Văn Dân, Tống Ngọc Thanh (2000), "Về khả năng xây dựng các công trình khai thác nước thấm lọc ven sông Hồng - cung cấp cho thành phố Hà Nội", *Tạp chí Địa chất*, **260**(A), tr.43-49.

Khảo sát một số đặc tính sinh học của chủng xạ khuẩn biển có khả năng kháng vi khuẩn gây bệnh

Trần Thị Trinh¹, Trần Thị Huế², Chu Đức Hà³,
Phạm Phương Thu⁴, Nguyễn Văn Giang^{1*}

¹Khoa Công nghệ sinh học, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

²Viện Thổ nhưỡng Nông hóa, Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam

³Viện Di truyền Nông nghiệp, Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam

⁴Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

Ngày nhận bài 8/5/2018; ngày chuyển phản biện 11/5/2018; ngày nhận phản biện 18/6/2018; ngày chấp nhận đăng 22/6/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu được tiến hành với mục tiêu phân lập và chọn chủng xạ khuẩn biển có khả năng đối kháng với một số vi khuẩn gây bệnh. Từ các mẫu nước biển và trầm tích biển tại Hải Phòng, Thanh Hóa, Nghệ An, 35 mẫu xạ khuẩn biển đã được phân lập thành công. 16 chủng xạ khuẩn biển đã được xác định có hoạt tính kháng khuẩn *Staphylococcus aureus* ATCC 12222, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Bacillus cereus* ATCC 25923. Trong đó, chủng TH7 có khả năng ức chế mạnh nhất. Khuẩn lạc của TH7 tròn, khô, có các hạt nhỏ ở tâm, xù xì, màu xám trắng, khuẩn ty cơ chất màu nâu, trong khi khuẩn ty khí sinh dạng thẳng, phân nhánh, không phân đốt, có xoắn tròn và xoắn móc câu ở đầu. Chủng TH7 biểu hiện hoạt tính enzyme cellulase, amylase và protease, đồng hóa tốt nhiều nguồn C khác nhau và chịu nồng độ muối tới 7%, sinh trưởng tốt tại pH 5-9. Đây được xem là nguồn giống có tiềm năng trong nghiên cứu sản xuất các chất kháng khuẩn và các enzyme ngoại bào.

Từ khóa: enzyme, hoạt tính kháng khuẩn, khả năng chịu muối, xạ khuẩn biển.

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

Hiện nay ở Việt Nam cũng như trên thế giới, tỷ lệ người mắc bệnh truyền nhiễm do tác nhân vi sinh vật gây ra hay các bệnh nguy hiểm ngày càng gia tăng [1]. Sử dụng các chất kháng sinh không hợp lý được khuyến cáo có thể làm nảy sinh hiện tượng kháng kháng sinh, dẫn đến việc điều trị bằng thuốc kháng sinh không mang lại hiệu quả như mong muốn. Vì vậy, nghiên cứu tìm kiếm thuốc kháng sinh mới, đặc biệt là các được chất có nguồn gốc từ vi sinh vật luôn thu hút sự quan tâm hiện nay. Trong đó, các loài thuộc chi *Streptomyces* spp được biết đến như những đối tượng có khả năng sinh tổng hợp chất kháng sinh có hoạt phổ kháng khuẩn rộng [2].

Gần đây, phân tích chất kháng sinh mới từ xạ khuẩn có nguồn gốc từ đất ngày càng trở nên hiếm và khó khăn. Phân lập *Streptomyces* spp từ nước biển và các lớp trầm tích biển được quan tâm nhiều hơn cả, bởi lẽ đại dương bao phủ khoảng 70% diện tích trái đất và chứa một tiềm năng đa dạng sinh học rất phong phú [3, 4]. Đặc biệt, rất nhiều hợp chất trao đổi thứ cấp có hoạt tính sinh học quý, như polyketide, macrolide, indole, aminoglycoside và terpene đã được ghi nhận từ các chủng xạ khuẩn này [5]. Tại Việt

Nam, ứng dụng vi sinh vật trong những năm gần đây tập trung vào việc sử dụng các chế phẩm vi sinh trong nông nghiệp, cải thiện môi trường và y tế. Tuy nhiên, những ghi nhận về vai trò của xạ khuẩn còn rất ít. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát một số đặc tính sinh học của chủng xạ khuẩn biển mới phân lập có khả năng kháng vi khuẩn gây bệnh.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Mẫu nước biển và trầm tích biển được thu thập tại khu vực bờ biển Thanh Hóa, Nghệ An, Hải Phòng.

Ba chủng vi sinh vật kiểm định: *Staphylococcus aureus* ATCC 12222 gây bệnh tụ cầu, *Escherichia coli* ATCC 25922 gây bệnh tiêu chảy và *Bacillus cereus* ATCC 25923 gây ngộ độc thực phẩm được cung cấp từ Bộ môn Công nghệ vi sinh, Khoa Công nghệ sinh học, Học viện Nông nghiệp Việt Nam.

Phương pháp nghiên cứu

Các chủng xạ khuẩn biển được phân lập theo phương pháp của Lê Thị Hiền [4], Mohseni và cs [6]. Mẫu nước biển pha loãng với nước cất đến 10^{-6} được cấy trải trên đĩa

*Tác giả liên hệ: Email: nvgiang@vnua.edu.vn

Characterisation of marine-derived *Streptomyces* spp against pathogenic bacteria

Thi Trinh Tran¹, Thi Hue Tran², Duc Ha Chu³,
Phuong Thu Pham⁴, Van Giang Nguyen^{1*}

¹Faculty of Biotechnology, Vietnam National University of Agriculture

²Soils and Fertilizers Research Institute, Vietnam Academy of Agricultural Sciences

³Agricultural Genetics Institute, Vietnam Academy of Agricultural Sciences

⁴Hanoi Pedagogical University 2

Received 8 May 2018; accepted 22 June 2018

Abstract:

The aim of this study was to isolate and evaluate marine *Streptomyces* strains with an antibacterial activity against some pathogenic bacteria. From marine water and sediment samples collected from Hai Phong, Thanh Hoa, and Nghe An provinces, 35 *Streptomyces* strains were successfully isolated. Sixteen strains showed the antagonistic ability against *Staphylococcus aureus* ATCC 12222, *Escherichia coli* ATCC 25922, and *Bacillus cereus* ATCC 25923. Among them, 'TH7' strain had the highest antagonistic level. Morphological observation indicated that the colony of 'TH7' strain is round, dried, grey-white color with small particles in the center; substrate mycelia are brown; and aerial mycelia are linear, branched, but non-segmented with a cicullar hook at the top of mycelium. This strain has the ability to produce extracellular enzymes as cellulase, amylase and protease, the salt tolerance up to 7%, and the good growth on the medium with different C resources and pH 5-9. In brief, this *Streptomyces* strain has the potential to produce not only extracellular enzymes but also antibacterial substances.

Keywords: antibacterial activity, enzyme, marine *Streptomyces*, salt tolerance.

Classification number: 1.6

petri chứa môi trường Starch Casein Agar (SCA) có bổ sung 25 µg/ml nystatin và 10 µg/ml nalidixic acid. Khuẩn lạc được quan sát sau 4-7 ngày nuôi cấy ở 30°C.

Hình thái khuẩn lạc, hình dạng tế bào và các đặc tính cơ bản của chủng xạ khuẩn được quan sát dựa theo hướng dẫn của Tresner và cs (1963) [7]. Phân loại xạ khuẩn theo hệ thống phân loại vi sinh vật Bergey trên các môi trường International Streptomyces Project (ISP) [8]. Hoạt tính đối kháng của chủng xạ khuẩn nghiên cứu được tiến hành theo phương pháp của Dhanasekaran và cs (2012) [9]. Hoạt tính sinh enzyme ngoại bào được xác định theo Lekshmi và cs (2014) [10].

Khả năng đồng hóa nguồn C được xác định trên môi trường ISP-9 có bổ sung 1% *D*-glucose, *L*-arabinose, *D*-xylose, sorbitol, mannitol, dextrose, galactose, ribose, lactose, fructose và maltose. Khả năng chịu muối và pH được khảo sát trên môi trường ISP có bổ sung lần lượt NaCl từ 1 đến 15%, pH 1-13 dựa theo nghiên cứu của Lê Thị Hiền và cs (2014) [4].

Hoạt tính đối kháng vi khuẩn gây bệnh của các chủng xạ khuẩn biển được thực hiện theo phương pháp khuếch tán đĩa thạch được mô tả trong nghiên cứu của Dhanasekaran và cs (2012) [9]. Xạ khuẩn được nuôi cấy trong môi trường Gause ISP lỏng, lắc 200 vòng/phút ở 30°C. Dịch trong được thu tách từ sinh khối sau 7 ngày nuôi cấy bằng cách ly tâm với 10⁴ vòng/phút. Khả năng đối kháng được xác định định tính thông qua vòng sáng xuất hiện quanh giếng thạch (mm).

Kết quả và thảo luận

Kết quả phân lập xạ khuẩn tại vùng biển ở Việt Nam

Các mẫu nước biển và trầm tích biển thu thập tại Thanh Hóa, Hải Phòng và Nghệ An đã pha loãng được sử dụng để cấy trải trên đĩa thạch chứa môi trường SCA. Sau 4-7 ngày nuôi cấy, dựa vào đặc điểm hình thái khuẩn lạc, 35 chủng xạ khuẩn biển đã được phân lập thành công. Trong đó, 18 chủng xạ khuẩn được phân lập từ mẫu tại vùng biển Thanh Hóa, 10 chủng được tìm thấy từ mẫu tại Hải Phòng, trong khi 7 chủng đã được phát hiện từ mẫu tại Nghệ An (bảng 1). Tên của 35 chủng xạ khuẩn được ký hiệu đại diện cho từng vùng thu thập, TH1÷TH18 (Thanh Hóa), HP1÷HP10 (Hải Phòng) và NA1÷NA7 (Nghệ An). Các chủng xạ khuẩn tiếp tục được cấy truyền trên môi trường SCA để phân tích những thí nghiệm tiếp theo.

Căn cứ màu sắc khuẩn ty khí sinh, 35 chủng xạ khuẩn được chia thành 4 nhóm chính với số lượng và tỷ lệ khác nhau (bảng 1). Cụ thể, 14 chủng xạ khuẩn có khuẩn lạc màu trắng, chiếm tỷ lệ 40%. Nhóm xạ khuẩn màu xám và nâu lần lượt chiếm tỷ lệ 28,5% (10 chủng) và 22,9% (8 chủng). 3 chủng xạ khuẩn có khuẩn lạc màu vàng đã được quan

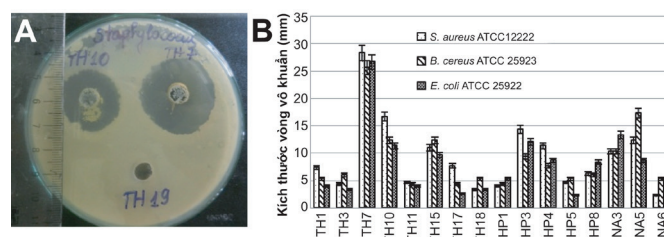
Bảng 1. Đặc điểm hình thái khuẩn lạc của 35 chủng xạ khuẩn biển.

TT	Ký hiệu	Hình thái khuẩn lạc	Mặt sau khuẩn lạc	Sắc tố
1	TH1	Màu nâu, bề mặt xù xì	Màu nâu vàng	-
2	TH2	Màu trắng, viền màu vàng	Màu vàng	-
3	TH3	Màu trắng, bề mặt dạng vôi	Màu vàng	Vàng
4	TH4	Màu trắng, bề mặt trơn	Màu xám	-
5	TH5	Màu trắng, bề mặt xù xì	Màu trắng	-
6	TH6	Màu nâu, bề mặt có hạt	Màu nâu, viền trắng	-
7	TH7	Màu xám trắng, xù xì	Màu nâu	Nâu
8	TH8	Màu trắng, bề mặt dạng nhung	Màu trắng	-
9	TH9	Màu nâu đen, tâm xạ khuẩn nhỏ cao	Màu nâu	Nâu
10	TH10	Màu trắng, bề mặt xù xì	Màu vàng	-
11	TH11	Màu nâu đen, tâm xạ khuẩn hơi lõm	Màu nâu	Nâu
12	TH12	Màu trắng, bề mặt nhẵn	Màu trắng	-
13	TH13	Màu vàng, bề mặt xù xì	Màu vàng nhạt	-
14	TH14	Màu trắng, viền phóng xạ	Màu trắng	-
15	TH15	Màu nâu, viền trắng	Màu nâu	-
16	TH16	Màu nâu nhạt, bề mặt xù xì, viền vàng	Màu vàng	-
17	TH17	Màu nâu vàng	Màu nâu	-
18	TH18	Màu xám, bề mặt xù xì	Màu nâu	-
19	HP1	Màu xám nâu, bề mặt xù xì	Màu xám	-
20	HP2	Màu xám, viền trắng	Màu xám	-
21	HP3	Màu trắng, bề mặt trơn, tâm lõm	Màu trắng	-
22	HP4	Màu xám đen, bề mặt dạng vôi	Màu xám	-
23	HP5	Màu nâu, viền xám	Màu nâu	Nâu
24	HP6	Màu vàng, viền nâu	Màu vàng nhạt	-
25	HP7	Màu trắng, bề mặt xù xì	Màu trắng	-
26	HP8	Màu xám, tâm nâu	Màu xám	-
27	HP9	Màu trắng, viền phóng xạ, tâm nhỏ cao	Màu hơi vàng	-
28	HP10	Màu trắng, bề mặt nhung, tâm nhỏ cao	Màu trắng	-
29	NA1	Màu xám đen, viền trắng	Màu nâu	Vàng
30	NA2	Màu trắng, tâm xạ khuẩn lõm	Màu xám	-
31	NA3	Màu trắng, dạng vôi, viền phóng xạ	Màu nâu	Nâu
32	NA4	Màu xám, viền trắng	Màu xám	-
33	NA5	Màu xám, bề mặt trơn nhẵn	Màu nâu đỏ	Nâu đỏ
34	NA6	Màu xám, có các hạt nhỏ trên bề mặt	Màu xám trắng	-
35	NA7	Màu vàng nhạt, viền trắng	Màu trắng	-

sát, chiếm tỷ lệ 8,6%. Trước đó, Attimarad và cs (2012) đã phân lập thành công 17 chủng xạ khuẩn, hầu hết là nhóm có khuẩn lạc màu trắng và màu nâu, tại các khu vực vùng ven biển Gokharna và Muradeshwara (Ấn Độ) [11]. Nguyễn Văn Hiếu và cs (2013) cũng đã phân lập được chủng *Streptomyces* tại vùng biển Hạ Long, Quảng Ninh với màu sắc khuẩn ty khí sinh tương tự như trong nghiên cứu này [12]. Những kết quả đã cho thấy các chủng xạ khuẩn phân bố ở vùng biển rất đa dạng, điều này được giải thích do sự biến thiên liên tục về điều kiện môi trường trong nước biển và các lớp trầm tích biển.

Kết quả sàng lọc chủng xạ khuẩn biển có khả năng kháng vi khuẩn gây bệnh

35 chủng xạ khuẩn biển đã được đánh giá khả năng đối kháng với 3 chủng vi khuẩn gây bệnh thường gặp ở động vật, *S. aureus* ATCC 12222, *E. coli* ATCC 25922, *B. cereus* ATCC 25923 bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch (hình 1). Dựa vào kích thước vòng vô khuẩn cho thấy, 16 chủng xạ khuẩn, gồm 8 chủng tại Thanh Hóa, 5 chủng tại Hải Phòng và 3 chủng tại Nghệ An có hoạt tính kháng khuẩn với các mức độ khác nhau (hình 1B). Đáng chú ý, chủng TH7, với khuẩn lạc khí sinh màu xám trắng đã thể hiện khả năng đối kháng mạnh nhất (hình 1A). Do đó, chủng TH7 được lựa chọn để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

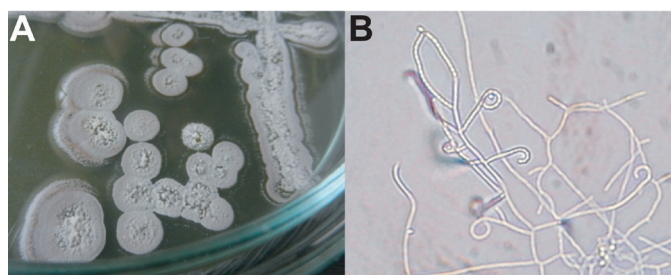


Hình 1. Hoạt tính kháng khuẩn của 16 chủng xạ khuẩn biển. (A) Khả năng đối kháng của chủng xạ khuẩn TH7 và TH10 với *S. aureus* ATCC 12222; (B) Khả năng kháng khuẩn của 16 chủng xạ khuẩn biển thể hiện bằng kích thước vòng vô khuẩn (mm).

Phạm Thu Trang và cs (2014) đã báo cáo về hoạt tính kháng khuẩn của chủng *S. albogriseolus* VD111 với 6 vi sinh vật gây bệnh điển hình. Trong đó, kích thước vòng vô khuẩn của *S. albogriseolus* VD111 với các vi sinh vật gây bệnh này dao động từ $16,8 \pm 0,1$ đến $19,5 \pm 0,1$ (mm) [13]. Trước đó, chủng xạ khuẩn HLD3.16 phân lập tại Quảng Ninh cũng cho kết quả kháng mạnh 4 chủng vi sinh vật gây bệnh, bao gồm *B. subtilis* ATCC 6633, *E. coli* ATCC 15224, *Sarcina lutea* M5 và *Aspergillus niger* 114 với đường kính vòng vô khuẩn đạt $10,2 \div 17,5$ (mm) [12]. Chủng TH7 phân lập được trong nghiên cứu này có hoạt tính kháng khuẩn rất mạnh, đường kính vòng vô khuẩn đều lớn hơn 25 mm. Đây được xem là một nguồn giống xạ khuẩn biển rất có ý nghĩa hướng tới sản xuất thuốc trong tương lai.

Kết quả phân tích đặc điểm sinh học của chủng xạ khuẩn TH7

Phân tích hình thái cho thấy, chủng TH7 có khuẩn lạc tròn, khô, có các hạt nhỏ ở tâm, xù xì, màu xám trắng (hình 2A). Khuẩn ty cơ chất có màu nâu, khuẩn ty khí sinh dạng thẳng, phân nhánh, không phân đốt, có xoắn tròn và xoắn móc câu ở đầu (hình 2B). Chủng TH7 khi nuôi cấy trên các môi trường Gause I và ISP7, khuẩn ty khí sinh và khuẩn ty cơ chất đều có màu trắng xám sau 21 ngày, trong khi đó trên môi trường Gause II, ISP1 và ISP5 khuẩn ty khí sinh và khuẩn ty cơ chất của chủng TH7 đều có màu vàng sau 7, 14 và 21 ngày nuôi cấy. Trên môi trường ISP2, ISP3 và ISP4 sau 7, 14 và 21 ngày nuôi cấy, chủng TH7 đều có khuẩn lạc màu xám trắng và khuẩn ty cơ chất màu nâu hoặc đen (bảng 2).

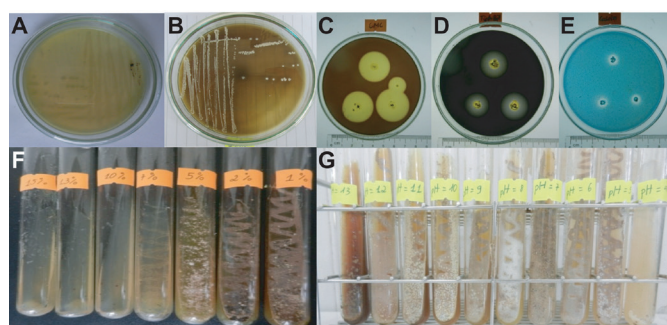


Hình 2. Hình thái khuẩn lạc và hệ sợi khí sinh của chủng TH7. (A) Hình thái khuẩn lạc; (B) Hệ sợi khí sinh.

Bảng 2. Đặc điểm nuôi cấy của chủng TH7 trên các môi trường Gause và ISP.

Môi trường	Sau 7 ngày		Sau 14 ngày		Sau 21 ngày	
	Màu KTKS	Màu KTCC	Màu KTKS	Màu KTCC	Màu KTKS	Màu KTCC
Gause I	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám
Gause II	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng
ISP1	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng
ISP2	Xám trắng	Nâu	Xám trắng	Nâu	Xám trắng	Nâu
ISP3	Xám trắng	Nâu	Xám trắng	Nâu	Xám trắng	Nâu
ISP4	Xám trắng	Đen	Xám	Đen	Xám	Đen
ISP5	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng	Vàng
ISP6	Vàng	Vàng	Xám trắng	Nâu	Xám trắng	Nâu
ISP7	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám	Trắng xám

Chú thích: KTKS: Khuẩn ty khí sinh; KTCC: Khuẩn ty cơ chất.



Hình 3. Khảo sát một số đặc tính của chủng xạ khuẩn TH7.

Bên cạnh đó, nuôi cấy chủng TH7 trên môi trường ISP-6 đã ghi nhận hiện tượng chuyển màu môi trường từ vàng nhạt sang nâu đậm (hình 3A, 3B), chứng tỏ chủng TH7 có khả năng tổng hợp sắc tố melanin và giải phóng ra môi trường xung quanh. Đây được xem là một đặc tính quý của chủng TH7 do melanin được biết đến như một hợp chất có tính chống oxy hóa cao và có thể giúp tế bào chống lại ảnh hưởng tia cực tím [14]. Mặt khác, kiểm tra sự có mặt của enzyme cellulase, protease và amylase đã cho thấy chủng TH7 đều tổng hợp được cả 3 loại enzyme trên, rõ rệt nhất là hoạt tính của cellulase (hình 3C, 3D, 3E).

Khảo sát khả năng sinh trưởng của chủng TH7 trên môi trường ISP-9 bổ sung nguồn C khác nhau cho thấy, chủng TH7 có khả năng đồng hóa được đường maltose, galactose, mannitol, cellobiose, nhưng không thể hấp thụ được *L*-arabinose và sorbitol. So sánh với một số nghiên cứu trước đây cho thấy, các chủng xạ khuẩn phân lập ở vùng biển Việt Nam đều có khả năng phân giải hầu hết các loại đường khác nhau. Cụ thể, chủng *S. albogriseolus* VD111 đều phân giải được các loại đường phổ thông, không đồng hóa được raffinose [13].

Chủng TH7 được phân lập từ khu vực biển nên khả năng chịu muối và pH được xem là một đặc tính quan trọng trong nghiên cứu này. Để đánh giá mức độ chịu mặn, chủng TH7 được nuôi cấy trên môi trường ISP-2 ở dải nồng độ NaCl 1÷15% và pH 1÷13. Sau 7 ngày nuôi cấy, chủng TH7 có khả năng chịu mặn với nồng độ NaCl lên đến 7% (hình 3F), thuộc nhóm chịu mặn trung bình. Lê Thị Hiền và cs (2014) [4] đã tuyển chọn được chủng xạ khuẩn chịu muối tới 7%. Điều này có thể được giải thích do khu vực thu thập mẫu nước và trầm tích thuộc vùng nước nông, độ mặn không cao. Chủng TH7 có khả năng sinh trưởng tốt ở phổ pH rộng, từ 5 đến 9 (hình 3G).

Kết luận

16 chủng trong 35 chủng xạ khuẩn phân lập từ mẫu nước biển và trầm tích biển thu tại Nghệ An, Hải Phòng và Thanh Hóa có khả năng ức chế sinh trưởng của 3 loại vi khuẩn gây bệnh: *S. aureus* ATCC 12222, *E. coli* ATCC 25922, *B.*

cereus ATCC 25923. Trong đó, chủng xạ khuẩn TH7 có khả năng ức chế mạnh nhất, đường kính vòng vô khuẩn lớn hơn 25 mm. Chủng TH7 có khuẩn lạc tròn, khô, có các hạt nhỏ ở tâm, xù xì, màu xám trắng, khuẩn ty cơ chất có màu nâu, khuẩn ty khí sinh dạng thẳng, phân nhánh, không phân đốt, có xoắn tròn và xoắn móc câu ở đầu, sử dụng tốt các nguồn đường: maltose, galactose, mannitol, cellobiose và không có khả năng đồng hóa *L-arabinose* và sorbitol, sinh sắc tố melanin, sinh enzyme cellulose, amylase và protease, có thể sinh trưởng tại pH từ 5 đến 9 và nồng độ muối tới 7% và có tiềm năng sử dụng trong phòng bệnh do vi khuẩn gây ra.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Beardsley, et al. (2015), "Estimating the burden of fungal disease in Vietnam", *Mycoses*, **58**(5), pp.101-106.
- [2] R.E. De Lima Procopio, et al. (2012), "Antibiotics produced by *Streptomyces*", *Braz. J. Infect. Dis.*, **16**(5), pp.466-471.
- [3] D.S. Dalisay, et al. (2013), "Marine sediment-derived *Streptomyces* bacteria from British Columbia, Canada are a promising microbiota resource for the discovery of antimicrobial natural products", *PLOS ONE*, **8**(10), pp.e77078.
- [4] Lê Thị Hiền, Đinh Văn Lợi, Vũ Thị Vân, Nguyễn Văn Giang (2014), "Phân lập và tuyển chọn các chủng xạ khuẩn (*Streptomyces* spp) đối kháng nấm bệnh cây", *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, **12**(5), tr.656-664.
- [5] J.W. Blunt, et al. (2012), "Marine natural products", *Nat. Prod. Rep.*, **29**(2), pp.144-222.
- [6] M. Mohseni, et al. (2013), "Screening of antibacterial producing actinomycetes from sediments of the caspian sea", *Int. J. Mol. Cell. Med.*, **2**(2), pp.64-71.
- [7] H.D. Tresner, E.J. Backus (1963), "System of color wheels for *Streptomyces* taxonomy", *Appl. Microbiol.*, **11**(4), pp.335-338.
- [8] D.H. Bergey, et al. (2012), *Bergey's manual of systematic bacteriology*, Springer.
- [9] D. Dhanasekaran, et al. (2012), "Applications of actinobacterial fungicides in agriculture and medicine", *Fungicides Plant Animal Dis.*, pp.1-27.
- [10] M. Lekshmi, et al. (2014), "Isolation and screening of actinomycetes from marine samples for enzyme production", *Inter. J. Sci. Engineer. Res.*, **5**(12), pp.199-204.
- [11] S.L. Attimarad, et al. (2012), "Screening, isolation and purification of antibacterial agents from marine actinomycetes", *Int. Cur. Pharm. J.*, **1**(12), pp.394-402.
- [12] Nguyễn Văn Hiếu, Nguyễn Phương Nhuệ, Vũ Thị Hạnh Nguyên, Phan Thị Hồng Thảo, Phạm Thanh Huyền, Phí Quyết Tiến, Lê Gia Hy (2013), "Nghiên cứu chủng xạ khuẩn HLD 3.16 có hoạt tính kháng khuẩn phân lập từ vùng ven bờ biển Việt Nam", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **51**(1), tr.29-41.
- [13] Phạm Thu Trang, Lê Gia Hy, Phí Quyết Tiến, Hồ Tuyên, Nguyễn Văn Giang, Nguyễn Phương Nhuệ (2014), "Đặc điểm sinh học của chủng xạ khuẩn biển VD111 sinh chất kháng khuẩn", *Tạp chí Khoa học và Phát triển*, **12**(8), tr.1258-1265.
- [14] D.J. Newman, G.M. Cragg (2016), "Natural products as sources of new drugs from 1981 to 2014", *J. Nat. Prod.*, **79**(3), pp.629-661.

Thành phần loài và phân bố của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen

Lê Văn Thọ^{1*}, Phan Doãn Đăng¹, Trần Ngọc Diễm My², Đặng Văn Sơn¹, Nguyễn Văn Tú¹, Lương Đức Thiện¹

¹Viện Sinh học nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 1/6/2018; ngày chuyển phản biện 5/6/2018; ngày nhận phản biện 2/7/2018; ngày chấp nhận đăng 10/7/2018

Tóm tắt:

Các loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ đã được sử dụng phổ biến trong nghiên cứu, đánh giá sức khỏe sinh thái, quan trắc chất lượng nước ở các hệ sinh thái và các thủy vực của Việt Nam. Trong nghiên cứu này, động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ được thu tại 10 điểm thuộc 5 sinh cảnh ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, tỉnh Long An vào tháng 6 và tháng 9/2015. Kết quả đã ghi nhận được 43 loài thuộc 4 lớp, 2 ngành, bao gồm ngành chân khớp ghi nhận được 30 loài và ngành thân mềm ghi nhận được 13 loài. Trong số các nhóm loài, nhóm các dạng ấu trùng côn trùng có số loài cao nhất và nhóm các loài giáp xác có số loài thấp nhất. Tại các sinh cảnh nghiên cứu, sinh cảnh ngập nước quanh năm là vùng lõi của Khu bảo tồn có số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ cao nhất. Ngược lại, tại khu vực sinh cảnh ruộng lúa có số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng sinh học thấp nhất. Số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ không có sự khác biệt giữa hai đợt khảo sát, nhưng có sự khác biệt theo sinh cảnh.

Từ khóa: đất ngập nước, động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ, Láng Sen, phân bố, thành phần loài.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ là động vật không có xương sống có thể nhìn thấy bằng mắt thường và sống tại các vùng nước nông ở bờ sông, hồ, kênh rạch. Chúng rất phong phú về số lượng cá thể, đa dạng về thành phần loài và thích ứng tốt trong nhiều điều kiện môi trường khác nhau [1]. Các loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ đã được sử dụng trong nghiên cứu đánh giá sức khỏe sinh thái, quan trắc chất lượng nước ở các hệ sinh thái và thủy vực thuộc lưu vực sông Mê Công [2], sông Sài Gòn [3], hồ Bình Hưng Hoà, TP Hồ Chí Minh [4]. Bên cạnh đó, chúng cũng được nghiên cứu trong khảo sát đa dạng sinh học và đánh giá chất lượng nước ở khu vực bảo tồn rừng tràm Trà Sư, tỉnh An Giang [5].

Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen thuộc vùng Đồng Tháp Mười, tỉnh Long An, được công nhận là khu Ramsar thứ 7 của Việt Nam và thứ 2.227 của thế giới. Với diện tích 5.030 ha, hình thái địa mạo đa dạng, đây là vùng sinh thái tiêu biểu cho kiểu đầm lầy ngập nước với 6 kiểu hệ sinh thái khác nhau [6], bao gồm: hệ sinh rừng tràm, đồng cỏ ngập nước theo mùa, khu vực ngập nước thường xuyên, hệ sinh thái đồng ruộng, hệ sinh thái dân cư và hệ sinh thái kênh rạch [7]. Hiện nay, đa dạng sinh học của các vùng đất ngập nước ở Đồng bằng sông Cửu Long nói chung và Láng Sen

nói riêng chịu nhiều áp lực do sự thay đổi dòng chảy của nước, hoạt động nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, ô nhiễm nguồn nước và sự biến đổi khí hậu [7]. Nghiên cứu này là dẫn liệu bước đầu về thành phần loài và phân bố của các loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen.

Phương pháp nghiên cứu

Thời gian và địa điểm

Mẫu động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ được thu tại 10 điểm thuộc 5 sinh cảnh vào tháng 6 và tháng 9/2015 tại Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, huyện Tân Hưng, tỉnh Long An. Các sinh cảnh (các điểm thu mẫu thuộc sinh cảnh) bao gồm: Rừng tràm (LS1, LS4, LS5); Đồng cỏ ngập nước theo mùa (LS2, LS8); Ruộng lúa (LS3); Khu vực ngập nước quanh năm (vùng lõi bảo tồn) (LS6) và Kênh nước (LS7, LS9, LS10). Vị trí các điểm thu mẫu được thể hiện trong hình 1.

Phương pháp thu mẫu

Mẫu động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ được thu theo phương pháp của Ủy hội sông Mê Công năm 2010 [1]. Tại mỗi vị trí, các mẫu được thu ở một bờ của kênh. Mẫu được thu bằng vợt hình chữ D, kích thước miệng vợt: 30x20 cm và kích thước mắt lưới 475 µm. Mỗi mẫu tiến hành 10

*Tác giả liên hệ: Email: tho1010@gmail.com

Species composition and distribution of littoral macroinvertebrates in Lang Sen Wetland Reserve

Van Tho Le^{1*}, Doan Dang Phan¹, Ngoc Diem My Tran²,
Van Son Dang¹, Van Tu Nguyen¹, Duc Thien Luong¹

¹Institute of Tropical Biology, VAST

²University of Science, VNU-HCM

Received 1 June 2018; accepted 10 July 2018

Abstract:

The littoral macroinvertebrates have been commonly used in monitoring, assessing water quality and ecological health in ecosystems and water bodies in Vietnam. This study surveyed and analysed samples of littoral macroinvertebrates at 10 sites belonging five habitats in Lang Sen Wetland Reserve, Long An province in June and September, 2015. Results recorded 43 species belonging to 4 classes, 2 phyla, including phylum arthropoda (30 species) and phylum mollusca (13 species). In the surveyed area, the number of species of aquatic insects was the highest, and that of the crustacea was the lowest. In the studied habitats, number of species, density, and diversity index (H') of littoral macroinvertebrates were the highest in permanent wetland (conservation areas), but the lowest in rice fields. This study also showed that number of species, density, and diversity index (H') of littoral macroinvertebrates were not significantly different between the two surveys, but were different among habitats.

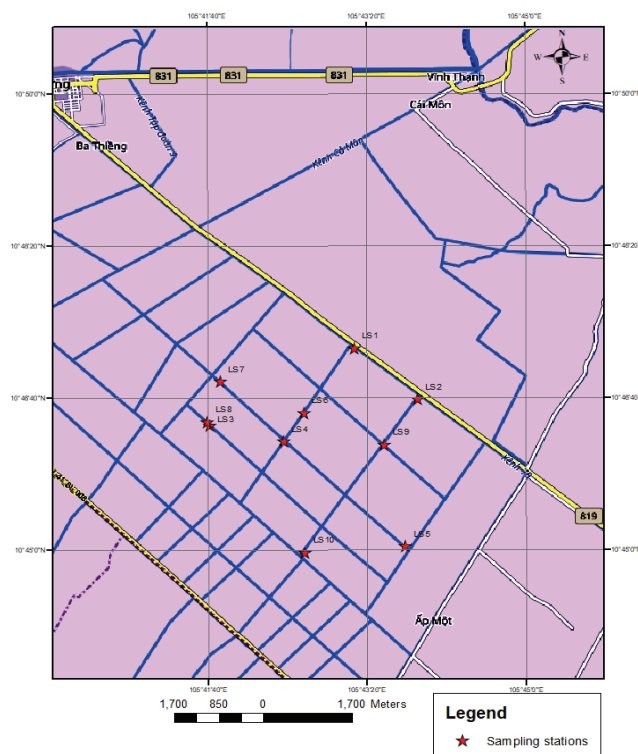
Keywords: distribution, Lang Sen, littoral macroinvertebrates, species composition, wetland.

Classification number: 1.6

lần quét dọc bờ kênh khoảng 20 m. Mẫu sau khi thu được cho vào khay nhựa màu trắng, sau đó cho vào lọ nhựa thể tích 500 ml chứa cồn 70%. Các lọ mẫu được ghi nhãn vị trí lấy mẫu, ký hiệu mẫu, số mẫu, ngày thu mẫu. Mẫu sau đó được đưa về phòng thí nghiệm của Viện Sinh học nhiệt đới để nhặt mẫu và định danh.

Phương pháp phân tích mẫu

Ở phòng thí nghiệm, các mẫu động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ được nhặt và phân tích dưới kính lúp



Hình 1. Bản đồ thu mẫu động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Láng Sen.

Olympus SZ-ST (Olympus, Tokyo, Nhật Bản). Các mẫu được phân loại, định danh tới giống hoặc loài. Mẫu được định danh bằng phương pháp hình thái dựa trên các khóa phân loại, các đặc điểm mô tả hình thái, môi trường sống, khu vực phân bố theo các tài liệu trong nước và nước ngoài của Đặng Ngọc Thanh và đồng tác giả (1980) [8], Nguyễn Xuân Quỳnh và đồng tác giả (2001) [9], McCafferty (1983) [10], Morse và đồng tác giả (1994) [11], Narumon và Boonsatien (2006) [12], Rolf và Brandt (1974) [13].

Phương pháp xử lý số liệu

Các kết quả phân tích mẫu động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ được xử lý thống kê, kiểm tra phân phối chuẩn bằng phương pháp Levene's test. Trong trường hợp số liệu không đạt phân phối chuẩn, số liệu được chuyển hoá nhờ hàm $\log(x+1)$ để đạt phân phối chuẩn. So sánh sự khác biệt theo đợt khảo sát, theo sinh cảnh bằng phân tích Two-way ANOVA và phân tích hậu kiểm theo phương pháp Tukey's HSD test bằng phần mềm SPSS v.20 (IBM Corp., Armonk, New York, Mỹ). Tính chỉ số đa dạng Shannon-Weiner (H') bằng phần mềm Primer v6 (PRIMER-E Ltd, Plymouth, Anh).

Kết quả nghiên cứu

Thành phần loài

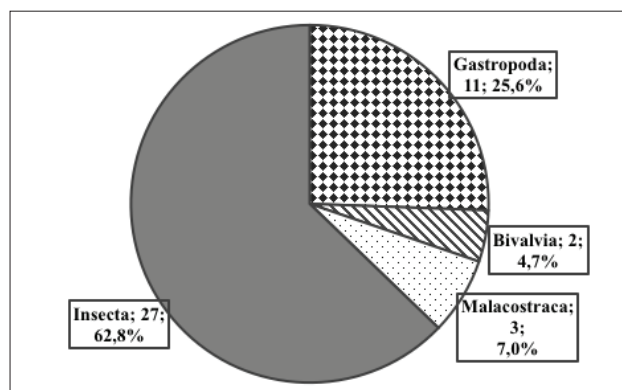
Kết quả khảo sát và phân tích động vật không xương

sống cỡ lớn ven bờ tại 10 điểm thu mẫu thuộc Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, tỉnh Long An vào tháng 6 và tháng 9/2015 đã ghi nhận được 43 loài thuộc 4 lớp, 2 ngành (bảng 1), bao gồm: ngành thân mềm (Mollusca) ghi nhận được 2 lớp, 13 loài và ngành chân khớp (Arthropoda) ghi nhận được 2 lớp, 30 loài. Trong số các nhóm loài, lớp

Bảng 1. Danh sách loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Láng Sen

Ngành	Lớp	Họ	Stt	Loài
Mollusca	Gastropoda	Ampullariidae	1	<i>Pila ampullacea</i> (Linnaeus, 1758)
			2	<i>Pomacea</i> sp.
		Bithyniidae	3	<i>Bithynia siamensis siamensis</i> (Morelet, 1866)
		Stenothyridae	4	<i>Stenothyra</i> sp.
		Viviparidae	5	<i>Filopaludina polygramma</i> (Martens, 1860)
			6	<i>Filopaludina</i> sp.
		Hydrobiidae	7	<i>Rehderiella parva</i> (Lea, 1856)
		Buccinidae	8	<i>Clea helena</i> (Busch, 1847)
			9	<i>Clea</i> sp.
		Lymnaeidae	10	<i>Lymnaea swinhoei</i> H. Adams, 1866
		Planorbidae	11	<i>Indoplanorbis exustus</i> (Deshayes, 1834)
Arthropoda	Bivalvia	Corbiculidae	12	<i>Corbicula</i> sp.
			13	<i>Corbicula tenuis</i> Clessin, 1887
	Malacostraca	Palaemonidae	14	<i>Macrobrachium mekongense</i> Dang, 1998
			15	<i>Macrobrachium lanchesteri</i> (De Man, 1911)
		Parathelphusidae	16	<i>Sayamia germaini</i> (Rathbun, 1902)
		Dryopidae	17	<i>Dryops</i> sp.
			18	<i>Cybister</i> sp.
		Dytiscidae	19	<i>Cybister</i> sp1.
			20	<i>Hydrobius</i> sp.
		Ephemeraidae	21	<i>Ephemera</i> sp.
			22	<i>Ablabesmyia</i> sp.
		Chironomidae	23	<i>Chironomus</i> sp.
			24	<i>Thienemannimyia</i> sp.
		Ceratopogonidae	25	<i>Bezzia</i> sp.
		Tabanidae	26	<i>Tabanus</i> sp.
		Chaoboridae	27	<i>Chaoborus</i> sp.
	Insecta	Culicidae	28	<i>Culex</i> sp.
			29	<i>Anopheles</i> sp.
		Tipulidae	30	<i>Dicranota</i> sp.
		Notonectidae	31	<i>Nychia</i> sp.
			32	<i>Notonecta</i> sp.
		Gerridae	33	<i>Gerris</i> sp.
		Nepidae	34	<i>Ranatra</i> sp.
		Micronectidae	35	<i>Micronecta</i> sp.
		Calopterygidae	36	<i>Calopteryx</i> sp.
		Aeshnidae	37	<i>Aeshna</i> sp.
		Corduliidae	38	<i>Cordulia</i> sp.
			39	<i>Cordulia</i> sp1.
		Gomphidae	40	<i>Gomphus</i> sp.
		Libellulidae	41	<i>Libellula</i> sp.
		Nemouridae	42	<i>Amphinemura</i> sp.
		Hydropsychidae	43	<i>Hydropsyche</i> sp.

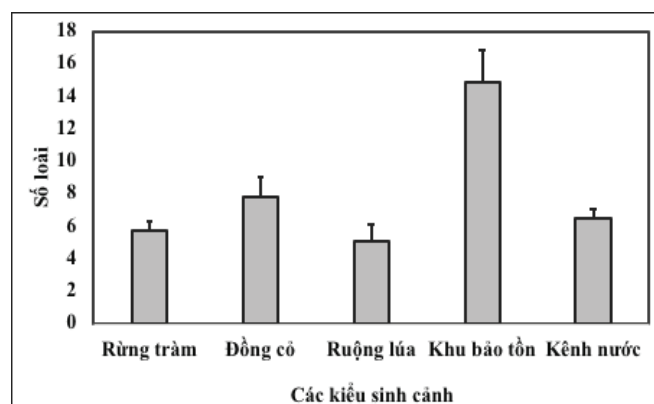
côn trùng (Insecta) thuộc ngành chân khớp có số loài cao nhất (27 loài, chiếm 62,8%), tiếp đến là lớp thân mềm chân bụng (Gastropoda) thuộc ngành thân mềm ghi nhận được 11 loài, chiếm tỷ lệ 25,6%. Lớp giáp xác (Malacostraca) thuộc ngành chân khớp ghi nhận được 3 loài, chiếm tỷ lệ 7,0% và thấp nhất là lớp thân mềm hai mảnh vỏ (Bivalvia) thuộc ngành thân mềm ghi nhận được 2 loài, chiếm tỷ lệ 4,7% (hình 2).



Hình 2. Số lượng các nhóm loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Láng Sen.

Số loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ phân bố tại mỗi điểm thu mẫu dao động từ 6-24 loài/điểm. Số loài cao nhất tại điểm LS6 (24 loài) và số loài thấp nhất tại điểm LS3 (6 loài). Các điểm còn lại có số loài dao động từ 7-16 loài/điểm. Số lượng loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ trung bình ghi nhận tại các sinh cảnh ở Láng Sen dao động từ 5 ± 1 loài đến 15 ± 2 loài. Trong đó, số lượng loài trung bình tại sinh cảnh đất ngập nước quanh năm (khu bảo tồn) cao nhất và thấp nhất tại khu vực sinh cảnh ruộng lúa (hình 3).

Phân tích sự khác biệt về số loài của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ giữa hai đợt khảo sát và theo sinh cảnh bằng phân tích Two-way ANOVA cho thấy, số loài không có sự khác biệt giữa hai đợt khảo sát ($p=0,459>0,05$), nhưng có sự khác biệt theo sinh cảnh ($p<0,05$).



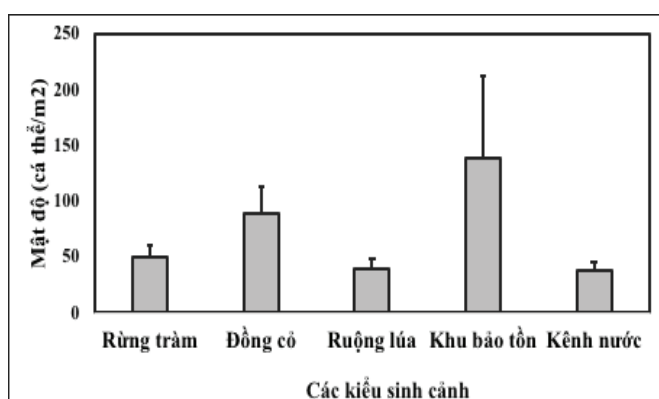
Hình 3. Số loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Láng Sen.

Tại hầu hết các điểm khảo sát nhóm, các loài côn trùng thủy sinh đóng vai trò chủ đạo về thành phần loài và mật độ cá thể, đặc biệt là nhóm các loài ấu trùng bộ hai cánh (Diptera), bộ cánh cứng (Coleoptera), bộ cánh nửa (Hemiptera) và bộ chuồn chuồn (Odonata). Nhóm các loài ốc nước ngọt phân bố chủ yếu tại khu vực ngập nước quanh năm thuộc vùng lõi của Khu bảo tồn.

Mật độ cá thể

Mật độ cá thể của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ tại các điểm thu mẫu dao động từ 24-215 cá thể/m². Mật độ cá thể cao nhất tại điểm LS2 (215 cá thể/m²) và thấp nhất tại điểm LS9 (24 cá thể/m²). Các điểm thu mẫu còn lại có mật độ cá thể dao động từ 32-106 cá thể/m². Mật độ cá thể trung bình của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ tại các sinh cảnh dao động từ 38,4±10,3 cá thể/m² đến 138,8±73,1 cá thể/m². Trong đó, mật độ cá thể cao nhất tại sinh cảnh ngập nước quanh năm của Khu bảo tồn và thấp nhất tại khu vực ruộng lúa (hình 4).

Phân tích sự khác biệt về mật độ cá thể của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ theo thời gian khảo sát và theo sinh cảnh bằng Two-way ANOVA cho thấy, mật độ cá thể không có sự khác biệt giữa hai đợt khảo sát ($p=0,058>0,05$), nhưng có sự khác nhau theo sinh cảnh ($p<0,05$).



Hình 4. Mật độ cá thể động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Láng Sen.

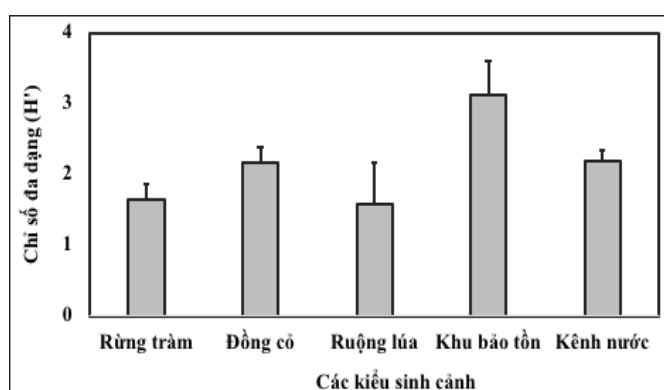
Loài ưu thế

Trong khu vực nghiên cứu, nhóm các loài thân mềm nước ngọt, giáp xác nước ngọt và ấu trùng côn trùng thủy sinh có mật độ cá thể cao và chiếm ưu thế. Trong đó, các loài ấu trùng bộ hai cánh như *Chironomus* sp., bộ cánh nửa *Notonecta* sp. chiếm ưu thế tại các điểm thu mẫu thuộc sinh cảnh đồng lúa, sinh cảnh kênh, rạch và sinh cảnh đồng cỏ ngập nước theo mùa. Loài thân mềm chân bụng *Bithynia siamensis siamensis* chiếm ưu thế tại điểm thu mẫu thuộc sinh cảnh ngập nước quanh năm và loài giáp xác nước ngọt *Macrobrachium mekongense* chiếm ưu thế tại điểm thu mẫu thuộc sinh cảnh rừng tràm.

Chỉ số đa dạng sinh học

Chỉ số đa dạng Shannon-Weiner (H') của động vật không xương sống cỡ lớn tại các sinh cảnh thu mẫu trung bình dao động từ 1,6±0,6 đến 3,1±0,5. Trong đó, chỉ số đa dạng cao nhất tại khu vực ngập nước quanh năm của Khu bảo tồn và thấp nhất tại khu vực đồng lúa (hình 5).

Phân tích sự khác biệt về chỉ số đa dạng H' của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ theo đợt khảo sát và theo sinh cảnh bằng Two-way ANOVA cho thấy, chỉ số đa dạng không có sự khác biệt giữa hai đợt khảo sát ($p=0,862>0,05$), nhưng có sự khác biệt theo sinh cảnh ($p<0,05$).



Hình 5. Chỉ số đa dạng H' của động vật không xương sống ven bờ ở Láng Sen.

Thảo luận

Sự đa dạng và phong phú của các loài động vật không xương sống cỡ lớn phụ thuộc vào đặc điểm của môi trường nền đáy. Khu vực có nhiều kiểu sinh cảnh khác nhau sẽ tạo ra nhiều kiểu môi trường nền đáy khác nhau nên nhóm sinh vật phân bố cũng phong phú và đa dạng hơn so với khu vực ít kiểu sinh cảnh [1]. Ở Láng Sen, khu vực ven bờ có nhiều thực vật thủy sinh, nhiều vật liệu hữu cơ là môi trường sống thích hợp cho các loài sống bám hoặc bò trườn trên các giá thể như các loài ốc nước ngọt, một số loài ấu trùng bộ chuồn chuồn [5]. Bên cạnh đó, các khu vực ngập nước thường xuyên ở vùng lõi Khu bảo tồn là môi trường thuận lợi cho các loài thích nghi bơi lội như tép sông, ấu trùng bộ cánh cứng, bộ cánh nửa phân bố và phát triển [4]. Do đó, ở khu vực Láng Sen có thành phần loài đa dạng nhất là các loài ấu trùng côn trùng với 27 loài, chiếm 62,8% tổng số loài, tiếp theo là các loài ốc nước ngọt với 11 loài, chiếm 25,6% tổng số loài. Nhóm các loài ấu trùng côn trùng có thành phần loài đa dạng và mật độ cá thể cao là nguồn thức ăn tự nhiên quan trọng cho các loài cá trong Khu bảo tồn [5]. Bên cạnh đó, sự phân bố của nhóm các loài ấu trùng muỗi họ Chironomidae ưa ô nhiễm hữu cơ cao là nhân tố giúp chỉ thị cho môi trường nước đang bị ô nhiễm hữu cơ [14].

Số lượng loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ mà chúng tôi ghi nhận được ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, tỉnh Long An là 43 loài, cao hơn khu vực có diện tích, hệ sinh thái tương tự là Khu bảo tồn Trà Sư, tỉnh An Giang (26 loài) [5]. Tuy nhiên số lượng loài ở khu vực Láng Sen thấp hơn so với các thủy vực, các hệ sinh thái có diện tích lớn hơn như khu vực đất ngập nước Đồng Tháp Mười (69 loài) [15], sông Mê Công (125 loài) [2]. Cấu trúc thành phần loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở khu vực Láng Sen gồm các loài côn trùng thủy sinh, ốc nước ngọt, tép nước ngọt tương tự như các hệ sinh thái, các thủy vực khác ở khu vực Đồng Tháp Mười nói riêng và vùng Đồng bằng sông Cửu Long nói chung.

Trong số các sinh cảnh, sinh cảnh thuộc vùng lõi của Khu bảo tồn là nơi ngập nước quanh năm và có đa dạng cao của khu hệ thực vật trên cạn [7]. Chính vì vậy đã tạo điều kiện thuận lợi cho các loài côn trùng thủy sinh, các loài thân mềm nước ngọt phân bố và phát triển. Do đó, số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng sinh học của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở sinh cảnh này là cao nhất trong Khu bảo tồn. Ngược lại, ở sinh cảnh ruộng lúa là nơi chịu ảnh hưởng của hoạt động canh tác nông nghiệp, dư lượng hoá chất trong nông nghiệp có số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở đây thấp nhất Khu bảo tồn.

Kết luận

Qua 2 đợt khảo sát và phân tích động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ tại 10 điểm thu mẫu ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen vào năm 2015 đã ghi nhận được 43 loài thuộc 4 lớp, 2 ngành gồm ngành chân khớp và ngành thân mềm. Trong số các nhóm loài, nhóm loài ấu trùng côn trùng thủy sinh có thành phần loài đa dạng nhất và thấp nhất là nhóm loài giáp xác. Tại sinh cảnh ngập nước quanh năm có số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ cao nhất. Ngược lại, tại sinh cảnh đồng lúa có số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng thấp nhất. Số loài, mật độ cá thể và chỉ số đa dạng của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ không có sự khác biệt giữa hai đợt khảo sát, nhưng có sự khác biệt theo sinh cảnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] MRC (2010), *Biomonitoring Methods for the Lower Mekong Basin*, Mekong River Commission, Vientiane, Laos PDR.
- [2] Ngo Xuan Quang, Nguyen Van Sinh, Nguyen Dinh Tu, Pham Van Lam, Ngo Thi Lan (2013), "Biodiversity of littoral macroinvertebrates in the Mekong River", *Tạp chí Khoa học - Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh*, **51**, tr.16-28.

[3] Lê Văn Thọ, Đỗ Thị Bích Lộc (2015), *Thành phần loài và một số chỉ số sinh học của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở sông Sài Gòn, đoạn chảy qua tỉnh Bình Dương*, Hội nghị toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 6, tr.890-896.

[4] Lê Văn Thọ, Phan Doãn Đăng, Trần Văn Tiến, Huỳnh Bảo Đăng Khoa (2015), *Dẫn liệu bước đầu về thành phần loài động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ tại các hồ sinh học Bình Hưng Hoà, TP Hồ Chí Minh*, Hội nghị toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 6, tr.897-902.

[5] Phan Doãn Đăng, Thái Ngọc Trí, Thái Thị Minh Trang, Lê Văn Thọ, Huỳnh Vũ Ngọc Quý, Lê Thị Nguyệt Nga, Lưu Thị Phương Hoa (2011), *Nghiên cứu đa dạng sinh học khu hệ thủy sinh vật và chất lượng môi trường nước ở Khu bảo vệ cảnh quan rừng tràm Trà Sư, tỉnh An Giang*, Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 4, tr.542-549.

[6] Phạm Thanh Lưu, Phan Doãn Đăng (2011), *Ghi nhận ban đầu về khu hệ thực vật nổi ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen, tỉnh Long An*, Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật lần thứ 4, tr.198-205.

[7] Nguyen Hong Quan, To Quoc Toan, Phan Doan Dang, Nguyen Luu Phuong, Tran Thi Hoang Anh, Ngo Xuan Quang, Dao Phu Quoc, Le Phat Quoi, Peter Hanington, William B. Sea (2017), "Conservation of the Mekong Delta wetlands through hydrological management", *Ecological Research*, **33(1)**, pp.87-103.

[8] Đặng Ngọc Thanh, Thái Trần Bái, Phạm Văn Miên (1980), *Định loại động vật không xương sống miền Bắc Việt Nam*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

[9] Nguyễn Xuân Quỳnh, Clive Pinder, Steve Tilling (2001), *Định loại các nhóm động vật không xương sống nước ngọt thường gặp ở Việt Nam*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

[10] W.P. McCafferty (1983), *Aquatic Entomology*, Jones and Bartteth publishers, Boston - London.

[11] J.C. Morse, L. Yang, L. Tian (1994), *Aquatic Insects of the China useful for monitoring water quantity*, Hobai University Press, Nanjing.

[12] S. Narumon, B. Boonsatien (2006), *Identification of Freshwater Invertebrates of the Mekong River and its Tributaries*, Mekong River Commission, Vientiane, Laos PDR.

[13] A. Rolf, M. Brandt (1974), *The non-marine aquatic Mollusca of Thailand*, Frankfurt Hessen, Germany.

[14] Đặng Ngọc Thanh, Hồ Thanh Hải (2007), *Cơ sở thủy sinh học*, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà Nội.

[15] Nguyễn Vũ Thanh, Tạ Huy Thịnh, Phạm Đình Trọng, Đoàn Cảnh (2004), "Sử dụng chỉ số sinh học trung bình ASPT để đánh giá nhanh chất lượng nước ở hệ sinh thái đất ngập nước của vùng Đồng Tháp Mười", *Tạp chí Sinh học*, **26(1)**, tr.11-18.

Phân bố địa lý của họ Tắc kè Gekkonidae ở miền Bắc Việt Nam: Vai trò của sông Hồng là biên giới tự nhiên

Lê Đức Minh^{1*}, Nguyễn Quảng Trường², Nguyễn Thị Hồng Vân¹, Ngô Thị Hạnh¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 28/8/2018; ngày chuyển phản biện 30/8/2018; ngày nhận phản biện 28/9/2018; ngày chấp nhận đăng 8/10/2018

Tóm tắt:

Miền Bắc Việt Nam, vùng địa lý nằm ở phía Bắc của sông Lam thuộc tỉnh Nghệ An, là nơi có nhiều loài mới thuộc họ Tắc kè (Gekkonidae) được mô tả trong những năm gần đây. Tuy nhiên, có nhiều vùng trong khu vực này chưa được nghiên cứu chi tiết như các dãy núi đá vôi ở vùng giáp với biên giới Trung Quốc và Lào thuộc các tỉnh Hà Giang, Lai Châu và Sơn La. Để nghiên cứu mức độ đa dạng của các loài Tắc kè và quá trình tiến hóa của chúng ở miền Bắc Việt Nam, các tác giả đã tiến hành giải trình tự gen ty thể NADH dehydrogenase subunit 2 (ND2) cho các nhánh tiến hóa khác nhau thuộc nhóm loài "*Gekko palmatus*" và giống *Hemiphyllodactylus* trong họ Gekkonidae. Kết quả nghiên cứu cho thấy có sự phân tách rõ ràng về mặt di truyền giữa các quần thể của hai giống này tại các vùng phân bố khác nhau ở miền Bắc Việt Nam, chứng tỏ còn có nhiều loài ẩn sinh (cryptic species) chưa được mô tả của hai nhóm này. Ngoài ra, các phân tích dựa trên cây phát sinh loài bước đầu cho thấy sông Hồng có thể có vai trò quan trọng trong việc ngăn cản quá trình trao đổi di truyền giữa các quần thể và loài thuộc giống *Hemiphyllodactylus* nằm ở vùng phía Đông và Tây của sông Hồng. Tuy nhiên, sông Hồng lại không có vai trò là ranh giới tự nhiên với các nhánh di truyền và loài thuộc nhóm *Gekko palmatus* vì các quần thể và loài thuộc nhóm này không có sự phân tách rõ ràng giữa vùng phía Đông và Tây của sông Hồng. Như vậy, sông Hồng có thể không phải là biên giới tự nhiên đối với tất cả các loài ở khu vực phía Bắc của Việt Nam.

Từ khóa: Gekkonidae, miền Bắc Việt Nam, NADH dehydrogenase subunit 2 (ND2), sông Hồng.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Họ Tắc kè (Gekkonidae) là một trong những họ có nhiều loài nhất trong nhóm Thằn lằn với khoảng gần 1.200 loài đã được mô tả. Trong đó, Thằn lằn ngón, giống *Cyrtodactylus*, là nhóm có mức độ đa dạng cao nhất trong họ Tắc kè (Gekkonidae) với khoảng 260 loài [1]. Số lượng loài Thằn lằn ngón ở Việt Nam đã tăng lên đáng kể từ 3 loài ghi nhận vào năm 1997 lên tới 41 loài hiện ghi nhận ở nước ta. Các loài thuộc giống này có thể thích nghi với nhiều loại sinh cảnh khác nhau, như cây bụi ven biển (*C. kingsadai*), trên cánh cao và núi đá vôi (*C. phongnhakebangensis*), hệ sinh thái rừng thường xanh (*C. cryptus*). Phân chia ổ sinh thái của các loài sống trong cùng một hệ sinh thái đã được ghi nhận ở 3 loài phân bố tại Vườn quốc gia Phong Nha - Kẻ Bàng, có thể để tránh cạnh tranh trực tiếp [2]. Thằn lằn ngón do đó đã được coi là nhóm đối tượng lý tưởng cho nghiên cứu về sinh thái, sinh học tiến hóa và địa sinh học [2-4].

Nhóm loài *Gekko japonicus* là nhóm có nhiều loài nhất trong giống *Gekko* với tổng cộng 19 loài phân bố từ Nhật Bản, toàn bộ vùng phía Đông Trung Quốc xuống phía Nam

Việt Nam [5]. Tại Việt Nam, các quần thể của nhóm loài *Gekko palmatus* có phân bố rộng và có thể có ẩn chứa nhiều loài mới. Một loài mới có quan hệ gần gũi với nhóm này mới được mô tả gần đây ở vùng biên giới giữa Việt Nam và Trung Quốc [6].

Giống *Hemiphyllodactylus* phân bố trong khu vực hiện có 9 loài nhưng chỉ có *H. yunnanensis* trước đây được cho là có phân bố ở Việt Nam [7]. Tuy nhiên, tình trạng phân loại của loài này hiện nay chưa được giải quyết đầy đủ [7]. Bốn phân loài, *H. typus chapaensis* phân bố ở tỉnh Lào Cai, *H. yunnanensis longlingensis* và *H. yunnanensis jinpingensis* [8] ở Vân Nam và *H. yunnanensis dushanensis* [8] ở Quý Châu được Zug (2010) coi là *H. yunnanensis*. Tác giả này sau đó công nhận 2 dạng của *H. yunnanensis*: các quần thể vùng núi ở Nam Trung Quốc và gần phía Bắc Đông Nam Á từ Myanmar tới Việt Nam và 1 dạng khác (các quần thể vùng đất thấp) phân bố ở vùng Đông Nam Á và Hồng Kông. Gần đây 1 loài mới thuộc giống này đã được mô tả có phân bố ở Cao Bằng, thuộc vùng Đông Bắc Việt Nam [9]. Như vậy, Việt Nam còn có thể có nhiều loài mới trong họ Gekkonidae còn chưa được mô tả.

*Tác giả liên hệ: Tel: 024.38584995; Email: le.duc.minh@hus.edu.vn

Geographic distribution of the family Gekkonidae in Northern Vietnam: Red River as an important natural barrier

Duc Minh Le^{1*}, Quang Truong Nguyen²,
Thi Hong Van Nguyen¹, Thi Hanh Ngo¹

¹VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

²Institute of Ecology and Biological Resources, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 28 August 2018; Accepted 8 October 2018

Abstract:

Northern Vietnam, the geographic region located in the north of Lam River of Nghe An Province, is the place where new species discoveries in the family Gekkonidae have been recorded in recent years. However, many sites in the region have not been studied thoroughly, especially the northern limestone mountains near border areas among Vietnam, Laos, and China which belong to Ha Giang, Lai Chau, and Son La Provinces. To further investigate the gecko diversity and their evolution in the Northern Vietnam, the authors sequenced a mitochondrial gene, NADH dehydrogenase subunit 2 (ND2), for evolutionary distinct lineages of two karst-adapted groups, *Gekko palmatus* and *Hemiphyllodactylus* in the region. The results showed that several undescribed lineages of both *Gekko palmatus* and *Hemiphyllodactylus* were genetically distinct, illustrating the high level of cryptic diversity within Gekkonidae in the region. In addition, based on the derived phylogenetic hypothesis, the preliminary results suggested that Red River might play an important role in separating lineages of *Hemiphyllodactylus* from western and eastern sides of the river. However, this well-known natural barrier exhibited almost no impact on disrupting gene flows between populations of *Gekko palmatus* from two sides of the river. It is concluded that Red River does not serve as a natural barrier for all species distributed in the Northern Vietnam.

Keywords: Gekkonidae, NADH dehydrogenase subunit 2 (ND2), Northern Vietnam, Red River.

Classification number: 1.6

Bên cạnh đó, phân chia tự nhiên giữa khu vực địa lý sinh học Đông Bắc và Tây Bắc ở Việt Nam cũng cần quan tâm đặc biệt [10]. Cụ thể là sông Hồng đóng vai trò là ranh giới tự nhiên giữa 2 giống *Goniurosaurus* và *Cyrtodactylus*. Các loài thuộc giống *Goniurosaurus* chỉ phân bố ở vùng phía Đông của sông Hồng (Đông Bắc), trong khi đó các loài thuộc giống *Cyrtodactylus* lại chỉ bắt gặp ở phía Tây của sông Hồng (Tây Bắc), mặc dù các mô hình phân bố loài cho thấy cả 2 giống đều có môi trường sống hoàn toàn giống nhau [11].

Ngược lại, các loài của 2 giống *Gekko* và *Hemiphyllodactylus* lại phân bố cả ở vùng núi đá vôi Đông Bắc và Tây Bắc của Việt Nam. Nghiên cứu 2 giống tắc kè này sẽ giúp làm sáng tỏ vai trò cách ly địa lý của sông Hồng trong việc định hình các quần xã bò sát ở miền Bắc Việt Nam. Do vậy, cần thiết phải có nghiên cứu về phân loại học, quan hệ phát sinh loài và mối quan hệ về địa sinh học, tức là tìm hiểu mối liên hệ về mặt phân bố của các nhánh tiến hóa, của các giống Tắc kè ở miền Bắc Việt Nam. Nghiên cứu này sẽ sử dụng gen ty thể (NADH dehydrogenase subunit 2 - ND2) để xây dựng cây phát sinh loài đầu tiên tại Việt Nam cho các loài đã mô tả và chưa mô tả dựa trên số liệu sinh học phân tử. Những thông tin này rất quan trọng để tìm hiểu các mối quan hệ về địa sinh học của các loài Tắc kè này.

Vật liệu, phương pháp và nội dung nghiên cứu

Vật liệu và phương pháp

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng 28 mẫu vật thu ở các vùng địa lý khác nhau từ nhiều tỉnh/thành phố ở miền Bắc Việt Nam. Các loại mẫu vật gồm: mẫu mô cơ, gan và mô đuôi của các loài Tắc kè được giữ riêng trong cồn 70% và bảo quản ở nhiệt độ 4°C. Thông tin chi tiết về các mẫu được thể hiện trong bảng 1.

Đoạn gen NADH dehydrogenase subunit 2 (ND2) được lựa chọn để khuếch đại và giải trình tự, từ đó xây dựng cây phát sinh loài. Đây là chỉ thị phân tử đã được sử dụng thành công trong nhiều công trình nghiên cứu trước đây [6, 9]. Cặp mồi để khuếch đại đoạn gen ND2 được đề cập chi tiết trong 2 nghiên cứu này.

Các mẫu được tách chiết sử dụng bộ Kit Dneasy Blood and Tissue (Qiagen, CHLB Đức) và GeneJet Genomic DNA Purification (ThermoFisher, Lithuania). Quá trình tách chiết được tiến hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Phản ứng PCR được tiến hành với HotStarTaq Mastermix (Qiagen, CHLB Đức) với những mẫu thu từ lâu và bảo quản trong điều kiện nhiệt độ và dung dịch không đảm bảo (mẫu có nồng độ ADN thấp) và DreamTaq Mastermix (ThermoFisher, Lithuania) với những mẫu mới có chất lượng tốt (mẫu có nồng độ ADN cao). Tổng thể tích của mỗi phản ứng PCR là 21 µl, bao gồm 1-2 µl ADN khuôn (tùy theo nồng độ ADN tổng số), 2 µl mỗi mồi (10µM/µl), 5 µl nước, 10 µl mastermix. Chu trình nhiệt của phản ứng PCR là 95°C ở 15'

Bảng 1. Thông tin các trình tự sử dụng trong nghiên cứu.

Tên loài	Mã Genbank	Số hiệu mẫu	Ký hiệu mẫu ở PTN	Nơi thu mẫu
<i>Gekko adleri</i>	KP205389	IEBR A.2012.24	-	Cao Bằng, Việt Nam
<i>Gekko adleri</i>	-	-	Gk 7	Cao Bằng, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 1	Hà Nội, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 2	Hà Nội, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 6	Hải Phòng, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 18	Hà Nội, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 20	Hà Nội, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 21	Quảng Ninh, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 22	Lạng Sơn, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 23	Bắc Giang, Việt Nam
<i>Gekko cf. palmatus</i>	-	-	Gk 24	Hải Phòng, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 26	Thanh Hóa, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 27	Bắc Giang, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 43	Ninh Bình, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 48	Ninh Bình, Việt Nam
<i>Gekko palmatus</i>	-	-	Gk 49	Ninh Bình, Việt Nam
<i>Gekko truongi</i>	KP205398	IEBR A.2011.1	-	Khăm Muộn, Lào
<i>Hemiphyllodactylus aurantiacus</i>	JN393933	AMB	-	Tamil Nadu, Ấn Độ
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis dushanensis</i>	FJ971017	N2	-	-
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis dushanensis</i>	cf. -	-	Hd 29	Hà Giang, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis dushanensis</i>	cf. -	-	Hd 30	Hà Giang, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis dushanensis</i>	cf. -	-	Hd 31	Hà Giang, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis dushanensis</i>	cf. -	-	Hd 32	Hà Giang, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus ganokionis</i>	JN393950	USNM 563671	-	Ngercheu, Palau
<i>Hemiphyllodactylus harterti</i>	FJ971050	LLG7208	-	-
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis jinpingensis</i>	FJ971048	LLL15	-	-
<i>Hemiphyllodactylus kiziriani</i>	-	-	HdL4	Luang Prahang, Lào
<i>Hemiphyllodactylus kiziriani</i>	-	-	HdL6	Luang Prahang, Lào
<i>Hemiphyllodactylus kiziriani</i>	-	-	HdL7	Luang Prahang, Lào
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis longlinhensis</i>	FJ971049	BS6	-	-
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis longlinhensis</i>	cf. -	-	Hd 18	Sơn La, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus sp</i>	JN393936	LSHC 5797	-	Johor, Malaysia
<i>Hemiphyllodactylus titiwangsaensis</i>	JN393934	LSHC 7208	-	Pahang, Malaysia
<i>Hemiphyllodactylus typus</i>	GQ257745	ABTC32736	-	-
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis1</i>	FJ971044	LC2	-	-
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis1</i>	cf. -	-	Hd 15	Sơn La, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis1</i>	cf. -	-	Hd 16	Sơn La, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis1</i>	cf. -	-	Hd 17	Sơn La, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis1</i>	cf. -	-	Hd 19	Sơn La, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis2</i>	JN393935	FMNH 258695	-	Champasak, Lào
<i>Hemiphyllodactylus yunnanensis3</i>	JN393949	USNMFS 36836	-	Mandalay, Myanmar
<i>Hemiphyllodactylus zugi</i>	-	-	Hd 1	Cao Bằng, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus zugi</i>	-	-	Hd 2	Cao Bằng, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus zugi</i>	-	-	Hd 3	Cao Bằng, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus cf. zugi</i>	-	-	Hd 11	Hòa Bình, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus cf. zugi</i>	-	-	Hd 12	Hòa Bình, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus cf. zugi</i>	-	-	Hd 13	Hòa Bình, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus cf. zugi</i>	-	-	Hd 14	Hòa Bình, Việt Nam
<i>Hemiphyllodactylus cf. zugi</i>	-	-	Hd 20	Sơn La, Việt Nam

đối với Mastermix của Qiagen và 5' đối với Mastermix của Thermo; 35 chu kỳ phản ứng ở 95°C trong 30", 48°C trong 45", 72°C trong 1'; bước kéo dài cuối cùng ở 72°C trong 6'. Đối chứng âm được tiến hành song song trong mỗi lần tách chiết cũng như từng phản ứng PCR. Sản phẩm PCR được kiểm tra bằng phương pháp điện di trên gel agarose 1%, 2 pg/ml ethidium-bromide, trong đệm TBE 1X (Tris base, boric acid, EDTA pH8) ở 90V trong 30', và sau đó được hiển thị bằng tia cực tím.

Các sản phẩm PCR thành công sau đó được tinh sạch sử dụng kit GeneJet PCR Purification (Thermo Fisher Scientific, Lithuania) và gửi giải trình tự hai chiều tại Công ty FirstBase (Malaysia). Kết quả giải trình tự được xác thực bằng công cụ BLAST (NCBI) trước khi tiến hành các phân tích tiếp theo về cây quan hệ di truyền.

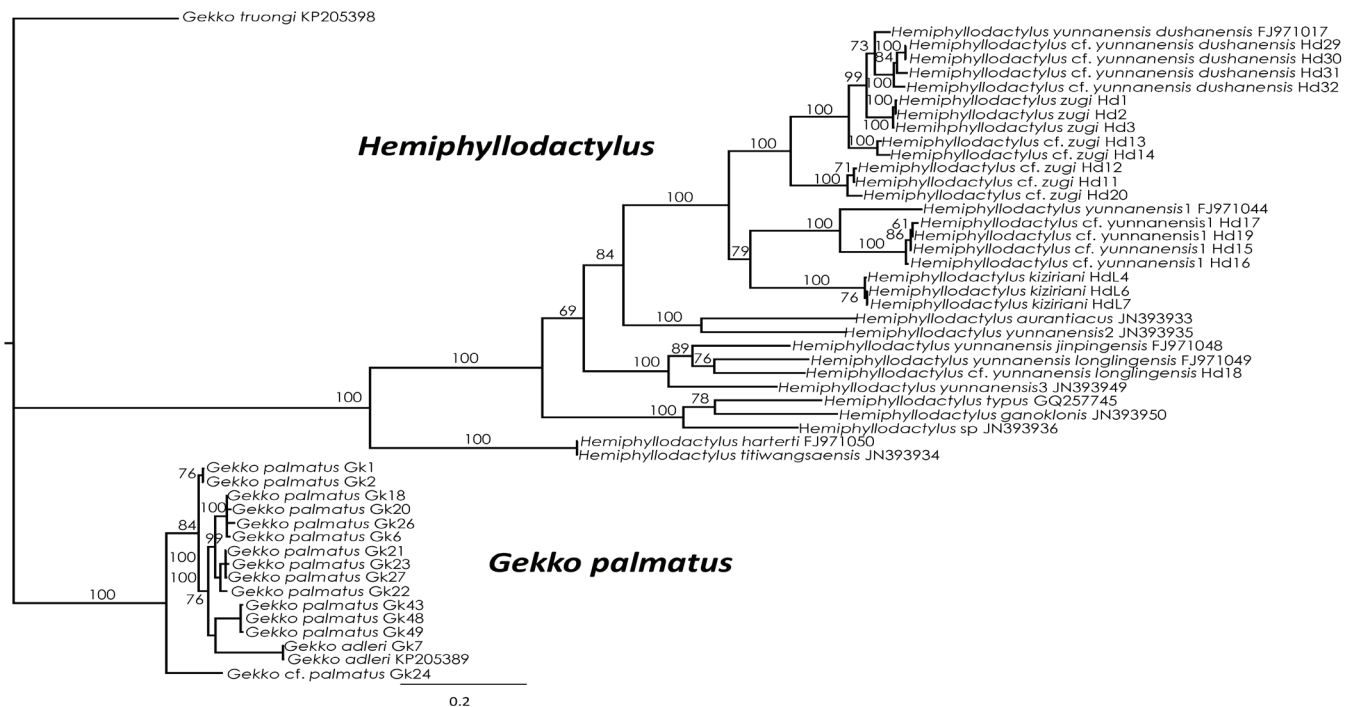
Xây dựng cây quan hệ di truyền

Kết quả giải trình tự được kiểm tra bằng phần mềm Sequencher v4.1.4 (Gene Codes Corp, Ann Arbor, MI, USA). Sau đó, các trình tự đã giải mã cùng với các trình tự từ Ngân hàng gen (Genbank) được giống cột bằng phần mềm ClustalX [12] với các lựa chọn mặc định cho chức năng sắp xếp hoàn chỉnh. Cây quan hệ di truyền được xây dựng dựa trên phương pháp Bayesian sử dụng phần mềm MrBayes v3.2 [13]. Mô hình tiến hóa tối ưu được xác định bằng phần mềm Modeltest v3.7 [14] với các thông số khác được phần mềm MrBayes xác định. Các phân tích được thực hiện dựa trên cây lựa chọn ngẫu nhiên và chạy trong 1×10^7 thế hệ, tần số lấy mẫu được thực hiện sau 1.000 thế hệ. *Gekko adleri* và *Gekko truongi* được lựa chọn là nhóm ngoài. Giá trị của gốc nhánh được coi là đáng tin cậy khi xác suất hậu nghiệm (PP) $\geq 95\%$. Khoảng cách di truyền giữa các mẫu được xác định bằng phần mềm PAUP v4.0b10 [15].

Kết quả và thảo luận

Dựa trên kết quả giải trình tự, nghiên cứu đã xây dựng thành công cây phát sinh loài bao gồm trình tự gen ND2 từ 29 mẫu mới thu được của các loài thuộc 2 giống *Gekko* và *Hemiphyllodactylus* trong nghiên cứu này, đồng thời sử dụng 13 trình tự đã công bố trên Ngân hàng gen từ các nghiên cứu trước đây (hình 1). Chiều dài của đoạn gen sử dụng trong phân tích quan hệ di truyền là 696 bp. Mô hình GTR + I + G được xác định là mô hình tiến hóa tối ưu cho hệ thống dữ liệu trong nghiên cứu. Chúng tôi loại bỏ 18.000 cây ra khỏi phân tích cuối cùng vì trước đó chỉ số -Ln Likelihood chưa đạt tới ngưỡng cân bằng bằng cách sử dụng chức năng Burnin trong phần mềm MrBayes v3.2.

Đối với nhóm *Gekko palmatus*, cây phát sinh loài của nghiên cứu này cho thấy loài *G. adleri* có sự khác biệt đáng kể về mặt di truyền so với các nhánh di truyền khác của nhóm *G. palmatus*. Kết quả này cũng đã được thể hiện trong nghiên cứu của Nguyễn và cộng sự (2013) và Lưu và cộng sự (2014) [6, 16]. Tuy nhiên, một số nhánh có sự khác



Hình 1. Cây quan hệ di truyền của 2 nhóm *Gekko palmatus* và *Hemiphyllodactylus* được xây dựng bằng phương pháp Bayesian. Chiều dài nhánh thể hiện khoảng cách di truyền giữa các taxon. Giá trị xác suất hậu nghiệm của gốc nhánh được coi là đạt độ tin cậy khi $\geq 95\%$.

biệt lớn khoảng cách di truyền với các nhóm khác của *G. palmatus* hiện vẫn chưa được mô tả như quần thể từ Ninh Bình (mẫu Gk43, Gk48 và Gk49) và đặc biệt là quần thể tại Cát Bà (mẫu Gk24) (hình 1, bảng 2). Như vậy, nhóm *G. palmatus* có mức độ đa dạng di truyền cao và còn có nhiều loài ẩn sinh chưa được mô tả.

Xét về khía cạnh địa sinh học, sự phân tách các nhóm/ nhánh di truyền trong *G. palmatus* chưa thể hiện rõ tầm quan trọng của sông Hồng với vai trò là biên giới địa lý. Cụ thể là các quần thể phân bố ở phía Đông của sông Hồng như Hà Nội, Phú Thọ, Quảng Ninh, Bắc Giang, Lạng Sơn, Cao Bằng không có sự phân tách rõ ràng với các quần thể nằm phía Tây của sông Hồng như Ninh Bình và Thanh Hóa (hình 1).

Trong khi đó các nhánh di truyền khác biệt thuộc giống *Hemiphyllodactylus* được thể hiện khá rõ ràng. Ngoài 2 loài *H. zugi* và *H. kizirian* đã được mô tả gần đây [6, 9], còn có ít nhất 4 quần thể khác biệt đáng kể về mặt di truyền nhưng chưa được mô tả. Đó là các nhóm: 1. Bao gồm các mẫu thu ở Sơn La (Hd17, Hd19, PAT95, PAT188); 2. Bao gồm các mẫu thu ở Hòa Bình và Sơn La (HB 2014.44, HB 2014.45, Hd20); 3. Bao gồm các mẫu thu ở Hòa Bình (HB 2014.52, HB 2014.98); 4. Bao gồm các mẫu thu ở Hà Giang (Hd29-32) (hình 1). Kết quả này cho thấy đây là nhóm còn nhiều loài ẩn sinh và cần có nhiều nghiên cứu tiếp tục trong tương lai để tìm ra các loài mới cho khoa học.

Sự phân tách địa lý của các nhóm *Hemiphyllodactylus* phân bố ở phía Tây và phía Đông của sông Hồng cũng rất rõ ràng. Cụ thể là, nhánh có 2 mẫu HB 2014.52 và HB 2014.98 thu tại Hòa Bình, phía Tây của sông Hồng, phân tách hoàn toàn với nhóm *H. zugi* ở Cao Bằng, các mẫu ở Hà Giang (Hd29-32) và *H. dushanensis* ở Độc Sơn, Quý Châu, Trung Quốc đều nằm ở phía Đông của sông Hồng. Như vậy, khác với nhóm *Gekko palmatus*, sông Hồng đóng vai trò là biên giới tự nhiên rất rõ ràng đối với các loài hoặc các nhánh di truyền khác biệt của giống *Hemiphyllodactylus*. Ngoài ra, với nhiều nhánh di truyền và loài phân bố ở vùng phía Tây của sông Hồng như *H. kizirian* ở Lào, nhánh có các mẫu Hd17, Hd19, PAT95 và PAT188 thu ở Sơn La, *H. yunnanensis* và nhánh gồm các mẫu HB 2014.45, HB 2014.44 và Hd20 thu ở Sơn La và Hòa Bình, có thể kết luận phía Tây sông Hồng là nơi có đa dạng loài lớn hơn và là vùng bắt nguồn (ancestral area) của nhiều nhóm thuộc giống *Hemiphyllodactylus* trước khi chúng phát tán sang phía Đông của sông Hồng.

Kết luận

Kết quả của nghiên cứu này cho thấy cả hai nhóm tắc kè là *Gekko palmatus* và giống *Hemiphyllodactylus* đều có mức độ đa dạng di truyền cao. Hai nhóm này cần có thêm những nghiên cứu chi tiết trong tương lai, đặc biệt là phân tích về mặt hình thái để phát hiện các loài ẩn sinh. Bên cạnh đó, cây phát sinh chủng loài dựa trên gen ty thể

Bảng 2. Khoảng cách di truyền giữa các mẫu trong nghiên cứu.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
1. <i>H.yunnanensis dushanensis</i> FJ971017	-																								
2. <i>H.yunnanensis</i> 1 FJ971044	0.23	-																							
3. <i>H.yunnanensis jinpingensis</i> FJ971048	0.30	0.28	-																						
4. <i>H.yunnanensis longlinhensis</i> FJ917049	0.26	0.25	0.18	-																					
5. <i>H.ganoklonis</i> JN393950	0.30	0.28	0.29	0.28	-																				
6. <i>H.typus</i> GQ257745	0.30	0.28	0.28	0.29	0.30	-																			
7. <i>G.palmatus</i> Gk1	0.39	0.38	0.37	0.37	0.33	0.37	-																		
8. <i>G.palmatus</i> Gk18	0.40	0.38	0.37	0.38	0.33	0.38	0.04	-																	
9. <i>G.palmatus</i> Gk2	0.39	0.39	0.37	0.37	0.33	0.37	0.00	0.04	-																
10. <i>G.palmatus</i> Gk20	0.40	0.39	0.37	0.39	0.34	0.38	0.04	0.01	0.04	-															
11. <i>G.palmatus</i> Gk21	0.39	0.38	0.37	0.37	0.33	0.38	0.03	0.03	0.03	0.03	-														
12. <i>G.palmatus</i> Gk22	0.38	0.35	0.33	0.34	0.30	0.34	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	-													
13. <i>G.palmatus</i> Gk23	0.39	0.39	0.37	0.38	0.34	0.38	0.04	0.03	0.04	0.03	0.00	0.02	-												
14. <i>G.cf.palmatus</i> Gk24	0.39	0.36	0.32	0.35	0.31	0.33	0.09	0.11	0.09	0.12	0.10	0.11	0.11	-											
15. <i>G.palmatus</i> Gk26	0.39	0.35	0.33	0.36	0.31	0.34	0.04	0.01	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.10	-										
16. <i>G.palmatus</i> k27	0.40	0.39	0.37	0.38	0.34	0.39	0.03	0.03	0.04	0.03	0.00	0.02	0.00	0.10	0.04	-									
17. <i>G.palmatus</i> Gk43	0.38	0.37	0.35	0.36	0.33	0.35	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.07	0.11	0.05	0.06	-								
18. <i>G.palmatus</i> Gk48	0.39	0.37	0.34	0.36	0.33	0.35	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.11	0.05	0.06	0.00	-							
19. <i>G.palmatus</i> Gk49	0.39	0.37	0.35	0.36	0.33	0.35	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.11	0.05	0.06	0.00	0.00	-						
20. <i>G.palmatus</i> Gk6	0.40	0.38	0.37	0.38	0.33	0.38	0.04	0.00	0.04	0.01	0.03	0.03	0.04	0.12	0.01	0.03	0.07	0.06	0.07	-					
21. <i>G.palmatus</i> Gk7	0.39	0.35	0.33	0.35	0.31	0.34	0.09	0.10	0.09	0.10	0.08	0.09	0.09	0.11	0.10	0.08	0.10	0.10	0.10	0.10	-				
22. <i>H.cf.zugi</i> Hd12	0.15	0.21	0.25	0.26	0.29	0.29	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.34	0.36	0.32	0.34	0.37	0.35	0.34	0.35	0.37	0.33	-			
23. <i>H.cf.zugi</i> Hd13	0.09	0.23	0.29	0.26	0.30	0.30	0.37	0.38	0.37	0.38	0.37	0.33	0.37	0.34	0.34	0.38	0.34	0.34	0.38	0.34	0.13	-			
24. <i>H.cf.zugi</i> Hd14	0.10	0.24	0.30	0.28	0.31	0.30	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.35	0.39	0.35	0.36	0.39	0.35	0.36	0.35	0.39	0.36	0.15	0.02	-	
25. <i>H.cf.zugi</i> Hd11	0.15	0.21	0.25	0.26	0.29	0.29	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.34	0.36	0.32	0.35	0.37	0.35	0.34	0.35	0.37	0.33	0.01	0.14	0.15	-
26. <i>H.zugi</i> Hd1	0.06	0.23	0.30	0.26	0.30	0.30	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.34	0.36	0.35	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.37	0.34	0.14	0.09	0.09	0.15
27. <i>H.cf.yunnanensis</i> 2 Hd17	0.25	0.14	0.28	0.26	0.30	0.30	0.35	0.35	0.35	0.36	0.34	0.29	0.35	0.32	0.30	0.35	0.30	0.31	0.31	0.35	0.31	0.21	0.21	0.23	0.21
28. <i>H.cf.yunnanensis</i> 2 Hd19	0.25	0.14	0.29	0.26	0.30	0.30	0.35	0.35	0.35	0.35	0.34	0.29	0.35	0.32	0.30	0.35	0.30	0.31	0.31	0.35	0.32	0.22	0.21	0.23	0.21
29. <i>H.zugi</i> Hd2	0.06	0.23	0.30	0.26	0.30	0.29	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.34	0.37	0.35	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.37	0.34	0.14	0.08	0.09	0.15
30. <i>H.cf.zugi</i> Hd20	0.16	0.22	0.26	0.27	0.30	0.29	0.37	0.37	0.37	0.38	0.37	0.34	0.37	0.32	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.38	0.34	0.03	0.14	0.16	0.03
31. <i>H.zugi</i> Hd3	0.06	0.23	0.30	0.26	0.30	0.30	0.36	0.37	0.36	0.37	0.36	0.34	0.37	0.35	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.37	0.34	0.14	0.08	0.09	0.15
32. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd30	0.05	0.22	0.29	0.26	0.29	0.29	0.37	0.38	0.37	0.38	0.37	0.35	0.38	0.36	0.36	0.38	0.36	0.36	0.37	0.38	0.36	0.15	0.08	0.09	0.15
33. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd31	0.06	0.22	0.29	0.27	0.29	0.28	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.35	0.39	0.36	0.35	0.39	0.36	0.36	0.36	0.39	0.36	0.15	0.08	0.09	0.15
34. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd32	0.06	0.22	0.28	0.26	0.29	0.28	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.34	0.37	0.36	0.35	0.37	0.35	0.35	0.35	0.38	0.35	0.14	0.08	0.09	0.14
35. <i>H.kiziriani</i> HdL4	0.21	0.22	0.27	0.26	0.32	0.28	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.34	0.39	0.36	0.34	0.39	0.35	0.35	0.35	0.39	0.35	0.20	0.20	0.21	0.20
36. <i>H.kiziriani</i> HdL6	0.21	0.22	0.28	0.26	0.32	0.28	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.34	0.39	0.37	0.35	0.39	0.35	0.35	0.35	0.39	0.35	0.21	0.21	0.21	0.20
37. <i>H.kiziriani</i> HdL7	0.21	0.22	0.28	0.26	0.32	0.28	0.38	0.39	0.38	0.39	0.38	0.34	0.39	0.37	0.35	0.39	0.35	0.35	0.35	0.39	0.35	0.21	0.21	0.21	0.20
38. <i>H.aurantiacus</i> JN393933	0.32	0.30	0.25	0.27	0.29	0.25	0.33	0.33	0.33	0.33	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	0.31	0.31	0.32	0.34	0.32	0.26	0.28	0.29	0.27
39. <i>H.titiwangsaensis</i> JN393934	0.30	0.28	0.29	0.28	0.00	0.30	0.32	0.32	0.32	0.33	0.32	0.30	0.33	0.29	0.30	0.33	0.32	0.31	0.32	0.32	0.30	0.29	0.30	0.31	0.29
40. <i>H.yunnanensis</i> 2 JN393935	0.29	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.34	0.35	0.34	0.36	0.35	0.32	0.35	0.33	0.33	0.35	0.32	0.32	0.33	0.36	0.32	0.25	0.27	0.29	0.25
41. <i>H.sp</i> JN393936	0.27	0.26	0.27	0.29	0.19	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.32	0.36	0.30	0.32	0.37	0.32	0.32	0.32	0.36	0.30	0.26	0.25	0.26	0.26
42. <i>H.yunnanensis</i> 3 JN393949	0.28	0.26	0.19	0.20	0.28	0.26	0.34	0.35	0.34	0.35	0.35	0.32	0.35	0.30	0.32	0.35	0.32	0.32	0.32	0.35	0.32	0.25	0.25	0.27	0.25
43. <i>H.ganoklonis</i> JN393950	0.30	0.28	0.28	0.29	0.28	0.18	0.34	0.34	0.34	0.35	0.35	0.32	0.35	0.33	0.32	0.36	0.32	0.32	0.32	0.34	0.32	0.29	0.29	0.29	0.28
44. <i>G.adleri</i> KP205389	0.39	0.35	0.33	0.35	0.31	0.34	0.09	0.10	0.09	0.10	0.08	0.09	0.09	0.11	0.10	0.08	0.10	0.10	0.10	0.10	0.00	0.33	0.34	0.36	0.33
45. <i>G.truongi</i> KP205398	0.36	0.34	0.31	0.34	0.32	0.31	0.21	0.22	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.34	0.34	0.35	0.34
46. <i>H.cf.yunnanensis</i> 1 Hd16	0.24	0.14	0.28	0.27	0.30	0.30	0.36	0.36	0.36	0.37	0.36	0.29	0.36	0.32	0.29	0.36	0.30	0.30	0.30	0.36	0.31	0.21	0.21	0.23	0.21
47. <i>H.cf.yunnanensis longlinhensis</i> Hd18	0.27	0.27	0.18	0.18	0.30	0.25	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.34	0.36	0.33	0.34	0.37	0.34	0.34	0.34	0.36	0.35	0.25	0.26	0.26	0.25
48. <i>H.cf.yunnanensis</i> 1 Hd15	0.24	0.14	0.28	0.27	0.30	0.30	0.36	0.36	0.36	0.37	0.36	0.29	0.36	0.32	0.30	0.36	0.30	0.30	0.31	0.36	0.32	0.21	0.22	0.23	0.21
26. <i>H.zugi</i> Hd1	-																								
27. <i>H.cf.yunnanensis</i> 2 Hd17	0.23	-																							
28. <i>H.cf.yunnanensis</i> 2 Hd19	0.23	0.01	-																						
29. <i>H.zugi</i> Hd2	0.00	0.23	0.23	-																					
30. <i>H.cf.zugi</i> Hd20	0.15	0.21	0.22	0.15	-																				
31. <i>H.zugi</i> Hd3	0.01	0.23	0.23	0.00	0.15	-																			
32. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd30	0.08	0.22	0.22	0.08	0.16	0.07	-																		
33. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd31	0.08	0.22	0.23	0.08	0.16	0.08	0.03	-																	
34. <i>H.cf.yunnanensis dushanensis</i> Hd32	0.08	0.22	0.22	0.07	0.15	0.07	0.03	0.03	-																
35. <i>H.kiziriani</i> HdL4	0.20	0.22	0.22	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21	0.20	-															
36. <i>H.kiziriani</i> HdL6	0.21	0																							

ND2 đã bước đầu cho thấy sông Hồng có thể là ranh giới tự nhiên đối với các nhánh di truyền khác biệt và các loài đã mô tả của giống *Hemiphyllodactylus*. Tuy nhiên, biên giới tự nhiên này lại không có vai trò trong việc ngăn cản sự trao đổi giữa các quần thể của nhóm *Gekko palmatus*. Cụ thể là không có sự phân tách rõ ràng về mặt di truyền giữa các quần thể của nhóm này ở phía Đông và phía Tây của sông Hồng. Hiện tượng này xảy ra có thể do khả năng phát tán cao của nhóm *Gekko palmatus* và khả năng thích nghi nhanh chóng với các môi trường sống mới của nhóm có phân bố rộng này. Ngoài ra, mức độ đa dạng loài và di truyền của giống *Hemiphyllodactylus* cao ở phía Tây sông Hồng cho thấy khu vực này là vùng bắt nguồn của nhiều nhánh di truyền và loài của giống này trước khi chúng phát tán sang phía Đông của sông Hồng.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi xin cảm ơn GS.TS Thomas Ziegler, TS Lưu Quang Vinh, TS Phạm Thế Cường đã tham gia khảo sát thực địa và cung cấp mẫu vật. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia thông qua đề tài mã số 106-NN.06-2016.59.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Uetz & J. Hosek (2017), *The Reptile Database*, <http://www.reptile-database.org>.
- [2] J. Loos, H. Von Wehrden, K.N. Dang, T. Ziegler (2012), "Niche segregation in microhabitat use in of three sympatric *Cyrtodactylus* in the Phong Nha - Ke Bang National Park, central Vietnam", *Herpetological Conservation and Biology*, **7**, pp.101-108.
- [3] L.L. Grismer, P.L. Jr. Wood, E.S.H. Quah, A. Shahri, M.A. Muin, M. Sumontha, A. Norhayati, A.M. Bauer, S. Wangkulangkul, J.L. Grismer, O.S.G. Pauwels (2012), "A phylogeny and taxonomy of the Thai-Malay Peninsula Bent-toed Geckos of the *Cyrtodactylus pulchellus* complex (Squamata: Gekkonidae): combined morphological and molecular analyses with descriptions of seven new species", *Zootaxa*, **3520**, pp.1-55.
- [4] N. Schneider, T.M. Phung, M.D. Le, T.Q. Nguyen & T. Ziegler (2014), "A new *Cyrtodactylus* (Squamata: Gekkonidae) from Khanh Hoa Province, southern Viet Nam", *Zootaxa*, **3785**, pp.518-532.
- [5] H. Rösler, A.M. Bauer, M. Heinicke, E. Greenbaum, T. Jackman, Q.T. Nguyen & T. Ziegler (2011), "Phylogeny, taxonomy,

and zoogeography of the genus *Gekko* Laurenti, 1768 with the revalidation of *G. reevesii* Gray, 1831 (Sauria: Gekkonidae)", *Zootaxa*, **2989**, pp.1-50.

[6] T.Q. Nguyen, T. Lehmann, M.D. Le, H.T. Duong, M. Bonkowski, T. Ziegler (2013), "A new species of *Hemiphyllodactylus* (Reptilia: Gekkonidae) from northern Vietnam", *Zootaxa*, **3736**, pp.89-98.

[7] G.R. Zug (2010), "Speciation and dispersal in a low diversity taxon: The Slender Geckos *Hemiphyllodactylus* (Reptilia, Gekkonidae)", *Smithsonian Contributions to Zoology*, **631**, pp.1-70.

[8] K.-Y. Zhou, Y.-Z. Liu, G.-P. Yang (1981), "Three new subspecies of *Hemiphyllodactylus yunnanensis* (Boulenger) from China", *Acta Zootaxonomica Sinica*, **6**, pp.202-209.

[9] T.Q. Nguyen, Y.-Y. Wang, J.-H. Yang, T. Lehmann, M.D. Le, T. Ziegler, M. Bonkowski (2013), "A new species of the *Gekko japonicus* group (Squamata: Sauria: Gekkonidae) from the border region between China and Vietnam", *Zootaxa*, **3652**, pp.501-518.

[10] R.H. Bain, M.M. Hurley (2011), "A biogeographic synthesis of the amphibians and reptiles of Indochina", *Bulletin of the American Museum of Natural History*, **360**, pp.1-138.

[11] F. Günther (2013), *Which importance has the Red River in Vietnam for the distribution of Goniurosaurus (Squamata: Eublepharidae) and Cyrtodactylus (Squamata: Gekkonidae)? A survey based on SDMs and niche comparisons*, Master thesis, University of Bonn, Germany.

[12] J.D. Thompson, T.J. Gibson, F. Plewniak, F. Jeanmougin & D.G. Higgins (1997), "The ClustalX windows interface: Flexible strategies for multiple sequence alignment aided by quality analysis tools", *Nucleic Acids Research*, **25**, pp.4876-4882.

[13] F. Ronquist, M. Teslenko, P. van der Mark, D.L. Ayres, A. Darling, S. Höhna, B. Larget, L. Liu, M.A. Suchard & J.P. Huelsenbeck (2012), "MrBayes 3.2: efficient Bayesian phylogenetic inference and model choice across a large model space", *Systematic Biology*, **61**, pp.539-542.

[14] D. Posada & K.A. Crandall (1998), "MODELTEST: testing the model of DNA substitution", *Bioinformatics*, **14**, pp.817-818.

[15] D.L. Swofford (2001), *PAUP*. Phylogenetic Analysis Using Parsimony (and other methods), version 4*, <http://www.tsu.edu/PDFFiles/CBER/Miranda/PAUP%20Manual.pdf>.

[16] V.Q. Luu, T. Calame, T.Q. Nguyen, M.D. Le, M. Bonkowski, T. Ziegler (2014), "A new species of the *Gekko japonicus* group (Squamata: Gekkonidae) from central Laos", *Zootaxa*, **3895**, pp.73-88.

Một số giải pháp về quy hoạch sử dụng đất và phát triển trồng cỏ làm thức ăn xanh cho trâu bò ở tỉnh Hà Giang

Nguyễn Quỳnh Hương*, Nguyễn Xuân Cự, Trần Thị Tuyết Thu

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 27/8/2018; ngày chuyển phản biện 30/8/2018; ngày nhận phản biện 28/9/2018; ngày chấp nhận đăng 4/10/2018

Tóm tắt:

Chăn nuôi trâu bò là nghề truyền thống của người dân ở Hà Giang. Ngoài cung cấp sức kéo và phân bón cho nông nghiệp, trâu bò còn cung cấp thịt, sữa và các sản phẩm có giá trị kinh tế đáp ứng nhu cầu tiêu dùng ngày càng cao của xã hội. Với lợi thế là vùng có diện tích tương đối rộng, địa hình và nguồn tài nguyên đất đa dạng, Hà Giang có nhiều thuận lợi để phát triển các cây trồng nông nghiệp và cỏ làm thức ăn cho gia súc. Chăn nuôi đại gia súc được xem là thế mạnh và đang dần trở thành nghề chính để giải quyết việc làm, tạo nguồn thu nhập, góp phần xóa đói giảm nghèo và vươn lên làm giàu của người dân Hà Giang. Chính vì vậy mà Hà Giang đã xây dựng đề án phát triển nửa triệu con đại gia súc vào năm 2025, trong đó chủ yếu là trâu bò. Để bảo đảm nguồn cung thức ăn cho số lượng lớn gia súc, Hà Giang đã xây dựng kế hoạch phát triển trồng cỏ với diện tích vào khoảng 26.768 ha vào năm 2025. Dựa trên kết quả khảo sát thực địa và những thí nghiệm trồng cỏ làm thức ăn gia súc ở Hà Giang, nghiên cứu này tập trung đánh giá thực trạng sử dụng đất và vấn đề phát triển đồng cỏ làm thức ăn chăn nuôi trâu bò ở Hà Giang. Trên cơ sở đó đề xuất những giải pháp cho việc quy hoạch sử dụng đất và phát triển trồng cỏ chăn nuôi ở tỉnh Hà Giang, nhằm đảm bảo nguồn cung thức ăn xanh cho nửa triệu con đại gia súc đến năm 2025 theo đề án phát triển chăn nuôi của tỉnh.

Từ khóa: chăn nuôi trâu bò, chuyển đổi cây trồng, quy hoạch sử dụng đất trồng cỏ.

Chỉ số phân loại: 1.7

Đặt vấn đề

Hà Giang là một tỉnh thuộc vùng núi phía Bắc Việt Nam, với đặc điểm địa hình chia cắt mạnh, kinh tế chủ yếu dựa vào nông nghiệp và tỷ lệ người dân tộc thiểu số cao nên có xuất phát điểm thấp. Tổng sản phẩm bình quân đầu người năm 2017 ước đạt 22,35 triệu đồng/người/năm, tăng 7,66% (bằng 1,59 triệu đồng) so với năm 2016 [1]. Tính đến thời điểm ngày 31/12/2017, số hộ nghèo trên địa bàn tỉnh Hà Giang, theo chuẩn nghèo đa chiều của Chính phủ áp dụng cho giai đoạn 2016-2020 là 60.428 hộ, chiếm 34,18% tổng số hộ trên địa bàn toàn tỉnh; trong đó, riêng 6 huyện nghèo có tỷ lệ hộ nghèo chiếm 50,18%. Số hộ cận nghèo là 24.752 hộ, chiếm 14,0% tổng số hộ của tỉnh [2].

Trong những năm gần đây, việc phát triển chăn nuôi gia súc được tỉnh hết sức chú trọng và xác định là một trong những giải pháp xóa đói giảm nghèo bền vững. Ở các huyện vùng cao, chăn nuôi đã mang lại nguồn thu nhập lớn cho người nông dân, chiếm 50-60% tổng thu nhập, đồng thời giải quyết khá tốt tình trạng lao động dư thừa ở vùng nông thôn. Chăn nuôi gia súc không chỉ là nguồn cung cấp thực phẩm cho con người, mà còn là nguồn sức kéo, nguồn phân bón hữu cơ, nguồn nguyên liệu cho công nghiệp chế biến; làm cân bằng môi trường sinh thái do tận dụng các phụ phẩm của ngành trồng trọt và các ngành

sản xuất khác tạo ra. Tỷ trọng chăn nuôi trong cơ cấu sản xuất nông lâm nghiệp đã tăng từ 20,4% năm 2005 lên 27,0% năm 2017 [1].

Tuy nhiên, do đặc điểm địa hình núi cao chia cắt, điều kiện khí hậu khắc nghiệt vào mùa đông, nguồn cung cấp thức ăn xanh cho gia súc tỉnh Hà Giang cũng gặp nhiều khó khăn. Diện tích đồng cỏ tự nhiên vào mùa đông thường bị thu hẹp, dẫn đến tình trạng gia súc thiếu thức ăn, nước uống, gây suy dinh dưỡng, mất sức đề kháng, dễ phát sinh bệnh tật hoặc có thể gây chết. Nhằm đảm bảo nguồn thức ăn xanh cho đàn trâu bò, đặc biệt là trong mùa đông khô lạnh, việc nghiên cứu các giải pháp phát triển nguồn thức ăn xanh có vai trò rất quan trọng. Trong đó, việc sử dụng đất cho phát triển trồng cây thức ăn gia súc được xem là giải pháp quan trọng hàng đầu, góp phần giải quyết nguồn cung cấp thức ăn xanh cho gia súc nói chung và trâu bò nói riêng. Xuất phát từ thực tiễn trên, nghiên cứu này nhằm đánh giá thực trạng nguồn cung cấp thức ăn xanh và đề xuất một giải pháp phục vụ cho việc quy hoạch sử dụng đất trồng cây thức ăn cho chăn nuôi trâu bò thịt ở tỉnh Hà Giang.

Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu áp dụng phương pháp đánh giá nhanh nông thôn (RRA) trong điều tra thực địa với phiếu câu hỏi đã chuẩn bị

*Tác giả liên hệ: Email: huong.mt93@gmail.com

Some solutions for land use planning and grass planting development to feed cattle in Ha Giang province

Quynh Huong Nguyen*, Xuan Cu Nguyen,
Thi Tuyet Thu Tran

VNU University of Science, Vietnam National University (VNU),
Hanoi

Received 27 August 2018; accepted 4 October 2018

Abstract:

Cattle raising is a traditional occupation of Ha Giang farmers. In addition to providing traction and fertilizer for agriculture, cattle also provides meat, milk and other products with high economic values to meet the increasing demand of the society. With the advantage of relatively wide area, diverse topography and land resources, Ha Giang has advantages to develop a variety of crops of grasses for livestock. Cattle raising is considered as both a strength and a traditional profession and is gradually becoming the main occupation to create jobs, generate income contributing to hunger eradication and poverty reduction of people in Ha Giang. Therefore, Ha Giang has developed a project to raise a half of a million cattle in 2025, mainly bull and buffalo. To ensure the supply of food for large numbers of livestock, Ha Giang also plans to grow grass with an area of about 26,768 hectares by 2025. Based on the field survey and results of grass-planting for cattle in Ha Giang province, this study focuses on assessing land use status and the issue of grass field development for cattle in Ha Giang. Based on that, solutions for land use planning and grass planting development in Ha Giang Province will be proposed to ensure the supply of green food to a half of a million cattle by 2025 according to the project of livestock development of the province.

Keywords: cattle farming, crop conversion, land use planning of grass planting.

Classification number: 1.7

sản, kết hợp với phòng vấn trực tiếp cán bộ lãnh đạo ở Sở Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, Phòng Nông nghiệp của các huyện và người dân trực tiếp đang chăn nuôi trâu bò trên địa bàn tỉnh Hà Giang. Dựa trên các số liệu điều tra thực tiễn, các kết quả thực nghiệm trồng cỏ trên đồng ruộng tại Hà Giang của đề tài KHCN-TB.09C/13-18, và bản quy hoạch sử dụng đất đến năm 2020 của tỉnh Hà Giang, nghiên cứu tập trung phân tích thực trạng phát triển chăn nuôi và khả năng cung cấp thức ăn xanh cho trâu bò ở tỉnh Hà Giang. Trên cơ sở đó đề xuất các giải pháp quy hoạch sử dụng đất cho phát triển nguồn thức ăn xanh phục vụ cho phát triển chăn nuôi trâu bò thịt ở Hà Giang.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Thực trạng sử dụng đất nông nghiệp và chăn nuôi trâu bò ở tỉnh Hà Giang

Sử dụng đất và một số cây trồng nông nghiệp chính ở tỉnh Hà Giang: Hà Giang có diện tích tự nhiên là 792.948,34 ha, trong đó chủ yếu là đất nông nghiệp (645.361,33 ha, chiếm 81,39% diện tích toàn tỉnh). Tuy nhiên, diện tích đất sản xuất nông nghiệp với các cây trồng ngắn ngày chỉ có 197.894,65 ha, chiếm 24,96% diện tích đất tự nhiên toàn tỉnh (bảng 1) [1].

Bảng 1. Hiện trạng sử dụng đất nông nghiệp (tính đến ngày 1/1/2017).

Chỉ tiêu sử dụng đất	Diện tích (ha)	Cơ cấu (%)
Đất sản xuất nông nghiệp	197.894,65	30,66
Đất lâm nghiệp có rừng	445.398,19	69,02
Đất nuôi trồng thủy sản	1.866,73	0,29
Đất nông nghiệp khác	201,76	0,03
Tổng diện tích đất nông nghiệp	645.361,33	100

Nông nghiệp là ngành sản xuất quan trọng ở Hà Giang, với giá trị sản xuất năm 2017 là trên 5.872 tỷ đồng, trong đó trồng trọt đạt 4.284 tỷ đồng (72,96% giá trị sản xuất nông nghiệp) và chăn nuôi đạt 1.586 tỷ đồng (chiếm 27% giá trị sản xuất nông nghiệp) [1].

Lúa là cây lương thực chủ yếu với diện tích đất sử dụng trong năm 2017 là 37.512 ha. Trong năm có thể trồng tới 3 vụ lúa, trong đó lúa xuân có diện tích 9.221,6 ha, lúa mùa là 27.811,4 ha và lúa trồng cạn là 479 ha. Đáng chú ý là năng suất lúa trồng cạn rất thấp, chỉ có 22,18 tạ/ha so với lúa vụ xuân là 57,03 tạ/ha và mùa là 56,70 tạ/ha. Diện tích lúa cạn có nhiều ở các huyện như Xín Mần 205 ha, Bắc Quang 137,6 ha và Hoàng Su Phì 71,5 ha [1].

Ngô cũng là cây lương thực quan trọng ở Hà Giang, với diện tích 53.713,6 ha và năng suất trung bình 34,64 tạ/ha. Ngoài lúa và ngô, Hà Giang còn có diện tích trồng các loại cây lương thực khác như sắn (4.980 ha), khoai sọ (641 ha), dong riềng (2.366 ha) [1]. Ngoài ra, tỉnh còn phát triển trồng khoảng 700 ha cây tam giác mạch để bổ sung nguồn lương thực và phục vụ nhu cầu du lịch trên các huyện vùng cao núi đá.

Thực trạng chăn nuôi trâu bò ở tỉnh Hà Giang: phát triển chăn nuôi gia súc nói chung và trâu bò nói riêng là một trong những chương trình kinh tế được tỉnh hết sức chú trọng, coi đó là một trong những giải pháp để xóa đói giảm nghèo bền vững. Nhờ có các chính sách khuyến khích sản xuất, tỷ trọng chăn nuôi trong sản xuất nông lâm nghiệp ở Hà Giang đã tăng nhanh từ 20,4% năm 2005 lên 25,9% năm 2010 và 31,4% vào năm 2017 [2].

Tổng đàn trâu bò thịt ở Hà Giang năm 2017 là 281.803 con, trong đó số trâu là 171.342 con, bò 110.461 con [1].

Bảng 2. Tình hình chăn nuôi trâu bò ở Hà Giang năm 2017.

Đơn vị tính: con

TT	Địa phương	Bò	Trâu	Tổng số
1	TP Hà Giang	280	2.687	2.967
2	Huyện Bắc Quang	605	22.081	22.686
3	Huyện Quang Bình	173	22.668	22.841
4	Huyện Vị Xuyên	3.600	34.858	38.458
5	Huyện Bắc Mê	7.535	19.178	26.713
6	Huyện Hoàng Su Phì	5.982	23.087	29.069
7	Huyện Xín Mần	9.451	21.028	30.479
8	Huyện Quản Bạ	14.542	6.890	21.432
9	Huyện Yên Minh	21.040	13.739	34.779
10	Huyện Đồng Văn	21.033	949	21.982
11	Huyện Mèo Vạc	26.220	4.177	30.397
	Toàn tỉnh	110.461	171.342	281.803

Hiện nay, Hà Giang có 108.288 hộ chăn nuôi trâu bò, nhưng chỉ có 298 hộ chăn nuôi với quy mô từ 10 con trở lên, còn lại là các hộ chăn nuôi nhỏ lẻ dưới 5 con trâu bò/hộ với hình thức chăn thả kết hợp với nuôi nhốt. Ưu điểm của hình thức chăn nuôi này là vừa tận dụng được nguồn thức ăn có trong tự nhiên, vừa tận dụng được lao động nông nhàn trong gia đình. Tuy nhiên, hình thức chăn nuôi này có hiệu quả kinh tế không cao, không hình thành sản xuất hàng hóa, hơn nữa công tác quản lý đàn gia súc và tiêu thụ gặp nhiều khó khăn. Gần đây, do những hạn chế về điều kiện chăn thả và nhu cầu phát triển kinh tế nên hình thức nuôi nhốt với quy mô bán thâm canh và thâm canh cũng tăng dần, đặc biệt là ở các địa phương có tiềm năng phát triển chăn nuôi trâu bò như Bắc Quang, Quang Bình, Vị Xuyên, Hoàng Su Phì. Do vậy, nhu cầu nguồn cung cấp thức ăn xanh cho trâu bò cũng tăng lên nhanh chóng.

Bảng 3. Kế hoạch phát triển chăn nuôi trâu bò và trồng cỏ ở Hà Giang.

Năm	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025
Số lượng trâu, bò (con)	281.803	295.512	309.800	324.706	340.309	356.686	373.729	391.551	405.260
Diện tích trồng cỏ (ha)	21.658	22.207	22.778	23.374	23.997	24.652	25.334	26.047	26.786

Theo định hướng phát triển đến năm 2025, Hà Giang có tổng đàn đại gia súc là hơn 400.000 con, trong đó đàn trâu bò vào khoảng 390.000 con; đưa tỷ trọng chăn nuôi trong ngành nông nghiệp lên 35%. Hà Giang khuyến khích phát triển chăn nuôi trâu bò theo quy mô trang trại hoặc gia trại, phấn đấu đến năm 2025 toàn tỉnh có ít nhất là 300 trang trại, gia trại với quy mô từ 30 con trở lên. Mở rộng hình thức chăn nuôi trang trại và gia trại tập trung; có khoảng 10 doanh nghiệp đầu tư vào lĩnh vực chăn nuôi, mở rộng diện tích trồng cỏ để cung cấp đủ lượng thức ăn thô xanh cho đàn trâu bò [3].

Đánh giá tiềm năng phát triển trồng cây thức ăn cho chăn nuôi trâu bò

Tình hình phát triển cây thức ăn chăn nuôi: Hà Giang là một trong những tỉnh có sự quan tâm sớm phát triển trồng cỏ làm thức ăn cho gia súc. Diện tích trồng cỏ đã tăng nhanh từ 2.665 ha năm 2006 lên 18.760 ha năm 2010 và 21.658 ha năm 2015. Nhiều giống cỏ mới đã được đưa vào trồng ở Hà Giang từ năm 2002, tuy nhiên hiện nay phổ biến chỉ tồn tại một số giống cỏ có năng suất cao; trong đó phổ biến là cỏ Voi với tỷ lệ khoảng 70% về diện tích trồng, cỏ Guatemala khoảng 20%, còn lại là các loại cỏ khác. Các huyện có diện tích cỏ lớn như Mèo Vạc, Quản Bạ, Yên Minh, Hoàng Su Phì... Với nguồn thức ăn trong tự nhiên phong phú và diện tích trồng cỏ khá lớn nên về cơ bản Hà Giang có thể đáp ứng được nguồn cung thức ăn xanh cho đàn trâu bò hiện có trong vụ xuân hè. Tuy nhiên, vào vụ đông vẫn xảy ra tình trạng thiếu cỏ do thời tiết rét đậm rét hại, khô hanh kéo dài nên hạn chế sự sinh trưởng của cỏ. Do vậy, vấn đề cung cấp thức ăn xanh cho chăn nuôi trong mùa khô lạnh vẫn chưa được khắc phục. Trâu bò bị chết đói và rét trong mùa đông lạnh là rất phổ biến, gây thiệt hại lớn cho người chăn nuôi. Để đáp ứng nhu cầu thức ăn xanh cho mục tiêu phát triển nửa triệu con đại gia súc đến năm 2025, Hà Giang đã xây dựng kế hoạch tăng diện tích trồng cỏ tương ứng với kế hoạch tăng số lượng trâu bò trong từng năm (bảng 3) [4]. Tuy nhiên, kế hoạch phát triển diện tích trồng cỏ được xây dựng dựa trên cơ sở lý thuyết 400 m²/1 con trâu bò mà thiếu các cơ sở thực tiễn như quỹ đất trồng cỏ không được quy hoạch rõ ràng và năng suất cỏ thực tế do người dân trồng là rất thấp. Do vậy, diện tích thực tế có thể phải tăng lên khá nhiều (gấp 1,5 đến 2,0 lần so với kế hoạch) thì mới đáp ứng được nhu cầu thức ăn cho số lượng trâu bò tăng thêm theo kế hoạch.

Một số hạn chế trong tổ chức chăn nuôi và trồng cỏ làm thức ăn gia súc ở Hà Giang: mặc dù Hà Giang đã có nhiều chính sách hỗ trợ công tác chăn nuôi trâu bò ở địa phương như: hỗ trợ vốn, kỹ thuật chăn nuôi thú y, cải thiện con giống... Tuy nhiên, để có thể hoàn thành chỉ tiêu phát triển một nửa triệu con

đại gia súc vào năm 2025, Hà Giang cần có các chính sách đồng bộ để thúc đẩy đưa chăn nuôi đại gia súc thành ngành kinh tế quan trọng của tỉnh. Trong đó, các giải pháp tăng nguồn cung thức ăn xanh, đặc biệt là trong mùa đông lạnh được xem là một trong những hướng ưu tiên để đảm bảo thức ăn cho đàn trâu bò đến gần 400 nghìn con. Xác định trồng cỏ là hướng đi chủ yếu để giải quyết bài toán thức ăn cho trâu bò, Hà Giang đã rất tích cực, chủ động trong việc đưa các giống cỏ mới vào trồng khá phổ biến trên địa bàn toàn tỉnh.

Tuy nhiên, một thực tế là các giải pháp kỹ thuật thâm canh cỏ trồng ở Hà Giang trong thời gian qua chưa được quan tâm đầy đủ. Do vậy, năng suất cỏ trồng thường đạt rất thấp so với năng suất tiềm năng của chúng. Kết quả điều tra thực tế cho thấy, năng suất trung bình của cỏ Voi ở Hà Giang chỉ vào khoảng 100-120 tấn/ha/năm; trong khi tiềm năng năng suất của giống cỏ này lên đến 200-250 tấn/ha. Do vậy, về lý thuyết để bảo đảm thức ăn xanh cho 1 con trâu/bò chỉ cần khoảng 400-500 m², nhưng thực tế ở Hà Giang trung bình đã có khoảng 600-700 m² cỏ cho 1 con trâu/bò nhưng vẫn không đáp ứng đủ nguồn thức ăn để chăn nuôi.

Một vấn đề khác là Hà Giang đã rất chú trọng đến phát triển trồng cỏ, nhưng chưa có giải pháp cụ thể về quy hoạch và bố trí các diện tích đất trồng cỏ cụ thể. Ngay trong kế hoạch phân bổ diện tích sử dụng đất trong kỳ kế hoạch 2016-2020 của tỉnh, Hà Giang cũng không có điều chỉnh diện tích cho đất trồng cỏ chăn nuôi. Trên thực tế, cỏ thường được trồng ở các mảnh đất nhỏ lẻ, xen kẽ hoặc xung quanh khu vực dân cư hoặc ven đường theo hướng tận dụng đất hoang hóa là chính. Cho đến nay, Hà Giang vẫn chưa có quy hoạch cụ thể các vùng phát triển đồng cỏ để phát triển nguồn cung thức ăn cho nửa triệu con đại gia súc đến 2025. Đây sẽ là một khó khăn không nhỏ để có thể phát triển chăn nuôi trang trại/gia trại với số lượng lớn theo hướng sản xuất hàng hóa và xây dựng thương hiệu cho sản phẩm từ trâu bò của Hà Giang.

Giải pháp quy hoạch sử dụng đất và phát triển trồng cỏ làm thức ăn cho trâu bò

Quy hoạch đất trồng cỏ làm thức ăn cho trâu bò: để phát triển nửa triệu con đại gia súc đến năm 2025 và phát triển chăn nuôi theo quy mô trang trại/gia trại với số lượng lớn, việc bảo đảm nguồn cung cấp thức ăn xanh cho trâu bò được xem là có ý nghĩa quan trọng hàng đầu. Chăn nuôi theo hướng sản xuất hàng hóa không thể chỉ dựa vào nguồn thức ăn có sẵn trong tự nhiên, do vậy việc quy hoạch những vùng đất thích hợp để trồng cỏ tập trung càng trở nên rất cần thiết. Tỉnh cần có kế hoạch điều tra, thống kê chính xác toàn bộ diện tích trồng cỏ hiện có, đánh giá năng suất và khả năng cung cấp thức ăn cho trâu bò hàng năm. Trên cơ sở đó lập quy hoạch các vùng đất thích hợp để trồng cỏ gắn với kế hoạch phát triển chăn nuôi của tỉnh [4].

Theo kế hoạch phát triển chăn nuôi của Hà Giang, từ năm 2018 đến 2025 số trâu bò sẽ tăng thêm 90.142 con và diện tích cỏ trồng mới là 4.579 ha. Như vậy, trung bình hàng năm số lượng trâu bò tăng thêm là 12-13 nghìn con và diện tích cỏ phải

trồng mới là 600-700 ha. Theo đó, từ năm 2018 đến 2020 phải trồng mới là 1.167 ha cỏ và từ năm 2020 đến năm 2025 phải trồng mới 3.412 ha để đạt diện tích cỏ 26.786 ha vào năm 2025 (bảng 3). Nhưng trên thực tế trong quy hoạch sử dụng đất của tỉnh lại không có phân bổ quỹ đất này. Đây có lẽ cũng là bài toán cần được giải đáp trong quy hoạch sử dụng đất của tỉnh nói chung và từng huyện nói riêng. Đặc biệt là khi có các doanh nghiệp đầu tư xây dựng trang trại chăn nuôi trâu bò quy mô lớn hàng trăm con.

Do sự đa dạng của các hình thức chăn nuôi và nguồn tài nguyên đất, Hà Giang rất khó có thể quy hoạch những vùng đất diện tích lớn để trồng cỏ. Biện pháp thích hợp nhất là quy hoạch những diện tích vừa phải theo quy mô phát triển chăn nuôi, thường vào khoảng 1-2 ha cho quy mô chăn nuôi trang trại hoặc gia trại khoảng 30-40 con. Kết hợp với sử dụng các diện tích nhỏ lẻ khác để trồng cỏ chăn nuôi. Trong trường hợp chăn nuôi quy mô lớn, tùy theo từng trường hợp mà có quy hoạch cụ thể về sử dụng đất cho phát triển nguồn thức ăn cho thích hợp. Hà Giang có thể cân đối các diện tích cây trồng nông nghiệp và lập quy hoạch chuyển đổi các vùng trồng cỏ chăn nuôi tập trung ở các huyện có tiềm năng đất đai và phát triển chăn nuôi trâu bò như Hoàng Su Phì, Xín Mần, Quản Bạ, Yên Minh, Đồng Văn, Mèo Vạc, Bắc Mê, Vị Xuyên.

Chuyển đổi một phần diện tích đất trồng cây hàng năm sang trồng cỏ chăn nuôi: nhằm đảm bảo ổn định nguồn thức ăn xanh cho phát triển đàn trâu bò, Hà Giang có thể chuyển đổi một phần diện tích đất trồng cây lương thực có năng suất thấp, kém hiệu quả như đất lúa 1 vụ, đất trồng ngô, trồng sắn... sang trồng cỏ gắn với chăn nuôi đại gia súc.

Trước hết, Hà Giang có thể xem xét chuyển đổi một phần diện tích lúa cạn (trong tổng số trên 600 ha) sang trồng cỏ vì năng suất lúa cạn rất thấp (19,5 tạ/ha) nên hiệu quả sử dụng đất hạn chế. Những huyện có diện tích lúa cạn nhiều là Bắc Quang 143,5 ha; Bắc Mê 232,2 ha; Xín Mần 179,2 ha; Hoàng Su Phì 69,6 ha và huyện Mèo Vạc 43,7 ha. Trong đó có những huyện năng suất lúa cạn chỉ vào khoảng 15-16 tạ/ha như Bắc Mê, Đồng Văn, Mèo Vạc cần mạnh dạn xem xét việc chuyển đổi một phần sang trồng cỏ chăn nuôi.

Sắn cũng là diện tích có thể chuyển đổi một phần sang trồng cỏ, vì sắn là cây thường gây thoái hóa đất khá mạnh, đặc biệt là làm gia tăng xói mòn, rửa trôi đất. Với diện tích sắn toàn tỉnh vào khoảng 4.560 ha, năng suất chỉ đạt 70-80 tấn/ha nên có thể chuyển đổi sang trồng cỏ ở những nơi thích hợp. Đặc biệt là các địa phương có diện tích sắn lớn như Quang Bình, Hoàng Su Phì, Bắc Mê, Bắc Quang, Yên Minh.

Hà Giang có diện tích trồng ngô khá lớn (54.802,4 ha), phân bố rộng khắp ở các địa phương trong tỉnh (thường vào khoảng 5-6 nghìn ha/huyện), năng suất ngô tương đối thấp (trung bình 34 tạ/ha) nên hiệu quả không cao. Tuy nhiên, ngô lại là cây lương thực quan trọng nên cần có sự chọn lọc kỹ những khu vực chuyển đổi sang trồng cỏ cho phù hợp với điều kiện ở từng địa phương. Hơn nữa, một phần diện tích trồng ngô có thể linh

hoạt chuyển sang trồng ngô dày với mục đích lấy sinh khối làm thức ăn cho gia súc. Kết quả nghiên cứu của đề tài KHCN-TB.09C/13-18 đã thử nghiệm trồng ngô dày cho năng suất chất xanh lên đến 58 tấn/ha, có tiềm năng phát triển tốt để cung cấp thức ăn xanh có chất lượng cao cho trâu bò [5, 6].

Ngoài ra, để đảm bảo nguồn cung thức ăn cho mục tiêu chiến lược tái cơ cấu ngành chăn nuôi đến năm 2020, Hà Giang cần thiết phải nghiên cứu chuyển đổi một số diện tích đất xấu sang trồng cỏ. Trước hết, có thể nghiên cứu chuyển đổi một phần đất đã bị suy thoái ở mức trung bình (trên 77.000 ha, chiếm khoảng 10% tổng diện tích tự nhiên toàn tỉnh) sang trồng cỏ [3]. Việc làm này không chỉ làm tăng cung cấp thức ăn cho gia súc mà còn có vai trò quan trọng cải tạo và phục hồi các diện tích đất đã bị thoái hóa.

Việc chuyển đổi đất lúa kém hiệu quả sang trồng cây thức ăn gia súc hoặc tận dụng thời gian bỏ hóa của đất để trồng cây thức ăn gia súc phát triển chăn nuôi sẽ làm tăng hệ số sử dụng đất, góp phần giải quyết được tình trạng thiếu thức ăn xanh cho gia súc trong vụ đông để thúc đẩy phát triển chăn nuôi đại gia súc và góp phần nâng cao thu nhập cho người dân địa phương.

Thử nghiệm và nhân rộng một số giống cỏ có năng suất cao, thích hợp với điều kiện địa phương: cùng với các giải pháp mở rộng diện tích, Hà Giang cần tăng cường nghiên cứu thử nghiệm và nhân rộng diện tích một số giống cỏ có năng suất cao trên địa bàn toàn tỉnh. Bên cạnh đó, cần có các giải pháp khuyến nông, hướng dẫn người dân kỹ thuật thâm canh tăng năng suất và khai thác có hiệu quả diện tích cỏ hiện có để tăng khả năng cung cấp thức ăn xanh cho trâu bò. Các kết quả nghiên cứu của đề tài KHCN-TB.09C/13-18 đã thử nghiệm trồng 12 giống cây cỏ làm thức ăn gia súc (VA06, cỏ Voi xanh, Panicum maximum TD58, Guatemala, Brachiaria Brizantha, B. Mulato II, Voi Florida, Voi Pakchong, Ngô NK4300, Ngô LCH9, Cao lương địa phương Lào Cai, Cao lương nhập ngoại BMR6) cho thấy giống cỏ Voi Pakchong, VA06 (thuộc nhóm cỏ thân đứng) và TD58 (thuộc nhóm cỏ thân bụi) và giống ngô NK4300 có khả năng sinh trưởng tốt và cho năng suất cao, phù hợp với điều kiện sinh thái ở Hà Giang [7]. Giống cỏ Voi Pakchong cho năng suất trên 188 tấn/ha/năm, cỏ VA06 178 tấn/ha/năm, cỏ Panicum maximum TD58 là 127 tấn/ha/năm. Đặc biệt là cỏ Voi xanh có năng suất rất cao (trên 200 tấn/ha) và chất lượng tốt, thích hợp với điều kiện địa phương, có thể nhân rộng trên địa bàn tỉnh Hà Giang. Đối với giống ngô NK4300 có thể chuyển đổi trồng dày làm thức ăn xanh cho gia súc, năng suất trong vụ hè thu lên đến trên 50 tấn/ha. Giống ngô NK4300 có thể trồng ở các đất ruộng một vụ, các nương rẫy thấp, bãi ven sông suối để thu chất xanh chăn nuôi trâu bò nhiều vụ trong năm.

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, Hà Giang là tỉnh có tiềm năng lớn về đất đai và các điều kiện tự nhiên thuận lợi để phát triển chăn nuôi trâu bò. Để bảo đảm nguồn cung cấp thức ăn xanh cho khoảng nửa triệu con đại gia súc theo đề án phát triển chăn nuôi của tỉnh đến 2025, Hà Giang cần đẩy mạnh phát

triển cả về diện tích lẫn đầu tư kỹ thuật thâm canh tăng năng suất cỏ làm thức ăn xanh cho chăn nuôi. Bên cạnh đó, cần có các giải pháp cải tạo các đồng cỏ hiện có, sử dụng một số giống cỏ có năng suất cao như cỏ Voi xanh, VA06 và Guatemala trồng trên các diện tích thích hợp để tăng nhanh nguồn cung thức ăn xanh cho trâu bò.

Những giải pháp chủ yếu về quy hoạch sử dụng đất là chuyển đổi một phần các diện tích đất đã bị thoái hóa, đất trồng cây lương thực một vụ hoặc năng suất thấp như lúa cạn, sắn, ngô sang trồng thâm canh cỏ. Ngoài ra, có một số giải pháp khác như chuyển đổi trồng ngô lấy hạt sang trồng ngô dày làm thức ăn cho gia súc ở những nơi thích hợp. Những giải pháp này không chỉ góp phần tăng hệ số sử dụng đất, giải quyết được tình trạng thiếu thức ăn xanh cho gia súc trong vụ đông, mà còn góp phần cải tạo bảo vệ đất, hạn chế xói mòn đất và nâng cao hiệu quả kinh tế của quá trình sản xuất, góp phần xóa đói giảm nghèo và giúp người dân vươn lên làm giàu từ quá trình chăn nuôi trâu bò.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này sử dụng thông tin, số liệu của đề tài KHCN-TB.09C/13-18. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn sự cho phép của Chủ nhiệm đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cục Thống kê Hà Giang (2017), *Niên giám thống kê tỉnh Hà Giang năm 2017*.
- [2] UBND tỉnh Hà Giang (2018), *Kế hoạch số 68/KH-UBND về “Thực hiện Chương trình giảm nghèo bền vững trên địa bàn Hà Giang năm 2018”*.
- [3] UBND tỉnh Hà Giang (2017), *Quyết định số 2265/QĐ-UBND ngày 31/10/2017 của UBND tỉnh về việc ban hành “Đề án phát triển nửa triệu con đại gia súc hàng hóa tỉnh Hà Giang giai đoạn 2018-2020, tầm nhìn đến năm 2025”*.
- [4] Sở Nông nghiệp và Phát triển nông thôn Hà Giang (2017), *Kế hoạch phát triển diện tích trồng cỏ mới đến năm 2025*.
- [5] Trần Thị Tuyết Thu, Nguyễn Xuân Cự (2016), “Phát triển nguồn thức ăn xanh thô: giải pháp cho sự phát triển chăn nuôi trâu bò quy mô trang trại bền vững ở vùng Tây Bắc”, *Kỷ yếu Hội thảo khoa học: Thực trạng và giải pháp phát triển nguồn thức ăn xanh sạch cho trâu bò theo quy mô trang trại tại vùng Tây Bắc*, Đề tài mã số KHCN-TB.09C/13-18, tr 93-97.
- [6] Nguyễn Quang Tin, Nguyễn Việt Cường, Nguyễn Thị Biền (2016), “Nghiên cứu trồng cây thức ăn gia súc trên đất lúa một vụ, năng suất thấp bắp bình ở vùng núi phía Bắc”, *Kỷ yếu Hội thảo khoa học: Thực trạng và giải pháp phát triển nguồn thức ăn xanh sạch cho trâu bò theo quy mô trang trại tại vùng Tây Bắc*, Đề tài mã số KHCN-TB.09C/13-18, tr 53-57.
- [7] Nguyễn Thị Biền, Nguyễn Việt Cường, Lê Thiết Hải, Lưu Ngọc Quyên Nguyễn Quang Tin (2016), “Một số giải pháp chuyển đổi đất một vụ lúa năng suất thấp canh tác nhờ nước trời sang trồng cây thức ăn gia súc”, *Kỷ yếu Hội thảo khoa học: Thực trạng và giải pháp phát triển nguồn thức ăn xanh sạch cho trâu bò theo quy mô trang trại tại vùng Tây Bắc*, Đề tài mã số KHCN-TB.09C/13-18, tr 33-38.

Ứng dụng phương pháp điện di mao quản trong kiểm soát chất lượng thực phẩm bổ sung amino axit mạch nhánh

Nguyễn Thanh Đàm, Vũ Minh Tuấn, Nguyễn Mạnh Huy,
Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt*

*Phòng thí nghiệm trọng điểm về Công nghệ phân tích phục vụ Kiểm định môi trường và An toàn thực phẩm,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

Ngày nhận bài 28/6/2018; ngày chuyển phản biện 3/7/2018; ngày nhận phản biện 30/7/2018; ngày chấp nhận đăng 6/8/2018

Tóm tắt:

Các amino axit mạch nhánh (BCAA) gồm L-valine (Val), L-leucine (Leu) và L-isoleucine (Ile) là những amino axit thiết yếu, đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển cơ bắp nên thường được bổ sung trong các loại thực phẩm dùng cho vận động viên, người tập thể hình. Nghiên cứu này trình bày việc ứng dụng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc (CE-C⁴D) kết hợp với thiết kế thí nghiệm theo phương pháp mặt mục tiêu sử dụng mô hình lập tâm (RSM-CCD) nhằm tối ưu hóa quy trình phân tích các BCAA trong thực phẩm bổ sung. Các điều kiện tối ưu được xác định bao gồm dung dịch điện ly nền (BGE) là dung dịch axit citric 1,11M, bổ sung polyethylene glycol (PEG) 2,32%, điện thế tách -16,9 kV và thời gian bơm mẫu 45 giây. Quá trình thẩm định quy trình được thực hiện thông qua việc xác định một loạt các thông số về giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), hệ số tương quan đường chuẩn (R²), độ đúng và độ chụm. Quy trình sau đó đã được áp dụng để phân tích 4 mẫu thật, kết quả cho thấy sự phù hợp tương đối tốt giữa hàm lượng BCAA đo được bằng CE-C⁴D với thông tin đưa ra từ nhà sản xuất.

Từ khóa: amino axit mạch nhánh, dinh dưỡng thể chất, điện di mao quản, kế hoạch hóa thực nghiệm.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Các amino axit mạch nhánh (BCAA) bao gồm L-valine (Val), L-leucine (Leu) và L-isoleucine (Ile) là các amino axit thiết yếu của cơ thể, thường được sử dụng nhiều trong sản xuất dược phẩm [1]. Trong lĩnh vực thực phẩm, các BCAA được sử dụng rộng rãi trong đồ uống thể thao và thực phẩm dinh dưỡng, bao gồm thực phẩm bổ sung dùng cho các vận động viên [2]. Trong thời gian gần đây, tại nước ta, xu hướng tập thể hình nhằm nâng cao sức khỏe và cải thiện vóc dáng đang rất phát triển, đặc biệt là trong giới trẻ. Với những lợi ích trong việc duy trì và xây dựng cơ bắp, các loại thực phẩm bổ sung BCAA cũng rất được ưu chuộng bởi những người tập thể hình. Rất nhiều sản phẩm bổ sung BCAA có mặt trên thị trường, bao gồm dạng viên nén, viên nang, dạng bột... Cùng với sự phát triển của thị trường tiêu thụ, các loại hàng giả, hàng nhái cũng bắt đầu xuất hiện. Bên cạnh đó, năng lực của người tiêu dùng trong nước chưa thật sự cao, công tác quản lý thị trường chưa thật sự tốt. Thực trạng này đặt ra yêu cầu cần thiết phải có các biện pháp nhằm kiểm soát chất lượng của

mặt hàng này. Việc xác minh hàng giả, hàng nhái, ngoài các biện pháp quản lý còn có thể được thực hiện thông qua xác định hàm lượng của các thành phần chính trong sản phẩm (như hàm lượng của Val, Leu và Ile). Tuy vậy, hiện nay trong nước chưa có các công bố về xác định hàm lượng các BCAA trong thực phẩm.

Trên thế giới đã có một số nghiên cứu xác định hàm lượng của các amino axit trong thực phẩm nói chung và thực phẩm bổ sung nói riêng. Omar và cộng sự (2017) đã dùng thiết bị điện di mao quản (CE) kết hợp detector UV (CE-UV) để xác định 6 amino axit tự do (alanine, asparagine, glutamine, proline, serine và valine) trong thực phẩm với khoảng tuyến tính 2,5-40 mg/l [3]. Shigeki Akamatsu và cộng sự (2013) đã phân tích đồng thời 16 amino axit tự do (bao gồm valine, tổng leucine và isoleucine) trong thực phẩm chức năng sữa ong chúa với LOD từ 0,61-10,5 µg/g bằng CE ghép nối khối phổ (CE-MS) [4]. Dazhong Shen và cộng sự (2013) đã sử dụng CE kết hợp detector độ dẫn không tiếp xúc cộng hưởng vi phân (CE-DRC⁴D) để phân tích 10 amino axit (bao gồm

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

Application of capillary electrophoresis in quality control of branched-chain amino acid supplements

Thanh Dam Nguyen, Minh Tuan Vu,
Manh Huy Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham*

VNU Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

Received 28 June 2018; accepted 6 August 2018

Abstract:

Branched-chain amino acids (BCAAs) including L-valine (Val), L-leucine (Leu) and L-isoleucine (Ile) are essential amino acids, which play an important role in muscle development, and are often added in food for athletes or bodybuilders. This study presents the application of capillary electrophoresis using a contactless conductivity detector (CE-C⁴D) combined with the experimental design using the response surface methodology with central composite design (RSM-CCD) to optimize the analytical process of BCAAs in food supplements. The optimum conditions to be determined include the background electrolyte (BGE) as 1.11M citric acid solution added with 2.32% of PEG (m/v), -16.9 kV of applied voltage, and 45 seconds of injection time. Method validation is performed by defining limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), linearity (R²), trueness, and precision. The procedure was used to analyse four of real samples, which showed a quite good fit between the BCAAs content measured with CE-C⁴D and the information provided by the manufacturers.

Keywords: branched-chain amino acids, capillary electrophoresis, design of experiments, physical nutrition.

Classification number: 2.4

valine và leucine) với LOD từ 0,1-0,4 μ M [5]. Trong các nghiên cứu trên, chỉ nghiên cứu của Akamatsu bao gồm cả 3 amino axit mạch ngắn, trong đó không phân biệt leucine và isoleucine, kết quả đưa ra dưới dạng hàm lượng tổng của 2 amino axit này. Để tách biệt leucine và isoleucine, Ting Wang và cộng sự (2015) đã thực hiện dẫn xuất hoá bằng n-propyl clorofomat sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép nối khối phổ 2 lần (HPLC-MS/MS) [6]. Đây là biện pháp tốn kém và khó thực hiện, yêu cầu trang thiết bị đắt tiền cũng như kỹ thuật cao.

Bên cạnh các phương pháp sắc ký truyền thống vốn có chi phí cao, CE với các ưu điểm như “xanh” hơn (ít sử dụng các dung môi hữu cơ độc hại), chi phí thấp hơn là một phương pháp nhiều tiềm năng trong phân tích thực phẩm nói chung và kiểm soát chất lượng thực phẩm bổ sung BCAA nói riêng. Ứng dụng CE trong phân tích hàm lượng các BCAA, thông qua đó kiểm soát chất lượng mặt hàng thực phẩm bổ sung BCAA là một hướng đi mới, thiết thực và khả thi. Bài báo này trình bày những kết quả đạt được khi sử dụng CE-C⁴D kết hợp với kế hoạch hóa thực nghiệm theo phương pháp mặt mục tiêu sử dụng mô hình lập tâm (RSM-CCD) để phát triển quy trình phân tích kiểm định hàm lượng BCAA trong thực phẩm bổ sung.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Tất cả các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều có độ tinh khiết phân tích và được đặt mua từ Sigma-Aldrich, Đức hoặc Tokyo Chemical Industry, Nhật Bản, ngoại trừ axit lactic (Lac) từ Guangdong, Trung Quốc. Dung dịch chuẩn gốc riêng lẻ nồng độ 1000 mg/l của L-Valine (Val), L-Leucine (Leu) và L-Isoleucine (Ile) được sử dụng để pha chế các dung dịch chuẩn hỗn hợp các chất phân tích. Các hóa chất được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch điện ly nền (BGE) bao gồm: axit acetic, axit lactic, axit citric, axit succinic và polyethylene glycol (PEG) 10000.

Thiết bị

Hệ điện di mao quản một kênh vận hành bằng tay được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Thiết bị này bao gồm một nguồn cao thế ± 30 kV (Spellman, Anh), bộ ghi dữ liệu e-corder (eDAQ, Úc) và detector C⁴D (eDAQ, Úc). Mao quản sử dụng trên thiết bị là mao quản silica nóng chảy (BGB Analytik AG, Switzerland) có đường kính trong 25 μ m, chiều dài tổng 60 cm và chiều dài hiệu dụng là 49 cm. Trước khi sử dụng lần đầu hoặc khi có sự thay đổi về BGE, mao quản được xử lý bằng cách đẩy dung dịch NaOH 1M đi qua trong 10 phút, sau đó tới nước deion và cuối cùng là dung dịch BGE. Nước deion được tạo ra từ thiết bị Simplicity UV (Millipore, USA) được sử dụng để pha chế mọi dung dịch và pha loãng mẫu.

Lấy mẫu và xử lý mẫu

Trong nghiên cứu này, 4 sản phẩm thực phẩm bổ sung BCAA dạng bột đã được thu thập từ các cửa hàng chuyên cung cấp các sản phẩm cho người tập gym trên địa bàn thành phố Hà Nội. Các sản phẩm được ký hiệu như sau: M1 (Xtend BCAA 30 servings), M2 (Xtend Go BCAA 30 servings), M3 (On-Gold Standard BCAA 30 servings) và M4 (USN BCAA 30 servings). Từ mỗi sản phẩm này, lấy chính xác 0,5 gam mẫu, chuyển vào bình định mức 50 ml, thêm nước deion đến vạch và lắc kỹ. Pha loãng (125 lần) dung dịch thu được này với nước deion và lọc qua màng lọc có kích thước lỗ 0,2 μm . Sau đó, 1 ml dung dịch sau khi lọc được sử dụng để bơm vào hệ CE-C⁴D. Để tránh sai số có thể mắc phải do sự trộn lẫn không đồng đều của sản phẩm (khối lượng cả sản phẩm khá lớn, còn khối lượng lấy mẫu tương đối nhỏ), mỗi sản phẩm được lấy mẫu 3 lần, mỗi lần được phân tích lặp 3 lần, kết quả thu được là giá trị trung bình giữa các lần lặp khác nhau. Dung dịch sau khi hòa tan (nhưng chưa pha loãng) của lần lấy mẫu đầu tiên đối với mỗi sản phẩm (ký hiệu là M1.1, M2.1, M3.1 và M4.1 tương ứng) được phân tích đồng thời bằng phương pháp CE-C⁴D và HPLC-DAD.

Khảo sát điều kiện phân tích ban đầu

Trước khi tiến hành tối ưu hóa bằng mô hình RSM-CCD, các khảo sát ban đầu được thực hiện bằng cách tối ưu từng nhân tố đơn lẻ nhằm xác định điểm ở tâm của mô hình cũng như khoảng biến thiên của các yếu tố cho phù hợp. Các điều kiện được khảo sát bao gồm: thành phần của BGE, nồng độ BGE, điện thế tách và thời gian bơm mẫu. Đối với thành phần BGE, 3 dung dịch axit ở hai nồng độ 0,5M và 1,0M đã được khảo sát, bao gồm: axit lactic, axit succinic và axit citric, mỗi dung dịch axit được bổ sung PEG nồng độ 2% (m/v) nhằm loại bỏ tương tác của nhóm silanol (-Si-OH) trên thành trong của mao quản với các amino axit.

Sau khi lựa chọn được thành phần BGE phù hợp, các yếu tố nồng độ axit (0,1÷1,5M), nồng độ chất hỗ trợ PEG (1÷4%), điện thế tách (-12÷-18 kV) và thời gian bơm mẫu (10÷60 giây) được khảo sát lần lượt nhằm tìm ra điều kiện phân tích tối ưu ban đầu. Các thông số được sử dụng để đánh giá các điều kiện phân tích bao gồm diện tích các peak và độ phân giải giữa hai peak cạnh nhau là Ile và Leu.

Tối ưu hóa điều kiện phân tích dựa trên RSM-CCD

Điều kiện phân tích tối ưu được xác định một cách chính xác hơn bằng cách sử dụng mô hình RSM-CCD với điểm ở tâm là điều kiện ban đầu đã tìm được. Mô hình xem xét sự ảnh hưởng của bốn yếu tố ảnh hưởng: nồng độ BGE (0,5÷1,5M), nồng độ PEG (1÷3%), điện thế tách

(-14÷-18 kV) và thời gian bơm mẫu (40÷60 giây); mỗi yếu tố được chia làm 5 mức độ (-2, -1, 0, +1, và +2). Theo đó, có tất cả 30 thí nghiệm cần tiến hành, bao gồm 16 thí nghiệm thuộc thiết kế yếu tố toàn phần, 8 thí nghiệm ở trục và 6 thí nghiệm ở tâm. Hàm mục tiêu được lựa chọn là độ phân giải giữa hai peak Ile và Leu với kỳ vọng độ phân giải càng lớn càng tốt. Bên cạnh đó, thời gian phân tích (tính theo thời gian xuất hiện của peak cuối cùng, Leu) cũng được sử dụng như một hàm mục tiêu thứ hai (tầm quan trọng thấp hơn) với yêu cầu thời gian di chuyển của Leu nằm trong khoảng 900-1200 giây.

Kết quả thu được từ mô hình được đánh giá thông qua p-value hoặc F-value đối với các kiểm định F-test và Lack of fit test, đồng thời giá trị của các hàm mục tiêu tại điều kiện phân tích tối ưu mà mô hình dự đoán cũng được kiểm tra để đảm bảo sự dự đoán của mô hình là phù hợp với thực tế.

Thẩm định phương pháp

Phương pháp phân tích được đánh giá thông qua một loạt các thông số: giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ), độ tuyến tính (R^2), khoảng tuyến tính, độ đúng và độ chụm. Độ tuyến tính và khoảng tuyến tính được đánh giá thông qua đường chuẩn thu được khi phân tích lặp lại ba lần đối với ba chất phân tích ở 5 mức nồng độ 5; 10; 15; 20 và 25 mg/l. Độ chụm được xác định bằng độ lặp lại (trong ngày) và độ tái lặp (giữa các ngày khác nhau) dưới dạng độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của diện tích peak và thời gian di chuyển. Độ lặp lại ($n=10$) thu được từ kết quả phân tích trong một ngày dưới các điều kiện tối ưu, sử dụng dung dịch chuẩn nồng độ 10 mg/l của mỗi chất phân tích. Độ tái lặp được xác định với cùng dung dịch nhưng được thực hiện trong 10 ngày liên tiếp. Độ đúng được xác định thông qua hiệu suất thu hồi (trên nền nước deion và nền mẫu thật) ở hai mức nồng độ 7,5 và 17,5 mg/l, đồng thời so sánh kết quả phân tích của một số mẫu trên CE-C⁴D với phương pháp HPLC-DAD. Các mẫu này được chuẩn bị như đã đề cập trong phần xử lý mẫu.

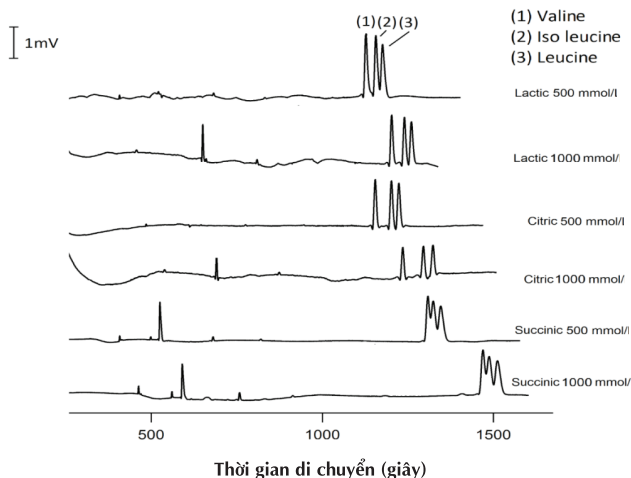
Kết quả và bàn luận

Kết quả khảo sát điều kiện phân tích ban đầu

Kết quả khảo sát thành phần BGE:

Trong dung dịch trung tính, các BCAA (có điểm đẳng điện $pI \sim 6,0$) tồn tại chủ yếu dưới dạng muối nội không mang điện. Để có thể phân tích được bằng CE-C⁴D, điều kiện tiên quyết là cần chuyển các BCAA này về dưới dạng cation ($pH < pK_{a1} \sim 2,4$) hoặc dạng anion ($pH > pK_{a2} \sim 9,6$). Tuy nhiên, việc phân tích trong điều kiện pH cao sẽ gặp nhiều khó khăn do dòng điện di thẩm thấu (EOF) khá lớn,

làm cản trở sự di chuyển của các anion cần phân tích. Vì vậy, trong nghiên cứu này, các BGE có môi trường axit được sử dụng, bao gồm axit lactic, axit succinic và axit citric, trong đó mỗi loại BGE được khảo sát ở hai nồng độ 0,5M và 1,0M. Để hạn chế tương tác của các amino axit với nhóm silanol (-Si-OH) trên bề mặt thành mao quản, mỗi dung dịch axit được bổ sung PEG nồng độ 2% (m/v). Các điều kiện phân tích khác được giữ cố định, bao gồm: điện thế tách -15 kV, thời gian bơm mẫu 30 giây.

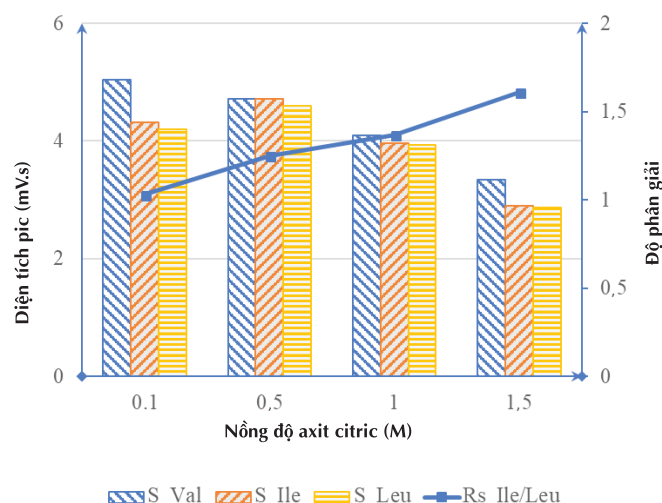


Hình 1. Điện di đồ khảo sát ảnh hưởng của thành phần BGE tới sự phân tách của các chất phân tích.

Kết quả thu được cho thấy, việc sử dụng các BGE có môi trường axit là thích hợp khi tất cả các dung dịch axit được khảo sát đều cho tín hiệu của cả ba đối tượng phân tích (hình 1). BGE với thành phần axit lactic cho diện tích peak lớn nhất nhưng độ phân giải giữa hai peak Ile và Leu lại nhỏ nhất. Trong hai axit còn lại, axit citric cho độ phân giải giữa Ile/Leu lớn hơn ở cả hai nồng độ, do đó, axit citric được lựa chọn làm BGE để phân tích các BCAA.

Kết quả khảo sát nồng độ BGE:

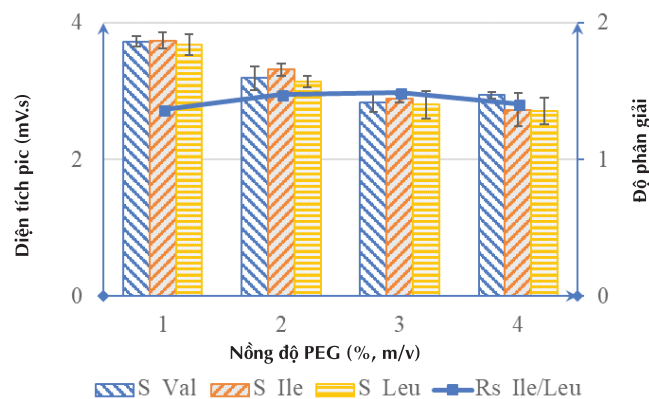
Nồng độ axit citric trong BGE sau đó được tiến hành khảo sát trong khoảng 0,1-1,5M nhằm xác định nồng độ BGE thích hợp nhất. Các điều kiện khác được giữ cố định như trong thí nghiệm khảo sát về thành phần BGE. Hình 2 thể hiện sự biến đổi diện tích peak của các chất phân tích và độ phân giải giữa Ile/Leu khi thay đổi nồng độ axit citric. Ở nồng độ citric cao hơn, sự tách chất diễn ra tốt hơn và độ phân giải giữa Ile/Leu tăng lên, mặc dù sự thay đổi này là không lớn. Ngược lại, khi tăng nồng độ axit citric, diện tích peak có xu hướng giảm dần và giảm khá nhanh khi nồng độ thay đổi từ 1,0M tới 1,5M. Lý do của sự biến đổi này là bởi ở nồng độ lớn, độ dẫn của BGE cao, làm cho sự chênh lệch tín hiệu giữa chất phân tích và nền giảm xuống. Vì vậy, nồng độ 1,0M của axit citric được lựa chọn là điều kiện thích hợp vì ở điều kiện này, cả diện tích peak (4 mV.s) và độ phân giải đều khá tốt (1,4) khi so với các điều kiện còn lại.



Hình 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ BGE tới diện tích peak và độ phân giải. Ký hiệu trong hình: S_Val, S_Ile, S_Leu lần lượt là diện tích của các peak Valine, Isoleucine và Leucine; Rs_Ile/Leu là độ phân giải giữa hai peak Isoleucine và Leucine.

Kết quả khảo sát nồng độ PEG:

Các amino axit nói chung và các BCAA nói riêng có khả năng tạo liên kết hydro với nhóm -Si-OH tự do ở thành trong của mao quản, làm cản trở khả năng tách chất trong CE. Nghiên cứu này sử dụng PEG nhằm loại bỏ ảnh hưởng nêu trên của nhóm silanol. Nồng độ PEG (m/v) được khảo sát trong khoảng 1-4 %, các điều kiện phân tích khác được giữ không đổi như trong khảo sát nồng độ BGE. Kết quả trên hình 3 cho thấy, nồng độ PEG ảnh hưởng tới cả độ lớn của diện tích peak lẫn độ phân giải giữa Ile/Leu. Diện tích peak của cả ba chất đều tăng khi tăng nồng độ PEG từ 1% lên 2%, sau đó giảm dần khi tiếp tục tăng PEG. Xu hướng này cũng diễn ra đối với độ

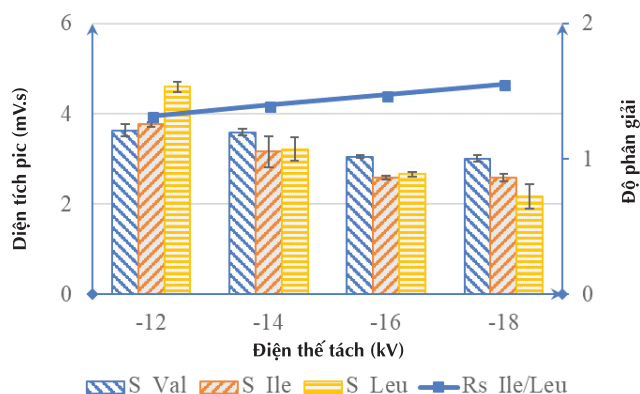


Hình 3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PEG tới diện tích peak và độ phân giải. Ký hiệu trong hình: S_Val, S_Ile, S_Leu lần lượt là diện tích của các peak Valine, Isoleucine và Leucine; Rs_Ile/Leu là độ phân giải giữa hai peak Isoleucine và Leucine.

phân giải giữa Ile/Leu. Bên cạnh đó, sự có mặt của PEG còn làm tăng độ nhớt của BGE và làm giảm cường độ của dòng EOF, dẫn đến thời gian di chuyển của các chất phân tích tăng lên. Tương tự với thí nghiệm khảo sát nồng độ axit citric, điều kiện PEG 2% được lựa chọn do đáp ứng được cả về diện tích peak và độ phân giải, đồng thời thời gian phân tích không quá dài.

Kết quả khảo sát điện thế tách:

Điện thế tách và thời gian bơm mẫu là hai thông số hoạt động của thiết bị đóng vai trò quan trọng đối với sự phân tách chất trong CE và cần được khảo sát một cách đầy đủ. Ở điện thế tách có độ lớn dưới 12 kV, thời gian phân tích thường khá dài, trong khi đó, độ lớn điện thế tách cao trên 18 kV có thể thiếu ổn định và gây ra nhiễu nền lớn. Trong nghiên cứu này, điện thế tách được khảo sát trong khoảng -12 kV tới -18 kV nhằm hạn chế những ảnh hưởng trên, các điều kiện khác được giữ cố định. Theo xu hướng chung, khi tăng điện thế tách, độ linh động của các ion lớn hơn, chúng di chuyển nhanh hơn, kéo theo đó là thời gian di chuyển ngắn hơn, diện tích peak giảm xuống và độ phân giải tăng lên. Các sự biến đổi này có thể thấy được trên hình 4. Mặc dù điện thế -18 kV có độ phân giải lớn nhất giữa hai peak cạnh nhau là Ile và Leu, nhưng điều kiện -16 kV được lựa chọn do có độ phân giải khá tốt (1,4) đồng thời đường nền ổn định hơn.



Hình 4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của điện thế tách tới diện tích peak và độ phân giải. Ký hiệu trong hình: S_Val, S_Ile, S_Leu lần lượt là diện tích của các peak Valine, Isoleucine và Leucine; Rs_Ile/Leu là độ phân giải giữa hai peak Isoleucine và Leucine.

Kết quả khảo sát thời gian bơm mẫu:

Thời gian bơm mẫu là yếu tố cuối cùng được khảo sát và được thay đổi từ 10-60 giây. Khi tăng thời gian bơm mẫu, lượng mẫu đi vào mao quản lớn hơn và diện tích peak tăng lên, góp phần đạt được LOD tốt hơn. Tuy nhiên, khi lượng chất phân tích lớn, quá trình khuếch tán trong dung dịch diễn ra nhanh hơn, chân peak thường dẫn rộng hơn và làm giảm độ phân giải cũng như tính tuyến

tính. Giữa thời gian bơm mẫu 50 giây và 60 giây, sự thay đổi về diện tích các peak cũng như độ phân giải giữa Ile/Leu không nhiều, cho thấy lượng mẫu được bơm vào mao quản đã gần bão hòa. Vì vậy, giá trị 50 giây được lựa chọn làm điều kiện thời gian bơm mẫu.

Kết quả từ kế hoạch hóa thực nghiệm

Sau khi xác định được điều kiện phân tích ban đầu, việc tối ưu hóa được tiến hành bằng kế hoạch hóa thực nghiệm với mô hình RSM-CCD nhằm đạt được điều kiện phân tích chính xác hơn. Điều kiện phân tích được tìm thấy ban đầu (BGE là axit citric 1,0M bổ sung PEG 2%, điện thế tách -16 kV và thời gian bơm mẫu 50 giây) được sử dụng làm tâm của mô hình. Đồng thời, qua các khảo sát trên, khoảng biến đổi của các yếu tố ảnh hưởng cũng được xác định: nồng độ axit citric (X_1) 0,5÷1,5M; nồng độ PEG (X_2) 1,0÷3,0%; điện thế tách (X_3) -14÷-18 kV và thời gian bơm mẫu (X_4) 40÷60 giây. Mục tiêu được lựa chọn là độ phân giải giữa hai peak gần nhau Ile và Leu (Y_1) với kỳ vọng giá trị của Y_1 càng lớn càng tốt. Ngoài ra, để đáp ứng nhu cầu phân tích trong thực tế, thời gian phân tích không nên quá dài (<20 phút, tương đương với 1200 giây). Mặt khác, quá trình khảo sát ban đầu cũng cho thấy, thời gian di chuyển của peak cuối cùng (Leu) thường lớn hơn 900 giây. Vì vậy, để đảm bảo độ chính xác cho mô hình, thời gian di chuyển của Leu được lựa chọn làm mục tiêu thứ hai (Y_2) với kỳ vọng độ lớn của Y_2 nằm trong khoảng 900-1200 giây (bảng 1).

Bảng 1. Các yếu tố ảnh hưởng trong mô hình và các mức nghiên cứu tương ứng.

Yếu tố ảnh hưởng	Ký hiệu	Đơn vị	Mức nghiên cứu				
			-2 (- α)	-1	0	+1	+2 (+ α)
Nồng độ axit citric	X_1	mol/l	0,5	0,75	1	1,25	1,5
Nồng độ PEG	X_2	%	1	1,5	2	2,5	3
Điện thế tách	X_3	kV	-14	-15	-16	-17	-18
Thời gian bơm mẫu	X_4	s	40	45	50	55	60

Mô hình dự đoán đối với các hàm mục tiêu đều có độ tin cậy thống kê cao khi các giá trị p-value của mô hình cho Y_1 và Y_2 đều nhỏ hơn 0,0001, đồng thời giá trị p-value cho phép thử lack-of-fit đều lớn hơn 0,1. Kết quả cũng cho thấy mối liên hệ giữa hàm mục tiêu và các yếu tố ảnh hưởng là các phương trình tuyến tính bậc nhất, trong đó, BGE có ảnh hưởng tới cả độ phân giải và thời gian di chuyển (thể hiện thông qua sự có mặt của nồng độ axit citric (X_1) và nồng độ PEG (X_2) trong phương trình). Các sự ảnh hưởng này đều có tác động dương, khi tăng nồng độ PEG thì độ phân giải và thời gian di chuyển cũng tăng lên. Ngược lại, tăng thời gian bơm mẫu (X_4) sẽ làm giảm

độ phân giải (Y_1), còn tăng độ lớn điện thế tách (X_3) sẽ làm giảm thời gian di chuyển. Điều này là phù hợp với các phân tích ở trên. Bên cạnh đó, điện thế tách không có mặt trong phương trình hàm mục tiêu của độ phân giải (Y_1), còn thời gian bơm mẫu có mặt trong phương trình của thời gian di chuyển (Y_2). Sự không ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu tới thời gian di chuyển là dễ hiểu, trong khi sự vắng mặt của điện thế tách trong phương trình của Y_2 có thể lý giải là do sự thay đổi điện thế tách gây ra sự thay đổi về cả khoảng cách giữa các peak lẫn độ rộng của từng peak. Sự ảnh hưởng đồng thời theo cùng một chiều hướng này (tăng độ lớn của điện thế tách làm giảm khoảng cách peak cũng như thu hẹp chân peak) có thể dẫn tới sự ít thay đổi của độ phân giải. Các phương trình của hàm mục tiêu được mô hình đưa ra như sau:

$$Y_1 = 1,211 + 0,259X_1 + 0,080X_2 - 0,004X_3$$

$$Y_2 = 2347,7 + 335,5X_1 + 38,1X_2 + 95,2X_3$$

Từ các điều kiện trên, thu được các kết quả tối ưu từ mô hình như sau: nồng độ axit citric 1,11M, nồng độ PEG 2,32%, điện thế tách -16,9 kV và thời gian bơm mẫu 45 giây.

Thẩm định quy trình phân tích

Sau khi xác định được các điều kiện phân tích tối ưu, quy trình sẽ được thẩm định thông qua một loạt thông số bao gồm: LOD, LOQ, khoảng đường chuẩn và hệ số tuyến tính của đường chuẩn, độ lặp lại và độ tái lặp của diện tích peak và thời gian di chuyển cũng như hiệu suất thu hồi trên các nền mẫu khác nhau. Bảng 2 trình bày các kết quả thu được khi đánh giá quy trình phân tích. LOD

Bảng 2. Kết quả thẩm định quy trình phân tích qua các thông số thống kê.

Chất phân tích	Val	Ile	Leu
LOD (mg/l)	1,2	1,0	0,82
LOQ (mg/l)	4,1	3,4	2,7
Khoảng đường chuẩn (mg/l)	5÷25	5÷25	5÷25
R ²	0,996	0,997	0,991
Độ lặp lại (10 mg/l, n=10)			
RSD ^a (%)	3,3	3,5	4,0
RSD ^b (%)	0,5	0,5	0,4
Độ tái lặp (10 mg/l, n=10)			
RSD ^a (%)	7,4	5,6	6,8
RSD ^b (%)	1,8	2,1	1,6
H%	94÷99	91÷103	93÷102

RSD^a: độ lệch chuẩn tương đối về diện tích peak; RSD^b: độ lệch chuẩn tương đối về thời gian di chuyển.

của phương pháp nằm trong khoảng từ 0,82÷1,2 mg/l, đáp ứng được yêu cầu kiểm soát chất lượng thực phẩm bổ sung BCAA do hàm lượng các amino axit trong các mẫu thực tế đều rất cao, khoảng 100 mg/g - tương đương với khoảng 8 mg/l sau khi xử lý mẫu. Đường chuẩn thu được dựa trên 5 điểm chuẩn trong khoảng 5÷25 mg/l với hệ số tương quan R² khá tốt, lớn hơn 0,991. Phương pháp cũng cho thấy độ chụm tốt khi RSD đối với các thử nghiệm về độ lặp lại và độ tái lặp đều tốt, nhỏ hơn 8% đối với diện tích peak và nhỏ hơn 3% đối với thời gian di chuyển.

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi (trên nền nước deion và nền mẫu thật) cũng như so sánh với các kết quả thu được khi phân tích đối chứng cùng một dung dịch bằng phương pháp HPLC-DAD. Hiệu suất thu hồi trên cả hai nền mẫu đối với tất cả các chất phân tích đều tốt, nằm trong khoảng 90-110%. Bên cạnh đó, kết quả đối chứng về hàm lượng các BCAA trong 4 mẫu thực giữa hai phương pháp CE-C⁴D và HPLC-DAD khá tốt khi độ lệch giữa hai phương pháp chỉ nằm trong khoảng 10%, trừ nồng độ Val và Leu trong mẫu M1.1 sai khác lần lượt là 11,2% và 13,8% (bảng 3). Sự sai khác này là có thể chấp nhận được và cho thấy phương pháp CE-C⁴D đã phát triển hoàn toàn có khả năng thay thế HPLC-DAD với mục tiêu phân tích BCAA trong thực phẩm bổ sung.

Bảng 3. Kết quả đánh giá độ đúng của phương pháp thông qua phân tích đối chứng bằng HPLC.

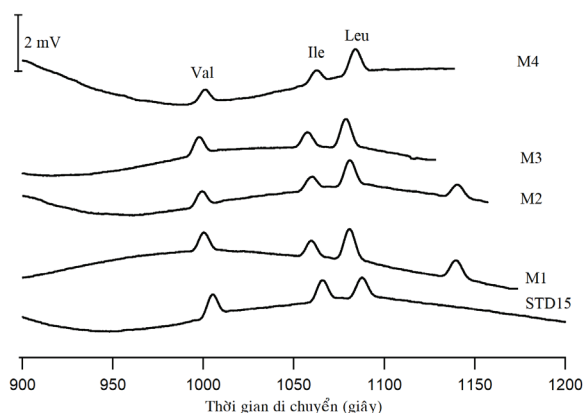
Mẫu	Hàm lượng Val đo được (mg/l)			Hàm lượng Ile đo được (mg/l)			Hàm lượng Leu đo được (mg/l)		
	CE-C ⁴ D	HPLC-DAD	Sai khác ^a	CE-C ⁴ D	HPLC-DAD	Sai khác ^a	CE-C ⁴ D	HPLC-DAD	Sai khác ^a
M1.1	1491	1341	11,2	1385	1272	8,9	2819	2477	13,8
M2.1	1308	1345	-2,8	1285	1440	-10,8	2465	2521	-2,2
M3.1	1502	1387	8,3	1392	1453	-4,2	2684	2866	-6,4
M4.1	1157	1188	-2,6	1199	1328	-9,8	2355	2591	-9,1

a: tính theo công thức (giá trị đo được theo CE - giá trị đo được theo HPLC)/giá trị đo được theo HPLC * 100 (%).

Kết quả phân tích mẫu thực (hình 5)

Trong nghiên cứu này, 4 mẫu thực thuộc các nhãn hiệu khác nhau đã được đặt mua từ các cửa hàng chuyên cung cấp các sản phẩm thực phẩm bổ sung cho người tập thể hình (bảng 4). Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng theo công bố của nhà sản xuất khá phù hợp với giá trị đo được trong thực tế bằng CE-C⁴D với sự sai khác nhỏ hơn 10%, ngoại trừ hàm lượng Val trong mẫu M1 (16%) và mẫu M2 (18%). Điều này cho thấy thông tin về hàm lượng BCAA của các nhà cung cấp trong nghiên cứu tương đối đáng tin cậy. Ngoài ra, mặc dù chưa thật sự rõ ràng nhưng

đường như các nhà sản xuất có xu hướng bổ sung nhiều BCAA hơn khi hàm lượng BCAA xác định được của 3/4 mẫu đều lớn hơn với hàm lượng ghi trên nhãn. Các kết quả thu được này cũng khẳng định khả năng ứng dụng của phương pháp CE-C⁴D trong phân tích đối tượng thực phẩm bổ sung.



Hình 5. Điện di đồ phân tích mẫu chuẩn (15 mg/l) và 4 mẫu thực.

Bảng 4. Kết quả phân tích mẫu thật.

Mẫu	Hàm lượng Val			Hàm lượng Ile			Hàm lượng Leu		
	Ghi trên nhãn ^a	Đo được bằng CE-C ⁴ D ^a	Sai khác ^b	Ghi trên nhãn ^a	Đo được bằng CE-C ⁴ D ^a	Sai khác ^b	Ghi trên nhãn ^a	Đo được bằng CE-C ⁴ D ^a	Sai khác ^b
M1	1750	2033±95	16	1750	1819±76	3,9	3500	3778±166	7,9
M2	1750	1905±96	8,9	1750	1843±92	5,3	3500	3671±198	4,9
M3	1250	1481±78	18	1250	1365±67	9,2	2500	2681±86	7,2
M4	1250	1216±59	-2,7	1250	1199±95	-4,1	2500	2514±116	0,5

a: tính theo mg chất/1 liều dùng (khối lượng 1 liều dùng đối với từng mẫu: M1: 13,26 gam; M2: 14,6 gam; M3: 10 gam; M4: 11 gam).

b: tính theo công thức (giá trị đo được theo CE - giá trị trên nhãn)/giá trị trên nhãn * 100 (%).

Kết luận

Bằng phương pháp CE-C⁴D kết hợp với việc kế hoạch hóa thực nghiệm theo mô hình RSM-CCD, nghiên cứu đã xây dựng được quy trình phân tích đồng thời các BCAA trong thực phẩm bổ sung. Quy trình đã được áp dụng trong thực tế để kiểm tra chất lượng sản phẩm thực phẩm bổ sung BCAA hiện có trên thị trường, đồng thời tiến

hành phân tích đối chứng bằng phương pháp HPLC. Các kết quả thu được cho thấy phương pháp CE-C⁴D có độ tin cậy tốt, thời gian phân tích tương đối ngắn mà không cần quá trình xử lý mẫu bằng dẫn xuất hóa phức tạp. Dựa trên những cơ sở này, phương pháp CE-C⁴D có thể được ứng dụng nhằm góp phần kiểm soát chất lượng thực phẩm bổ sung BCAA nói riêng và các loại thực phẩm bổ sung nói chung trên thị trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số TN.17.22. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.Y. Piñer, R. Bauza, L. Arce (2011), “Thirty years of capillary electrophoresis in food analysis laboratories: Potential applications”, *Electrophoresis*, **32(11)**, pp.1379-1393.
- [2] G. Bajotto, Y. Sato, et al. (2011), “Effect of BCAA supplementation during unloading on regulatory components of protein synthesis in atrophied soleus muscles”, *European Journal of Applied Physiology*, **111**, pp.1815-1828.
- [3] Mei Musa Ali Omar, Abdalla Ahmed Elbashir, Oliver J. Schmitz (2017), “Capillary electrophoresis method with UV-detection for analysis of free amino acids concentrations in food”, *Food Chemistry*, **214**, pp.300-307.
- [4] Shigeki Akamatsu, Takao Mitsuhashi (2013), “Development of a simple analytical method using capillary electrophoresis-tandem mass spectrometry for product identification and simultaneous determination of free amino acids in dietary supplements containing royal jelly”, *Journal of Food Composition and Analysis*, **30(1)**, pp.47-51.
- [5] Dazhong Shen, Yaolong Li, Zhenli Zhang, Ping Zhang, Qi Kang (2013), “Determination of amino acids by capillary electrophoresis with differential resonant contactless conductivity detector”, *Talanta*, **104**, pp.39-43.
- [6] Ting Wang, Huiru Xie, Xu Chen, Xuehua Jiang, Ling Wang (2015), “Simultaneous determination of leucine, isoleucine and valine in Beagle dog plasma by HPLC-MS/MS and its application to a pharmacokinetic study”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **114**, pp.426-432.

Kết hợp Ag vào vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-CPEB nhằm gia tăng hoạt tính xúc tác điện cho phản ứng sinh khí hydro

Lê Viết Hải^{1*}, Trần Quang Bình¹, Nguyễn Thị Huỳnh Hoa¹,
Đoàn Lê Hoàng Tân^{1,2}, Cô Thanh Thiện¹, Trần Văn Mẫn^{1,3}

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

² Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu cấu trúc nano và Phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

³ Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (APC-Lab), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 24/4/2018; ngày chuyển phản biện 27/4/2018; ngày nhận phản biện 30/5/2018; ngày chấp nhận đăng 11/6/2018

Tóm tắt:

Vật liệu composite Ag@Zr-CPEB được tổng hợp trên cơ sở kết hợp kim loại Ag vào vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-CPEB. Vật liệu nền Zr-CPEB được tổng hợp từ muối kim loại Zr(IV) và 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl) benzene (H₂CPEB) theo phương pháp nhiệt dung môi. Kim loại Ag được đưa vào cấu trúc của Zr-CPEB theo quy trình hai giai đoạn gồm tẩm ion Ag(I) lên cấu trúc Zr-CPEB và khử Ag(I) về Ag bằng NaBH₄. Cấu trúc của Zr-CPEB được xác nhận bằng phép đo nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD), sự hiện diện của Ag trong vật liệu composite được chứng minh bằng phương pháp đo UV-Vis, FESEM-EDS và TEM. Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch Na₂SO₄ 0,5M (pH 7,2). Kết quả nhận được cho thấy, Ag chiếm 2% khối lượng và có tác động tăng cường hoạt tính xúc tác của vật liệu composite đối với phản ứng phân tách nước tạo H₂. Mật độ dòng sinh khí H₂ ở quá thế 850 mV/RHE của vật liệu Ag@Zr-CPEB tăng 2,5 lần so với vật liệu nền Zr-CPEB.

Từ khóa: phản ứng sinh khí hydro, vật liệu composite khung hữu cơ kim loại, vật liệu khung hữu cơ kim loại, xúc tác điện hoá.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Hydro được xem là nguồn nhiên liệu sạch và tái tạo do phản ứng đốt cháy hydro với oxy tạo ra nước sạch, không có sản phẩm phụ và không gây phát thải khí nhà kính. Trong tự nhiên, hydro có trữ lượng rất lớn nhưng chủ yếu ở dạng liên kết với oxy và carbon trong phân tử nước và các hợp chất hydrocarbon. Trong công nghiệp, hiện nay hydro được sản xuất chủ yếu từ khí tự nhiên. Tuy nhiên, sự cạn kiệt nguồn năng lượng hoá thạch kèm với vấn đề biến đổi khí hậu do sử dụng nhiên liệu hoá thạch đòi hỏi phải nghiên cứu sản xuất hydro từ các nguồn nguyên liệu sạch và tái tạo. Trong đó, sản xuất hydro từ nước là lựa chọn được quan tâm nhất hiện nay. Hydro có thể được sản xuất từ nước thông qua phản ứng phân tách nước tạo hydro và oxy. Phản ứng phân tách nước có thể thực hiện bằng phương pháp điện ly nước, quang phân ly nước hoặc kết hợp quang - điện ly nước trên cơ sở sử dụng các chất xúc tác phù hợp. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất hiện nay là phản ứng phân tách nước đòi hỏi năng lượng lớn ($\Delta G = + 237,2$ kJ/mol). Quá trình điện phân nước gồm phản ứng khử nước tạo hydro ở

cathod (hydrogen evolution reaction - HER) và phản ứng oxy hoá nước tạo oxy ở anod (oxygen evolution reaction - OER). Do thế khử chuẩn của cặp H⁺/H₂ và O₂/H₂O lần lượt là 0 V và 1,23 V (so với điện cực hydrogen, NHE), năng lượng tối thiểu cho phản ứng điện phân nước là 1,23 eV [1, 2]. Trong thực tế, cần sử dụng xúc tác để gia tốc quá trình điện phân nước. Đến nay, kim loại Pt và oxit IrO₂ tương ứng là chất xúc tác tốt nhất cho phản ứng HER và OER [1-3]. Tuy nhiên các xúc tác này khá đắt tiền, khó triển khai vào sản xuất công nghiệp. Do vậy các nghiên cứu hiện nay tập trung phát triển các vật liệu có hoạt tính xúc tác tốt thay thế Pt với giá thành rẻ hơn [1-4]. Trong những năm gần đây, việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu khung hữu cơ kim loại (Metal organic frameworks - MOFs) làm vật liệu xúc tác, đặc biệt là xúc tác cho phản ứng phân tách nước thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu trên thế giới [5-7]. Do phản ứng điện phân nước xảy ra trong môi trường nước, vật liệu MOFs làm xúc tác cho phản ứng điện phân nước phải có độ bền cao trong môi trường nước ở các pH khác nhau. Các vật liệu MOFs trên cơ sở muối kim loại Zr, Cr, Ti đáp ứng được các yêu cầu này [8-10]. Ngoài ra, hoạt tính xúc tác của vật liệu MOFs cũng

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

Incorporation of silver into a Zr-CPEB metal-organic framework to enhance the electrocatalytic activity of hydrogen evolution reaction (HER)

Viet Hai Le^{1*}, Quang Binh Tran¹,
Thi Huynh Hoa Nguyen¹, Le Hoang Tan Doan^{1,2},
Thanh Thien Co¹, Van Man Tran^{1,3}

¹University of Science - Vietnam National University, Ho Chi Minh City (VNUHCM)

²Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), VNUHCM

³Applied Physical Chemistry Laboratory, University of Science - VNUHCM

Received 24 April 2018; accepted 11 June 2018

Abstract:

Ag@Zr-CPEB composite was synthesized by the incorporation of Ag metal into the Zr-CPEB metal-organic framework. The Zr-CPEB was synthesized from Zr(IV) salt and 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB) linker by the solvent-thermal method. Ag metal was incorporated in Zr-CPEB via a two-step process, including (i) absorption of Ag(I) ions into the Zr-CPEB and (ii) reduction of the Ag(I) ions to Ag by $NaBH_4$. The structure of Zr-CPEB was studied by Powder X-Ray Diffraction (PXRD). The presence of Ag in the composite was investigated by UV-Vis spectroscopy, FESEM energy dispersive X-ray (EDX), and TEM methods. Electro-catalytic properties of the Zr-CPEB support and Ag@Zr-CPEB composite were examined by the cyclic voltammetry (CV) method in 0.5 M Na_2SO_4 (pH 7.2) aqueous solution. The results showed that the amount of Ag in the as-prepared composite was ca. 2% wt. Ag had increased the catalytic activity of the composite for the hydrogen evolution reaction (HER). The current density (at 850 mV/RHE) for HER of the Ag@Zr-CPEB composite was increased by 2.5 times compared to that of Zr-CPEB.

Keywords: electrocatalytic, hydrogen evolution reaction (HER), metal-organic frameworks (MOFs), metal-organic framework composite.

Classification number: 2.5

được nghiên cứu cải thiện thông qua việc kết hợp các kim loại chuyển tiếp, kim loại quý, oxit kim loại vào cấu trúc của MOFs [11, 12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi kết hợp kim loại Ag lên vật liệu MOF Zr-CPEB tạo thành composite Ag@ZrCPEB nhằm tăng cường hoạt tính xúc tác điện hoá đối với phản ứng khử nước tạo hydro.

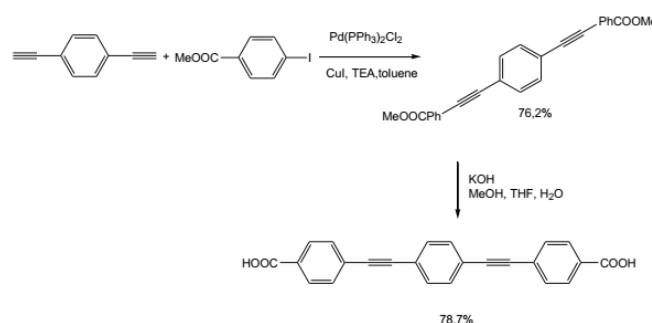
Hoá chất và phương pháp

Hoá chất

Methyl 4-iodobenzoate, 1,4-diethynylbenzene, toluene, acetic acid được cung cấp bởi Công ty Acros. Bis(triphenylphosphine) palladium (II) dichloride, triethylamine, zirconyl chloride octahydrate, copper (I) iodide, N,N-dimethylformamide (DMF), hydrochloric acid và tetrahydrofuran được cung cấp bởi Sigma Aldrich. Sodium chloride, potassium hydroxide, n-hexane, ammonium chloride, diethyl ether, methanol và chloroform được cung cấp bởi Công ty Fisher. Silver nitrate, sodium borohydride được cung cấp bởi Công ty Merck.

Phương pháp tổng hợp

Tổng hợp linker H_2CPEB : linker 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB) được tổng hợp theo quy trình 2 giai đoạn (hình 1) [13].



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp linker 1,4-bis(2-[4-carboxyphenyl]ethynyl)benzene (H_2CPEB).

Giai đoạn đầu tiên là phản ứng ghép cặp Sonogashira giữa 1,4-diethynylbenzene và hai phân tử methyl 4-iodobenzoate thu được sản phẩm 1,4-bis(4-carbomethoxyphenyl)ethynyl)benzene (hiệu suất 76,2%), kết quả phân tích IR (cm^{-1}): 1720 (CO). 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 3,94 (s, 6H), 7,59 (d, 4H), 8,02 (m, 4H), 7,54 (s, 4H). Giai đoạn thứ hai là thủy giải sản phẩm từ phản ứng ghép cặp cho ra sản phẩm H_2CPEB (hiệu suất 78,7%, kết quả phân tích IR (cm^{-1}): 2804 (m, br), 1681 (s). 1H -NMR ($DMSO-d_6$): δ 7,66 (s, 4H), 7,68 (d, 4H), 7,98 (d, 4H)). Kết quả phân tích cấu trúc linker H_2CPEB bằng các phương pháp IR, NMR 1H và ^{13}C phù hợp với kết quả đã công bố [13].

Tổng hợp vật liệu Zr-CPEB: vật liệu Zr-CPEB được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình sau [13]: hoà tan 10,9 mg muối $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ và 12,4 mg linker H_2CPEB

vào 4,0 ml hỗn hợp DMF/acetic acid (v/v = 3,8;0,2), cho hỗn hợp trên vào bình phản ứng bằng thủy tinh 10 ml có nắp đậy và gia nhiệt ở 120°C trong 36 giờ trong điều kiện tĩnh. Kết thúc phản ứng, để hỗn hợp phản ứng nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, ly tâm lấy sản phẩm rắn và rửa/ngâm sản phẩm với dung môi DMF (3 ngày, 3 lần mỗi ngày với 10 ml dung môi) và trao đổi với dung môi chloroform (3 ngày, 3 lần mỗi ngày với 10 ml dung môi). Sản phẩm rắn thu được sau khi trao đổi dung môi được làm khô ở nhiệt độ phòng và hoạt hoá ở 120°C dưới áp suất thấp trong 24 giờ thu được vật liệu Zr-CPEB.

Tổng hợp vật liệu Ag@Zr-CPEB: vật liệu composite Ag@Zr-CPEB được tổng hợp theo quy trình hai giai đoạn [14]: cho 50 mg Zr-CPEB dạng bột vào 3 ml nước cất, phân tán trong bể siêu âm 5 phút tạo huyền phù đồng nhất, thêm 2 ml dung dịch AgNO₃ 0,2M đã chuẩn bị trước đó vào huyền phù trên. Hỗn hợp được khuấy từ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, sau đó ly tâm, rửa với nước cất và sấy khô ở 60°C trong 6 giờ với áp suất thấp thu được chất rắn màu vàng nhạt (giai đoạn 1). Ion Ag⁺ bám vào vật liệu Zr-CPEB được khử với NaBH₄ bằng cách phân tán sản phẩm rắn thu được trong giai đoạn 1 vào 3 ml dung dịch NaBH₄ 0,1M trong điều kiện khuấy trộn trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng (giai đoạn 2). Kết thúc giai đoạn 2, ly tâm tách và rửa chất rắn với nước cất, sấy khô ở 80°C trong 8 giờ được một hỗn hợp chất rắn màu nâu sẫm là composite Ag@Zr-CPEB.

Phân tích cấu trúc và hoạt tính xúc tác điện hoá

Phân tích cấu trúc: vật liệu Zr-CPEB được phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X dạng bột (PXRD) sử dụng thiết bị Bruker D8 advance - nguồn phát xạ Cu K α (λ = 1,54178 Å), đặc tính hấp thụ quang được phân tích trên thiết bị JASCO V-670 UV-Vis spectrophotometer. Hình thái vi cấu trúc của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) Hitachi S-4800 và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM 1400.

Hoạt tính xúc tác điện hoá: hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử H⁺ được phân tích bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (Cyclic voltammetry-CV) sử dụng thiết bị AUTOLAB kết nối phần mềm NOVA (Eco Chemie, Netherlands). Tế bào điện hoá là hệ ba điện cực gồm điện cực làm việc làm từ thủy tinh dẫn điện FTO (dày 2,2 mm điện trở 7 ohm/sq, Solaronix), điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối là lưới Pt. Vật liệu nền Zr-CPEB và composite Ag@Zr-CPEB được phủ lên bề mặt thủy tinh dẫn FTO theo quy trình như sau: phân tán 5,0 mg vật liệu vào 2 ml isopropanol trong bể siêu âm (15 phút), lấy 10 μ l huyền phù trên nhỏ lên mặt dẫn của tấm FTO (1×5 cm) với diện tích phủ 1,0 cm², sấy mẫu ở 120°C trong 1 giờ để loại bỏ dung môi trước khi đo điện hoá. Dung dịch điện ly là Na₂SO₄ 0,5M (pH 7,2) được sục khí N₂ 30 phút trước mỗi phép đo. Thế điện cực đo theo điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3,0M được quy đổi về thế RHE (Reversible Hydrogen Electrode) theo biểu thức (1).

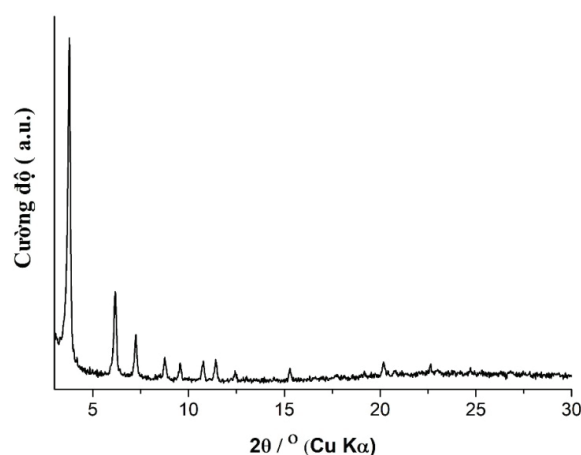
$$E_{(RHE)} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 \text{ pH} + E^{\circ}_{Ag/AgCl} \quad (1)$$

Trong đó, $E_{Ag/AgCl}$ là thế điện cực đo bằng điện cực Ag/AgCl, pH của dung dịch Na₂SO₄ 0,5M bằng 7,2, $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = +0,210$ V là thế khử chuẩn của điện cực Ag/AgCl/KCl 3,0M ở 25°C.

Kết quả và bàn luận

Phân tích cấu trúc của vật liệu Zr-CPEB

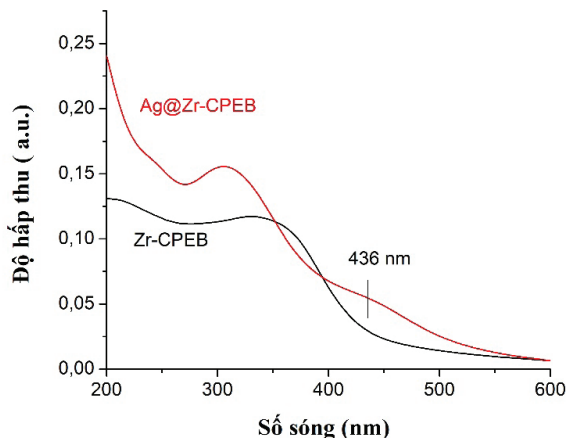
Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của vật liệu Zr-CPEB (hình 2) cho thấy xuất hiện mũi nhiễu xạ có cường độ mạnh ở góc 2 θ 3,8 đặc trưng cho cấu trúc xốp của vật liệu MOFs. Ngoài ra, các mũi nhiễu xạ đặc trưng khác trong vùng 2 θ từ 5 đến 30 của vật liệu Zr-CPEB cũng được ghi nhận trên giản đồ PXRD cho thấy đã tổng hợp thành công vật liệu Zr-CPEB [13].



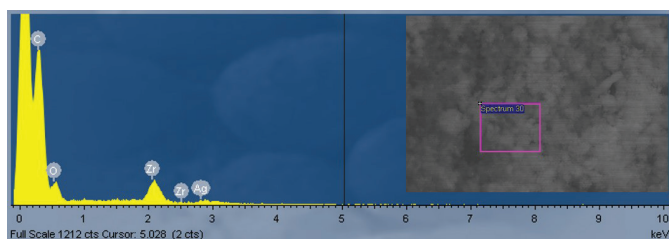
Hình 2. Giản đồ PXRD của vật liệu Zr-CPEB.

Phân tích cấu trúc của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB

Để chứng minh sự hiện diện của kim loại Ag trong cấu trúc của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB, chúng tôi phân tích đặc tính hấp thụ quang của vật liệu Ag@Zr-CPEB so sánh với vật liệu nền Zr-CPEB (hình 3). Kết quả đo UV-Vis cho thấy, ngoài vùng hấp thụ ở số sóng dưới 400 nm của vật liệu MOF nền, phổ hấp thụ của composite Ag@Zr-CPEB xuất hiện mũi hấp thụ mới ở số sóng 436 nm đặc trưng cho đặc tính hấp thụ của kim loại Ag ở kích thước nanomet [15] (hình 3). Cường độ mũi hấp thụ không mạnh cho phép dự đoán hàm lượng Ag trong composite nhỏ. Kết quả phân tích PXRD mẫu vật liệu Ag@Zr-CPEB không tìm thấy các mũi nhiễu xạ đặc trưng cho Ag do hàm lượng Ag trong mẫu thấp. Các kết quả công bố trên thế giới về các vật liệu composite chế tạo từ vật liệu MOFs và hạt nano kim loại cũng cho kết quả tương tự, theo đó phương pháp nhiễu xạ tia X góc rộng không xác định được các mũi đặc trưng của các hạt nano kim loại khi hàm lượng của chúng thấp hơn 4,9% khối lượng [16]. Để chứng minh sự hiện diện của Ag trong mẫu composite, chúng tôi sử dụng các kỹ thuật phân tích UV-Vis, EDS và TEM.



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB so sánh với vật liệu MOF nền Zr-CPEB.



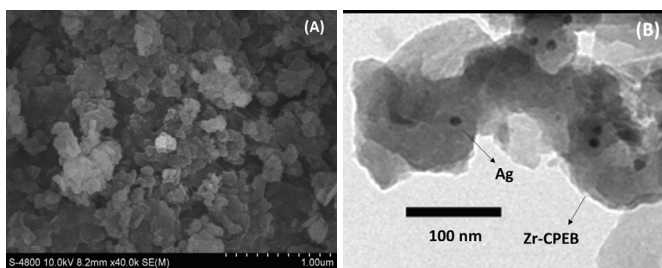
Hình 4. Phổ EDX của Ag@Zr-CPEB, ảnh nhỏ chèn vào chỉ vị trí phân tích EDS trên mẫu vật liệu.

Bảng 1. Thành phần phần trăm theo khối lượng (% wt) và theo nguyên tử (% at) của vật liệu Ag@Zr-CPEB

Nguyên tố	wt %	at %
C	80,21	86,85
O	8,98	8,73
Zr	8,75	4,23
Ag	2,06	0,19
Tổng	100,00	100,00

Kết quả phân tích FESEM-EDS xác nhận sự hiện diện của nguyên tố Ag trong mẫu composite với hàm lượng khoảng 2%. Kết quả EDS khá phù hợp với kết quả phân tích UV-Vis. Ngoài ra, phân tích EDS cũng ghi nhận được các nguyên tố chính C, O, Zr có trong thành phần của vật liệu MOF nền Zr-CPEB (hình 4, bảng 1). Các kết quả phân tích UV-Vis và EDS cho phép khẳng định đã kết hợp thành công kim loại Ag lên cấu trúc của vật liệu MOF Zr-CPEB theo quy trình hai giai đoạn. Theo đó, các liên kết alkyne (nối 3) trong cấu trúc của linker là các tâm hấp phụ mạnh đối với các ion kim loại chuyển tiếp [14], trong giai đoạn 1, ion kim loại Ag^+ bị hấp phụ và giữ lại trên các tâm này, sau đó bị khử thành kim loại Ag trong cấu trúc xốp của Zr-CPEB trong giai đoạn 2. Kết quả phân tích FE-SEM cho thấy vật liệu composite Ag@Zr-CPEB có cấu trúc đồng nhất, đơn pha bao gồm các chùm hạt được kết tụ từ

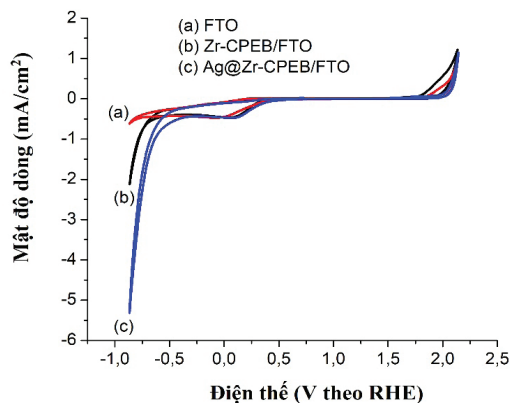
các tinh thể Zr-CPEB (hình 5A). Điều này cho thấy quá trình kết hợp kim loại Ag không làm phá hủy cấu trúc của vật liệu MOF nền. Kết quả phân tích TEM cho thấy các hạt nano kim loại Ag (đường kính <10 nm) phân bố bên trong cấu trúc của vật liệu nền Zr-CPEB với mật độ thấp (hình 5B). Kết quả phân tích TEM khá tương đồng với kết quả nhận được từ phương pháp PXRD, UV-Vis và EDS đều cho thấy hàm lượng Ag trong mẫu composite thấp.



Hình 5. Ảnh FE-SEM (A) và ảnh TEM (B) của composite Ag@Zr-CPEB.

Hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng HER

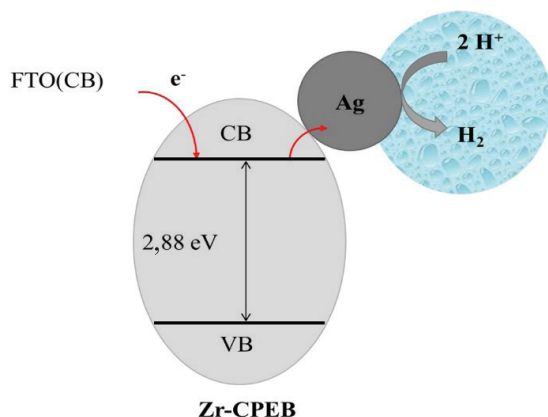
Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu Ag@Zr-CPEB đối với phản ứng sinh khí H_2 được khảo sát trên cơ sở so sánh đường cong CV của vật liệu composite Ag@Zr-CPEB với vật liệu nền Zr-CPEB trong môi trường điện ly Na_2SO_4 0,5M (pH 7,2). Kết quả phân tích CV vật liệu nền Zr-CPEB trên đế thủy tinh dẫn điện FTO cho thấy hoạt tính xúc tác của vật liệu MOF nền Zr-CPEB cao hơn hẳn bán dẫn $F:SnO_2$ trên điện cực thủy tinh dẫn. Với cùng điều kiện đo, mật độ dòng khử tại quá thế 850 mV/RHE của vật liệu Zr-CPEB (2 mA/cm^2) cao gấp 4 lần vật liệu $F:SnO_2$ ($0,5 \text{ mA/cm}^2$). Quá thế phản ứng khử H^+ trên vật liệu Zr-CPEB dịch chuyển về phía dương so với thủy tinh dẫn (hình 6a,b). Kết thúc quá trình điện phân, lớp vật liệu vẫn còn bám chắc và cho đặc trưng CV không thay đổi khi quét nhiều chu kỳ cho thấy lớp phủ bám tốt và có độ bền cao trong dung dịch nước.



Hình 6. Đường CV của thủy tinh dẫn FTO (a) so với vật liệu Zr-CPEB (b) và Ag@Zr-CPEB (c) phủ trên đế FTO trong môi trường Na_2SO_4 0,5M (pH 7,2), tốc độ quét thế 100 mV/s.

Khi kết hợp kim loại Ag vào vật liệu MOF Zr-CPEB, hoạt tính xúc tác của vật liệu được cải thiện đáng kể. Theo đó, mật độ dòng khử của composite Ag@Zr-CPEB (5 mA/cm^2) tăng 2,5 lần so với vật liệu nền Zr-CPEB và 10 lần so với FTO tại cùng quá thế 850 mV/RHE. Quá thế khử H^+ trên vật liệu Ag@Zr-CPEB tiếp tục dịch chuyển về phía dương hơn so với vật liệu nền Zr-CPEB (hình 6b,c).

Sự gia tăng hoạt tính xúc tác khi có sự hiện diện của kim loại Ag trong thành phần của vật liệu composite có thể được giải thích theo cơ chế bẫy điện tử của các tâm kim loại Ag [17], theo đó điện tử cung cấp từ mạch ngoài qua bán dẫn FTO sau khi bơm vào vùng dẫn (CB) của vật liệu Zr-CPEB là bán dẫn có độ rộng vùng cấm 2,88 eV [13] dễ dàng chuyển qua các tâm kim loại Ag vốn có mức năng lượng Fermi thấp hơn năng lượng vùng dẫn của MOFs. Tại đây, các điện tử tồn tại lâu dài hơn và phân bố trên bề mặt của các hạt kim loại Ag trở thành nguồn cung cấp điện tử cho phản ứng khử H^+ tạo hydro (hình 7).



Hình 7. Sơ đồ minh họa cơ chế chuyển điện tử trên vật liệu composite Ag/Zr-CPEB cho phản ứng HER.

Kết luận

Việc kết hợp kim loại Ag vào vật liệu MOF Zr-CPEB cải thiện đáng kể hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu đối với phản ứng giải phóng hydro trong môi trường trung tính (pH 7,2) với mật độ dòng tăng 2,5 lần so với vật liệu nền ở quá thế 850 mV/RHE. Vật liệu Zr-CPEB có độ bền cao trong môi trường nước và có triển vọng ứng dụng làm vật liệu nền trong chế tạo các hệ composite làm xúc tác điện hoá cho phản ứng điện phân nước sản xuất hydro.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh qua đề tài mã số B2014-50-01 và được hỗ trợ phân tích kết quả bởi Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu cấu trúc nano và Phân tử (INOMAR), Phòng thí nghiệm Hoá lý ứng dụng (Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Zhang, J. Xiao, H. Wang, and M. Shao (2017), "Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions", *ACS Catal.*, **7** (11), pp.7855-7865.
- [2] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, and N.S. Lewis (2010), "Solar Water Splitting Cells", *Chem. Rev.*, **110**, pp.6446-6473.
- [3] A. Eftekhari, V.J. Babu, S. Ramakrishna (2017), "Photoelectrode nanomaterials for photoelectrochemical water splitting", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, pp.11078-11109.
- [4] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann (2014), "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **128**, pp.85-101.
- [5] A. Morozan and F. Jaouen (2012), "Metal organic frameworks for electrochemical applications", *Energy Environ. Sci.*, **5**, pp.9269-9290.
- [6] K. Meyer, M. Ranocchiari and J.A. van Bokhoven (2015), "Metal organic frameworks for photo-catalytic water splitting", *ACS Catal.*, **8**, pp.1923-1937.
- [7] H. Zhang, J. Nai, L. Yu, and X.W. Lou (2017), "Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Renewable Energy and Environmental Applications", *Joule*, **1**, pp.77-107.
- [8] Y. Bai, Y. Dou, L.H. Xie, W. Rutledge, J.R. Li and H.C. Zhou (2016), "Zr-based metalorganic frameworks: design, synthesis, structure, and applications", *Chem. Soc. Rev.*, **45**, pp.2327-2367.
- [9] W. Wang, X. Xu, W. Zhou, and Z. Shao (2017), "Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting", *Adv. Sci.*, **4**(4), pp.1-21.
- [10] C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen and K. Li (2016), "Applications of water stable metal-organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, **45**, pp.5107-5134.
- [11] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.Y. Su (2014), "Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.6011-6061.
- [12] C. Wang, K.E. deKrafft, and W. Lin (2012), "Pt Nanoparticles@ Photoactive Metal-Organic Frameworks: Efficient Hydrogen Evolution via Synergistic Photoexcitation and Electron Injection", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, pp.7211-7214.
- [13] T.L.H. Doan, H.L. Nguyen, H.Q. Pham, N.N.T. Pham, T.N. Le, and K.E. Cordova (2015), "Tailoring the Optical Absorption of Water-Stable ZrIV- and HfIVBased Metal-Organic Framework Photocatalysts", *Chem. Asian J.*, **10**, pp.2660-2668.
- [14] B. Gole, U. Sanyal, R. Banerjee, and Partha S. Mukherjee (2016), "High Loading of Pd Nanoparticles by Interior Functionalization of MOFs for Heterogeneous Catalysis", *Inorg. Chem.*, **55**(5), pp.2345-2354.
- [15] D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, G.P. Sahoo, S.P. De, and A. Misra (2009), "Synthesis and UV-Vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution", *J. Mol. Liq.*, **145**, pp.33-37.
- [16] H. Li, Z. Zhu, F. Zhang, S. Xie, H. Li, P. Li, and X. Zhou (2011), "Palladium Nanoparticles Confined in the Cages of MIL-101: An Efficient Catalyst for the One-Pot Indole Synthesis in Water", *ACS Catal.*, **1**, pp.1604-1612.
- [17] X. Sun, Q. Yu, F. Zhang, J. Wei and P. Yang (2016), "A dye-like ligand-based metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen production from aqueous solution", *J. Catal. Sci. Technol.*, **6**, pp.3840-3844.

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trao đổi ion từ nhựa thải bằng phản ứng sulfo hóa dạng đồng thể, ứng dụng loại bỏ Cr^{3+} trong môi trường nước

Phạm Thị Thúy^{1*}, Nguyễn Quốc Hưng¹, Bart Vander Bruggen²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Đại học KU Leuven, Bỉ

Ngày nhận bài 5/9/2018; ngày chuyển phản biện 7/9/2018; ngày nhận phản biện 5/10/2018; ngày chấp nhận đăng 11/10/2018

Tóm tắt:

Polystyrene thải từ cốc, đĩa nhựa dùng một lần được hòa tan trong dung môi cyclohexane (C_6H_{12}) và biến tính bởi axit sulfuric (H_2SO_4) nồng độ 98% để tạo ra vật liệu trao đổi cation ứng dụng cho mục tiêu loại bỏ Cr^{3+} trong nước. Phổ hồng ngoại FTIR cho thấy có xuất hiện nhóm sulfonic ở vật liệu sau biến tính. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu phụ thuộc vào các điều kiện của phương pháp biến tính (nhiệt độ, thời gian biến tính...). Tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu được điều chế trong điều kiện tối ưu theo phương pháp này là 40,85 mg/g đối với crôm. Vật liệu nhựa thải polystyrene biến tính đã được chứng minh có các tính chất của nhựa trao đổi ion, cũng như có tiềm năng để loại bỏ Cr^{3+} trong nước.

Từ khóa: crôm, nhựa polystyrene thải, phản ứng đồng thể, sulfo hóa, trao đổi ion.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Quá trình đô thị hóa nhanh chóng và sự phát triển kinh tế kéo theo nhu cầu tiêu thụ, sử dụng hàng hóa tiện lợi ngày càng gia tăng. Các sản phẩm bao bì, đồ dùng một lần như cốc, bát, đĩa, thìa, đĩa, hộp... được ưa chuộng do tính tiện ích và tiết kiệm thời gian, dẫn đến lượng rác thải nhựa tăng lên với tốc độ chóng mặt qua từng năm, vượt xa hầu hết các loại vật liệu nhân tạo khác [1]. Quá trình này dẫn đến tình trạng tỷ lệ nhựa trong chất thải rắn đô thị (tính theo khối lượng) tăng từ dưới 1% năm 1960 lên hơn 10% vào năm 2005 ở các nước có thu nhập trung bình và cao [2], và tỷ lệ này gia tăng đều đặn trong suốt 5 thập kỷ qua [3]. Tuy nhiên, rất ít trong số đó được thu gom, xử lý, tái chế một cách hợp lý, gây ảnh hưởng lớn tới môi trường và sức khỏe con người. Thành phần chính của những sản phẩm nhựa đựng thực phẩm dùng một lần là polystyrene [4]. Khi tái sử dụng ở nhiệt độ cao, styrene được giải phóng; monomer này có khả năng di chuyển vào thức ăn, là một chất độc thần kinh, có thể gây ung thư, phá hủy DNA... [4, 5]. Do đó, để an toàn cho người sử dụng và giảm bớt chi phí cho quá trình thu gom tái chế, ứng dụng nhựa thải chứa polystyrene vào xử lý môi trường là một vấn đề rất cần thiết.

Các hợp chất chứa crôm hiện nay đang được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, điều đó dẫn đến sự tồn tại với hàm lượng cao của chất này trong nước thải, phổ biến nhất là dạng hóa trị III và VI. Crôm chủ yếu được sử dụng trong lớp phủ nhựa, ngăn chặn quá trình ăn mòn thép trong điều kiện ẩm ướt, sử dụng trong công nghiệp thuộc da, trong bột màu và thuốc nhuộm, chống sâu, nấm

và vi khuẩn khi bảo quản gỗ [6]. Sự tích tụ và phân tán của crôm thông qua chuỗi thức ăn có nguy cơ cao gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người [7], do đó nghiên cứu về chiết tách, loại bỏ ion crôm từ nguồn nước bị ô nhiễm là một vấn đề quan trọng trong bảo vệ sức khỏe cộng đồng và nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà môi trường.

Ngày nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng để loại bỏ crôm khỏi nước thải như: chuyển hóa, kết tủa, lọc màng, thẩm thấu ngược...; trong đó trao đổi ion được đề cập như một cách hiệu quả để loại bỏ crôm khỏi nước thải [8]. Phương pháp trao đổi ion còn thể hiện được ưu điểm khi có thể kết hợp quá trình tái sinh vật liệu trao đổi, do đó giảm được các vấn đề về bùn thải (khi xử lý bằng phương pháp kết tủa) và tiết kiệm chi phí hơn (so với các phương pháp sử dụng màng) [9]. Nghiên cứu này tập trung vào biến tính nhựa thải chứa polystyrene (PSW) thành nhựa trao đổi cation (PSW-S) để loại bỏ crôm khỏi nước thải.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

Nhựa thải chứa polystyrene, sau đây được gọi tắt là nhựa thải polystyrene (PSW) là thìa, đĩa, cốc nhựa loại dùng một lần đã qua sử dụng được thu gom từ các nhà hàng hoặc các quán café. Nhựa thải polystyrene sau khi thu gom được rửa sạch hoàn toàn dầu mỡ và thức ăn bám dính bằng nước máy và nước cất.

Dung dịch Cr^{3+} nồng độ 100 mg/l được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm để mô phỏng mẫu nước thải chứa crôm trong thực tế.

*Tác giả liên hệ: Email: phamthithuy@hus.edu.vn

Synthesis of cation exchange material from polystyrene waste by homogeneous sulfonation reaction for the removal of Cr^{3+} from aqueous solution

Thi Thuy Pham^{1*}, Quoc Hung Nguyen¹,
Bart Vander Bruggen²

¹VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

²KU Leuven, Belgium

Received 5 September 2018; accepted 11 October 2018

Abstract:

Polystyrene waste from disposable cups and plates was dissolved in cyclohexane and denatured by sulfuric acid to synthesise cation exchange materials which were applied to remove Cr^{3+} in water. In this study, cyclohexane was used at 60°C to prevent phase separation. The spectrum of the modified materials was calculated by the FTIR technique, and the existence of the additional sulfonic groups in the structure of plastic waste after sulfonation was proved. The results showed that total ion exchange capacity of the modified material was affected by the experimental conditions (temperature, modification time, etc). Total ion exchange capacity of materials synthesised by this method in the optimal conditions was 40.85 mg/g for chromium. Polystyrene waste after modification process had characteristics of ion exchange materials and showed the potential to remove Cr^{3+} in water.

Keywords: chromium, homogeneous reaction, ion exchange, polystyrene waste, resin, sulfonation.

Classification number: 2.7

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp biến tính: nhựa thải được cắt thành các miếng nhỏ kích thước 0,2 cm². Một lượng nhựa thải được lắc liên tục với các thể tích dung môi cyclohexane khác nhau, ở tốc độ 200 vòng/phút trong khoảng thời gian tối ưu [10, 11]. Sau đó, 10 ml axit sulfuric nồng 98% được thêm vào mỗi bình, phản ứng sulfo hóa ở dạng dung dịch đồng nhất được thực hiện ở cùng tốc độ lắc. Sau khi phản ứng kết thúc, phần sản phẩm nhựa biến tính PSW-S không tan được lọc và rửa bằng nước cất mười lần để loại bỏ hết axit dư. Nhựa đã biến tính được trung hòa bằng cách ngâm nhựa vào dung dịch NaCl 0,1M, sau đó sấy khô [12]. Các điều kiện thí

nghiệm tối ưu cho quá trình biến tính đã được nghiên cứu bằng cách thay đổi thời gian lắc, nhiệt độ duy trì trong bước hòa tan và thời gian phản ứng trong bước sulfo hóa. Hiệu quả và chất lượng của sản phẩm nhựa trao đổi cation từ polystyrene thải đã biến tính được đánh giá bằng tổng dung lượng trao đổi, được tính toán từ kết quả thí nghiệm cột, với các cột có đường kính 8 mm, tốc độ dòng vào cột là 2 ml/phút.

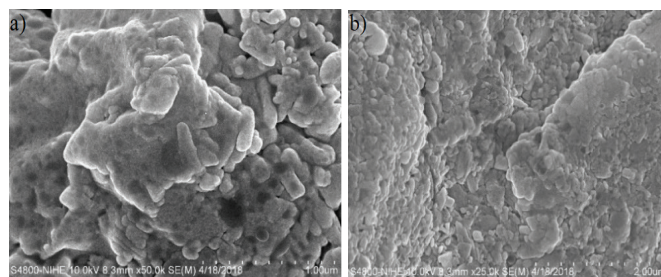
Vật liệu trao đổi cation hiệu quả tốt nhất từ polystyrene thải đã được tạo ra với bộ điều kiện thí nghiệm tối ưu theo phương pháp biến tính này, là kết quả của các thí nghiệm trên. Thí nghiệm cột trao đổi ion được thực hiện với cột có đường kính trong 8 mm, nước thải tổng hợp có nồng độ 100 mg/l Cr^{3+} , lưu lượng dòng vào 2 ml/phút, chiều cao vật liệu 10 cm; mẫu được lấy theo các mốc thời gian.

Phương pháp phân tích: trong nghiên cứu này, các nhóm chức của nhựa thải polystyrene ban đầu và sau biến tính được xác định bằng quang phổ FTIR trên máy SHIMADZU FTIR Model Affinity - 1S (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Nồng độ Cr^{3+} được phân tích bằng máy quang phổ Plasma (ICP - OES) tại Trung tâm Phân tích thực nghiệm địa chất, Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam. Các hóa chất sử dụng bao gồm NaCl độ tinh khiết 99%, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ độ tinh khiết 99% và dung môi hữu cơ cyclohexan (C_6H_{12}) độ tinh khiết 99,5%, từ nhà sản xuất Merck. Tất cả các dung dịch khi pha đều sử dụng nước cất.

Kết quả nghiên cứu

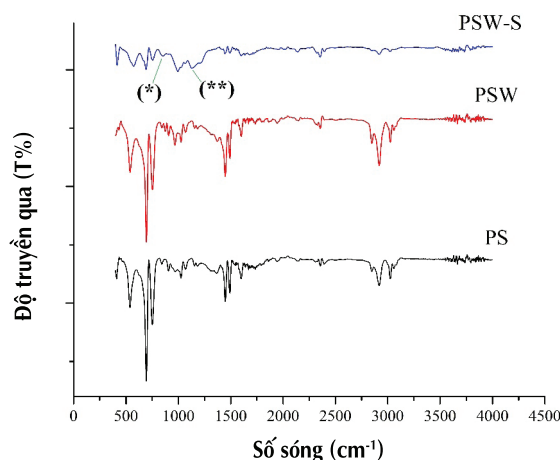
Đặc tính của nhựa đã biến tính PSW-S

Kết quả hình thái học của bề mặt vật liệu phân tích theo phương pháp SEM được mô tả trong hình 1. Cấu trúc vật liệu PSW-S bao gồm các khối cộc nhỏ có chiều dài 2-6 μm ; chúng xếp chồng lên nhau, tạo thành các khối lớn hơn. Các khối lớn được gắn và đan xen nhau, tạo nên bề mặt của sản phẩm PSW-S xốp với nhiều lỗ rỗng, điều này có thể do phản ứng sulfo hóa của nhựa polystyrene. Hình thái bề mặt này thể hiện quá trình gắn thêm gốc $-\text{SO}_3\text{H}$ vào nhựa thải đã xảy ra; vật liệu sau biến tính có diện tích bề mặt lớn, tăng khả năng tiếp xúc giữa ion và vật liệu, giúp cải thiện hiệu suất xử lý Cr^{3+} .



Hình 1. Ảnh SEM của mẫu nhựa thải polystyrene sau khi sulfo hóa ở các mức độ phóng ảnh khác nhau: a) -1 μm ; b) -2 μm .

Sự có mặt của các peak trong dải bước sóng thể hiện các liên kết thành phần của nhựa thải polystyrene trước và sau khi biến tính bằng H_2SO_4 (thêm vào liên kết của nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$), được biểu diễn ở ảnh chụp phổ hồng ngoại FTIR (hình 2).



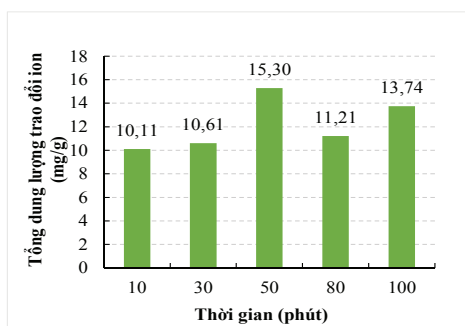
Hình 2. Phổ hấp thụ hồng ngoại của PS, PSW, PSW-S. Dấu sao (*) được đánh dấu cho vị trí của các dải hấp thụ chính của gốc sulfonate và ký hiệu (**) cho thấy sự liên kết của các nhóm sulfonic với vòng thơm của PSW.

Kết quả phổ hồng ngoại của PS và PSW là tương tự nhau, các dải peak trên hình 2 của 2 loại nhựa không cho thấy sự khác biệt nhiều về số lượng cũng như bước sóng của các dao động. Cả hai vật liệu đều có mặt các liên kết nhóm chức trong cấu tạo của polystyrene như liên kết C-C, C-H (vòng thơm), C-H (CH_2X) [13, 14].

Ảnh chụp phổ hồng ngoại FTIR của PSW sau biến tính (PSW-S) cho thấy một số dải hấp thụ mới xuất hiện ở $1492,47 \text{ cm}^{-1}$; $1363,61 \text{ cm}^{-1}$ (dao động O-H); $1129,14 \text{ cm}^{-1}$ (dao động C-S); $1070,49 \text{ cm}^{-1}$; $1029,99 \text{ cm}^{-1}$; $1009,24 \text{ cm}^{-1}$ (dao động S=O), các kết quả này cho thấy nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ có tồn tại trong PSW-S. Như vậy, vật liệu sau khi biến tính bằng axit sulfuric (PSW-S) 98% có các peak thể hiện rõ ràng sự có mặt nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ [15, 16].

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lắc khi hòa tan polystyrene trong cyclohexane đến tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu PSW-S

Cyclohexane được sử dụng như một dung môi hòa tan nhựa PSW [16]. Trong thí nghiệm này, để tiết kiệm chi phí hóa chất và vẫn đảm bảo hiệu suất của phản ứng, tỷ lệ hòa tan tối ưu là 1 g PSW: 10 ml cyclohexane (10 ml cyclohexane là lượng dung môi nhỏ nhất sử dụng để hòa tan hoàn toàn 1 g nhựa thải PSW).



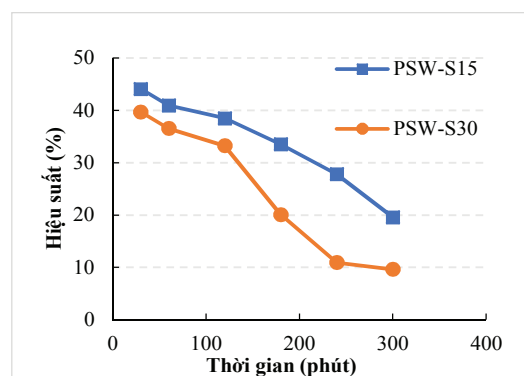
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian lắc khi hòa tan polystyrene trong cyclohexane tới tổng dung lượng trao đổi ion của vật liệu sau biến tính PSW-S.

Các kết quả về mối tương quan giữa thời gian lắc và tổng dung lượng trao đổi ion (hình 3) cho thấy thời gian lắc tối ưu của polystyrene trong cyclohexane là 50 phút, tạo ra được sản phẩm có tổng dung lượng trao đổi cao nhất lên đến $15,3 \text{ mg/g}$ so với 10,11; 10,61; 11,21 và $13,74 \text{ mg/g}$ khi điều chế với các thời gian lắc khác. Do đó, thời gian lắc tối ưu để hòa tan PSW từ pha rắn sang pha lỏng (huyền phù) là 50 phút.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng sulfo đến hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} của vật liệu sau biến tính PSW-S

Sau khi lắc PSW với cyclohexane trong thời gian tối ưu (50 phút), hỗn hợp đã trở thành hệ đồng nhất. Để nghiên cứu sự phụ thuộc của vật liệu vào thời gian phản ứng với axit, thời gian lắc dung dịch đồng nhất này với axit (sulfo hóa) đã được khảo sát trong khoảng từ 15 đến 105 phút. Hỗn hợp sau phản ứng, gồm polystyrene đã bị sulfo hóa - cyclohexan - axit sulfuric, đã tách thành hai pha khác nhau trong bình khi để ở nhiệt độ phòng. Các thí nghiệm có thời gian phản ứng từ 45 phút trở đi tạo ra sản phẩm ở dạng khối, và pH rất thấp do axit bị giữ phía trong khối, khó rửa sạch axit dư. Hai giá trị 15 và 30 phút là thời gian phản ứng thích hợp được chọn cho quá trình sulfo hóa, sản phẩm của phương pháp với 2 thời gian phản ứng khác nhau lần lượt là PSW-S15 và PSW-S30, tương ứng.

Hình 4 thể hiện sự thay đổi của nồng độ Cr^{3+} theo thời gian trong thí nghiệm cột, được thực hiện để kiểm tra hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} của sản phẩm sau biến tính PSW. Hiệu suất loại bỏ Cr^{3+} của PSW-S15 cao hơn PSW-S30 trong tất cả các thí nghiệm khảo sát thời gian, với hiệu quả cao nhất lần lượt là 44,09% và 39,68%. Do đó, 15 phút đã được chọn là thời điểm tối ưu để sulfo hóa nhựa thải.

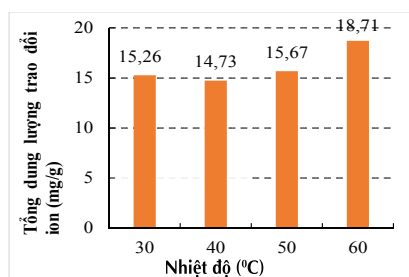


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng sulfo hóa giữa PSW và H_2SO_4 tới hiệu suất loại bỏ Cr^{3+} của sản phẩm nhựa biến tính.

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ khi hòa tan PSW trong cyclohexane tới tổng dung lượng trao đổi ion của sản phẩm nhựa biến tính

Tổng dung lượng trao đổi của vật liệu sau biến tính tăng ở nhiệt độ $30-60^\circ\text{C}$. Do nhiệt độ sôi của C_6H_{12} là 80°C , để đảm bảo an toàn thí nghiệm cũng như định lượng thể tích dung môi sử dụng, thí nghiệm chỉ gia nhiệt và ổn nhiệt tối đa ở 60°C . Kết quả từ hình 5

cho thấy nhiệt độ càng cao thì khả năng trao đổi ion của vật liệu biến tính càng lớn.

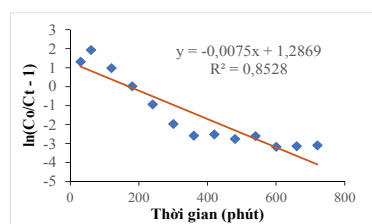


Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ khi hòa tan nhựa thải polystyrene trong C_6H_{12} tới tổng dung lượng trao đổi ion của sản phẩm nhựa biến tính PSW-S.

Khả năng trao đổi tối đa của nhựa trao đổi cation biến tính PSW được điều chế với giai đoạn hòa tan diễn ra ở 60°C cao nhất ở mức 18,71 mg/g. Các quá trình điều chế có công đoạn hòa tan diễn ra ở nhiệt độ thấp hơn đều cho sản phẩm có tổng dung lượng trao đổi ion thấp hơn (15,26; 14,73 và 15,67 mg/g tương ứng với quá trình hòa tan được tiến hành ở 30, 40 và 50°C). Kết quả thí nghiệm này có thể giải thích rằng khi hỗn hợp được lắc ở nhiệt độ cao, các phân tử hóa học được kích thích, linh hoạt hơn và hiệu quả hơn.

Đánh giá dung lượng của vật liệu trao đổi ion được điều chế trong điều kiện tối ưu PSW-S

Các hạt trao đổi cation PSW-S có đường kính 1-1,5 mm được tạo ra theo quy trình đã nêu ở phần 2 với các điều kiện tối ưu đã tìm được. Các hạt nhựa trao đổi ion PSW-S này được nhồi vào cột để chuẩn bị cho thí nghiệm, tốc độ dòng chảy 2 ml/phút. Dữ liệu từ hình 6 cho thấy, vật liệu biến tính PSW-S có khả năng loại bỏ crôm trong nước. Dựa trên hiệu quả loại bỏ Cr^{3+} , dung lượng trao đổi ion của vật liệu đã được tính toán dựa trên mô hình động học Thomas là 40,85 mg Cr/g. Như vậy, cần sử dụng 0,25 ml dung môi cyclohexane để điều chế 0,025 g vật liệu trao đổi ion, lượng vật liệu cần để loại bỏ 1 mg crôm trong nước.



Hình 6. Mô hình động học Thomas dạng tuyến tính của quá trình loại bỏ crôm bằng nhựa biến tính PSW-S

Kết luận

Nghiên cứu này đã chỉ ra tính khả thi của việc sử dụng nhựa thải polystyrene làm nguyên liệu để tổng hợp vật liệu trao đổi ion. Kết quả chụp phổ FTIR cho thấy PSW sau khi biến tính có chứa nhóm $-SO_3H$. Bộ điều kiện tối ưu nhất cho phản ứng sulfô hóa nhựa thải polystyrene PSW bằng phản ứng đồng nhất là PSW được

hòa tan trong cyclohexan trong 50 phút ở 60°C, tiếp theo là sulfô hóa bằng axit sulfuric trong 15 phút. Để loại bỏ 1 mg crôm cần 0,25 ml dung môi C_6H_{12} cho quá trình điều chế mẫu vật liệu có hiệu quả tốt nhất. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ được tiếp tục triển khai trong tương lai để cải thiện quy trình chế tạo và chất lượng của vật liệu trao đổi ion từ nhựa thải polystyrene.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số TN.18.19. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, and K.L. Law (2017), "Production, use, and fate of all plastics ever made", *Sci. Adv.*, **3**, e1700782.
- [2] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K.L. Law (2015), "Plastic waste inputs from land into the ocean", *Science*, **347**, pp.768-771.
- [3] D. Hoornweg, P. Bhada-Tata, C. Kennedy (2013), "Environment: Waste production must peak this century", *Nature*, **502**, pp.615-617.
- [4] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh, and M. Baklouti (2008), "The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic", *Desalination*, **222**, pp.81-86.
- [5] D. Paraskevopoulou, D.S. Achilias, and A. Paraskevopoulou (2012), "Migration of styrene from plastic packaging based on polystyrene into food simulants", *Polym. Int.*, **61**, pp.141-148.
- [6] H.J. Lunk (2015), "Discovery Properties and applications of chromium and its compounds", *Chem. Texts.*, **1**, pp.1-17.
- [7] Trịnh Thị Thanh (2008), *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, Nxb Đại học Quốc gia, tr.27.
- [8] H. Li, J. Li, Z. Chi, and W. Ke (2012), "Kinetic and Equilibrium Studies of Chromium (III) Removal from Aqueous Solution by IRN-77 Cation-Exchange Resin", *Procedia Environmental Sciences*, **16**, pp.646-655.
- [9] S. Edebali and E. Pehlivan (2013), "Evaluation of Cr(III) by ion-exchange resins from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics", *Desalination and Water Treatment*, **52**, pp.37-39.
- [10] M. Teresa García, I. Gracia, G. Duque, A. Lucas and J. Francisco Rodríguez (2009), "Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process", *Waste Manag.*, **29**, pp.1814-1818.
- [11] C.R. Martins, G. Ruggeri and M.A. De Paoli (2003), "Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene", *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, pp.797-802.
- [12] I. Bekri-Abbes, S. Bayouh and M. Baklouti (2008), "The removal of hardness of water using sulfonated waste plastic", *Desalination*, **222**, pp.81-86.
- [13] Z. Xie, C. Song, B. Andreaus, T. Navessin, Z. Shi, J. Zhang and S. Holdcroft (2006), "Discrepancies in the Measurement of Ionic Conductivity of PEMs Using Two and Four-Probe AC Impedance Spectroscopy", *S. J. Electrochem. Soc.*, **153**, pp.E173-E178.
- [14] W.J. Lee, H.R. Jung, M.S. Lee, J.O. Kim and K.S. Yang (2003), "Preparation and ionic conductivity of sulfonated-SEBS/SiO₂/plasticizer composite polymer electrolyte for polymer battery", *Solid State Ionics*, **164**, pp.65-72.
- [15] F. Müller, C.A. Ferreira, L. Franco, J. Puiggalí, C. Alemán and E. Armelin (2012), "New Sulfonated Polystyrene and Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis", *J. Phys. Chem. Biophys.*, **116**, pp.11767-11779.
- [16] A. Karaduman (2002), "Pyrolysis of Polystyrene Plastic Wastes with Some Organic Compounds for Enhancing Styrene Yield", *Energ. Sources*, **24**, pp.667-674.

Nghiên cứu chế tạo vật liệu mang vi sinh vật dạng chuyển động từ đá thủy tinh ứng dụng trong hệ bùn hoạt tính để xử lý nước thải sinh hoạt

Trần Thị Huyền Nga^{1*}, Đặng Thị Thanh Huyền²,
Nguyễn Mạnh Khải¹

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trường Đại học Xây dựng

Ngày nhận bài 30/8/2018; ngày chuyển phản biện 4/9/2018; ngày nhận phản biện 28/9/2018; ngày chấp nhận đăng 10/10/2018

Tóm tắt:

Một trong những công nghệ được đánh giá cao về khả năng xử lý nitơ trong nước những năm gần đây là công nghệ bể phản ứng xử lý nước thải bằng màng vi sinh dính bám trên vật liệu mang (Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR). Hiện nay tại Việt Nam, hầu hết các loại vật liệu mang được sử dụng trong công nghệ MBBR đa phần được nhập khẩu từ nước ngoài, có khả năng xử lý khá hiệu quả, nhưng giá thành cao và khó phù hợp với điều kiện thời tiết, vận hành tại Việt Nam. Với nguyên liệu từ đá thủy tinh, vật liệu thu được có trọng lượng riêng 9,9 kN/m³, độ xốp ở mức trung bình 96%, diện tích bề mặt đạt 0,35-0,66 m²/g có thể là giá thể bám dính phù hợp cho các vi sinh vật hoạt động và đạt hiệu quả cao trong khả năng xử lý nước thải sinh hoạt.

Từ khóa: đá thủy tinh, giá thể mang vi sinh dạng chuyển động, nước thải sinh hoạt, vật liệu mang vi sinh vật.

Chỉ số phân loại: 2.7

Mở đầu

Công nghệ màng sinh học giá thể di động (MBBR - Moving Bed Biological Reactor) được biết đến với nhiều ưu thế, có thể xử lý đồng thời chất hữu cơ, chất dinh dưỡng nitơ, photpho với chất lượng và hiệu quả cao, thời gian xử lý ngắn và tạo ra ít chất thải thứ cấp hơn. Trong thập kỷ qua, công nghệ này đã được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi để xử lý nước thải đô thị [1], nước thải công nghiệp giấy và bột giấy [2], nước thải chứa phenol, nước thải dược phẩm [3], nước thải nhà máy sữa, lọc dầu và chất thải cơ sở giặt mỡ, nuôi trồng thủy sản... [4], mang lại hiệu quả cao nhờ loại bỏ 60-90% COD, 75-97% BOD₅, 40-85% tổng nitơ và các chất dinh dưỡng khác ở mức độ nhất định tùy từng loại nước thải. MBBR là công nghệ kết hợp giữa các điều kiện thuận lợi của quá trình xử lý bùn hoạt tính hiếu khí và bể lọc sinh học. Bể MBBR xử lý bằng lớp màng biofilm với sinh khối phát triển trên giá thể di chuyển tự do trong bể phản ứng nhờ hệ thống sục khí cấp oxy. Bể MBBR không cần quá trình tuần hoàn bùn giống như các phương pháp xử lý bằng màng biofilm khác, vì vậy nó tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình xử lý bằng phương pháp bùn hoạt tính trong bể, bởi vì sinh khối ngày càng được tạo ra trong quá trình xử lý [5, 6].

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả của công nghệ MBBR là vật liệu làm giá thể mang vi sinh vật và đã có nhiều vật liệu loại này được nghiên cứu và phát triển trên thế giới. Một trong những đặc điểm quan trọng của giá thể mang vi sinh vật là diện tích bề mặt lớn, độ xốp cao để có thể làm không

gian cho các vi sinh vật bám dính và phát triển, tạo màng biofilm [7]. Ngoài ra, khối lượng riêng càng nhẹ sẽ giúp các vi sinh vật có thể được di động nhiều, tạo thuận lợi cho quá trình tồn tại và phát triển của chúng. Một số giá thể mang vi sinh vật đã có mặt trên thị trường như Hel-X Chip, Kaldnes... Hiện nay, một số vật liệu được làm từ cellulose, tuy nhiên độ bền của các vật liệu này trong hệ thống xử lý rất kém [7]. Hạt lọc Kaldnes là một loại vật liệu có thể thả nổi trong bể sinh học hiếu khí, thiếu khí hoặc bể xử lý nước thải hồ cá. Sau 10-20 phút vận hành, màng vi sinh sẽ được hình thành và ổn định, phát huy hiệu quả xử lý nước thải một cách triệt để [6]. Với cấu trúc đặc biệt, các giá thể vi sinh Hel-X Chip tạo môi trường lý tưởng cho các vi khuẩn trong quá trình anammox phát triển bám dính lên bề mặt và bên trong các lỗ rỗng. Màng vi sinh có thể kết hợp xử lý cả quá trình hiếu khí (Aerobic) và thiếu khí (Anoxic), giúp cho quá trình xử lý: COD, BOD, amoni... với tải trọng cao và đặc biệt xử lý amoni hiệu quả hơn các giá thể vi sinh bám dính khác. Tuy nhiên, số lượng vi sinh vật phụ thuộc vào diện tích bề mặt có sẵn cho sự phát triển vi sinh vật, Hel-X Chip tạo điều kiện sống tối ưu cho vi khuẩn [7].

Đá rỗng thủy tinh (Supersol) là vật liệu đá nhân tạo nhẹ, xốp, được tạo thành sau khi nghiền rác thủy tinh thành bột, nung nóng và tạo bọt, có tính thấm, giữ nước, độ chịu nhiệt cao và độ bền lâu dài, trong quá trình sản xuất có thể điều chỉnh được tỷ trọng và độ hút nước phù hợp với yêu cầu về kiến trúc, xây dựng... Ngoài ra, vật liệu này còn bền với các loại hóa chất, không phân hủy thành

*Tác giả liên hệ: Email: tranthihuyennga@hus.edu.vn

Study into a new carrier used moving bed biofilm reactor (MBBR) from waste glasses for domestic wastewater treatment

Thi Huyen Nga Tran^{1*},

Thi Thanh Huyen Dang², Manh Khai Nguyen¹

¹VNU University of Sciences, Vietnam National University (VNU), Hanoi

²National University of Civil Engineering

Received 30 August 2018; accepted 10 October 2018

Abstract:

Moving bed biofilm reactor (MBBR) was highly appreciated for wastewater treatment in recent years. In Vietnam, most of carriers for MBBR which was imported had a high efficiency in treatment; however, their price and durability in extreme weather was the great concern. Glass-based pumice was studied as a MBBR carrier, and the resulting material had the specific weight of 9.9 kN/m³, porosity of 96%, large surface area of 0.35-0.66 m²/g (the result obtained by BET method). These characteristics of glass-based pumice could be an interesting option for biofilm reactor for wastewater treatment plant.

Keywords: domestic wastewater, microbial carriers, moving bed biofilm reactor, pumice.

Classification number: 2.7

chất độc hại nên thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, Việt Nam gần như chưa sản xuất được loại vật liệu này, mà đang phải nhập khẩu với giá cao. Để góp phần giải quyết vấn đề đặt ra, nghiên cứu này tiến hành chế tạo đá rỗng thủy tinh từ chất thải xây dựng làm vật liệu cho hệ MBBR, giúp nâng cao hiệu quả xử lý nước thải, giảm chi phí vận hành và thân thiện hơn với môi trường.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

- Nguyên liệu chế tạo vật liệu mang: phế liệu thủy tinh được nghiền nhỏ, bột xi măng, phụ gia.

- Nước thải sinh hoạt được lấy từ bể lắng sơ cấp của Trạm Kim Liên.

Phương pháp nghiên cứu

Chế tạo vật liệu đá thủy tinh theo quy trình của George Gizas và Tibor Pietsch [8, 9] đã công bố và có cải tiến để phù hợp với

nguyên vật liệu tại Việt Nam:

- Phối trộn các nguyên liệu: bột thủy tinh, xi măng và phụ gia theo 3 loại tỷ lệ khác nhau lần lượt là 80:10:10; 70:20:10; 60:20:20.

- Điều chỉnh tỷ lệ nước phù hợp.

- Tạo hình mẫu thành dạng viên và dạng miếng.

- Sấy ở nhiệt độ 100°C và sấy trong vòng 24h.

- Tiến hành nung theo 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1: gia nhiệt tới nhiệt độ 400°C trong thời gian khoảng 1h.

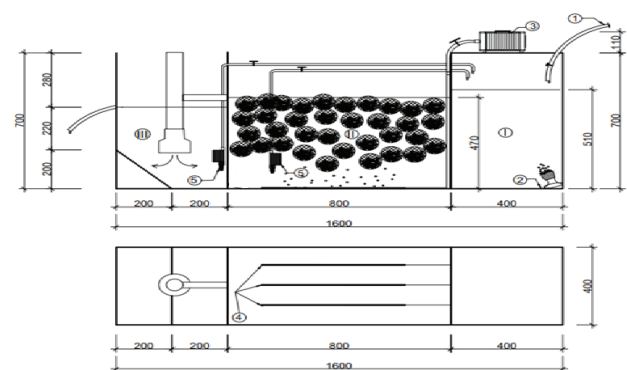
+ Giai đoạn 2: gia nhiệt tới 700°C trong thời gian khoảng 3h.

Đánh giá tính chất vật lý vật liệu:

- Đo độ rỗng của vật liệu bằng phương pháp BET, phương pháp này dựa trên việc xác định lượng khí cần thiết để bao phủ bề mặt của một lớp đơn phân tử. Lượng khí này được xác định từ đường cong hấp phụ đẳng nhiệt của nitơ ở nhiệt độ của nitơ lỏng (77,4K) theo Brunauer, Emmett và Teller (BET) từ đó N₂ bị hấp phụ bằng hấp phụ vật lý trên bề mặt chất hấp phụ. Lượng N₂ hấp phụ ở một áp suất cho trước được xác định bằng phép đo thể tích hoặc khối lượng.

- Quét bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi giúp hiểu được sơ bộ thành phần và cấu tạo bề mặt của vật liệu, cũng như các tính chất cơ bản như độ rỗng xốp và mật độ phân bố lỗ rỗng bề mặt.

Ứng dụng vật liệu mang vi sinh chuyển động trong hệ MBBR: vật liệu được ứng dụng trong mô hình xử lý nước thải sinh hoạt với quy mô 0,5 m³/ngày đêm, với ba bể chính bao gồm bể thiếu khí, bể hiếu khí với giá thể lơ lửng và bể lắng. Sơ đồ cấu tạo như hình 1. Bùn trưởng thành được lấy từ bể hiếu khí và bể bùn của Nhà máy xử lý nước thải Kim Liên, sau khi ổn định thì tiến hành thu mẫu và theo dõi sự biến đổi của các chỉ tiêu để đánh giá hiệu quả xử lý của hệ thống nghiên cứu (tần suất lấy mẫu 2 ngày 1 lần, trong 10-17 ngày).



- | | |
|----------------------|---------------------------------|
| I. Bể thiếu khí | 2. Máy khuấy |
| II. Bể hiếu khí | 3. Máy thổi khí |
| III. Bể lắng thứ cấp | 4. Ống cấp khí có ngăn hiếu khí |
| 1. Ống dẫn nước | 5. Máy bơm |

Hình 1. Sơ đồ mô hình MBBR.

Các thông số vận hành:

- Lưu lượng nước thải vào Q=0,5 m³/ngày đêm, lưu lượng nước tuần hoàn từ bể hiếu khí và bể lắng về bể thiếu khí lần lượt là

0,5 và 0,25 m³/ngày đêm.

- Bùn ở bể MBBR có hàm lượng MLSS 10±2,8 g/l, SVI 30 là 109±30,8 ml/l.

- Lượng oxy hòa tan (DO) được duy trì trong khoảng 3,1 mg/l trong bể MBBR và 1,6 mg/l trong bể thiếu khí.

- Thời gian lưu bể thiếu khí là 2h, bể hiếu khí là 6h.

Kết quả và thảo luận

Đánh giá tính chất vật lý của vật liệu mang

Về cảm quan, sau quá trình sấy, mẫu xuất hiện những bọt khí thoát ra do phụ gia phản ứng ngay với nước tại nhiệt độ thường. Sau quá trình nung, mẫu có nhiều lỗ rỗng hơn. Các mẫu nặn tay thường có ít lỗ rỗng hơn mẫu để tự nhiên, có thể do tác động của quá trình nặn làm biến dạng lỗ rỗng tự nhiên.

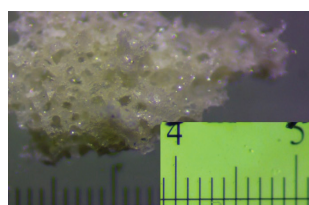
Bảng 1. Các tính chất đặc trưng của vật liệu.

Mẫu	TT1 (80:10:10)	TT2 (70:20:10)	TT3 (60:20:20)
Diện tích bề mặt (m ² /g)	0,3514±0,0211	0,5218±0,0047	0,6661±0,0055
Độ xốp (%)	96,96	94,671	94,11
Trọng lượng riêng (kN/m ³)	9,9	9,9	9,9

Theo bảng 1, mẫu TT1 (80:10:10) có diện tích bề mặt nhỏ hơn so với 2 mẫu còn lại nhưng độ xốp lại lớn nhất trong tất cả 3 mẫu. Như vậy, độ rỗng của mẫu đá bọt thủy tinh: phụ gia: bột xi măng phối trộn theo tỷ lệ 80:10:10 là lớn nhất. Ngoài ra, khối lượng riêng của mẫu đá gần tương đương với nước. Ảnh chụp mẫu TT1 được thể hiện trên hình 2.

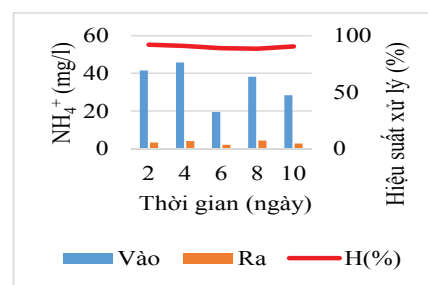
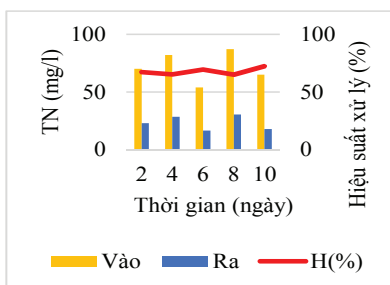
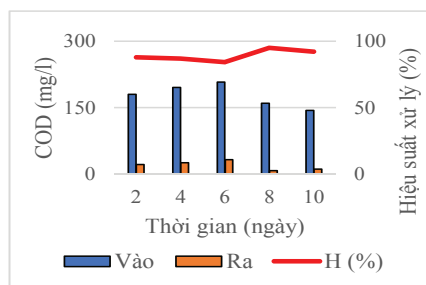


Hình chụp mặt ngoài vật liệu TT1.



Hình ảnh chụp bằng kính hiển vi (X100) vật liệu TT1 (độ chia nhỏ nhất của thang đo 0,01 mm).

Hình 2. Hình ảnh vật liệu TT1.



Hình 3. Hiệu quả loại bỏ COD, tổng nitơ và amoni của hệ thống khi không có vật liệu mang.

So với vật liệu như Kaldnes đã có mặt trên thị trường phổ biến hiện nay sử dụng làm giá thể mang vi sinh vật chuyển động, vật liệu TT1 có diện tích bề mặt lớn hơn hẳn, độ xốp cũng rất cao, từ đó có thể tạo nhiều không gian để cho vi sinh vật bám dính vào sinh trưởng, phát triển thuận lợi [6]. Sản phẩm này có tính chất gần giống loại đá supersol của Nhật Bản (loại L3 có trọng lượng riêng từ 5-10 kN/m³), khi được thả vào trong bể MBBR, dưới tác dụng của lực đẩy từ bơm chìm đặt trong bể sẽ được đảo trộn liên tục ở dạng lơ lửng.

Hiệu quả xử lý nước thải sinh hoạt trong hệ thống MBRR áp dụng

Hiệu quả xử lý nước thải sinh hoạt của hệ thống khi không có vật liệu mang:

Đồ thị hình 3 cho thấy, COD trong nước thải đầu vào không ổn định, dao động lớn, thấp nhất là 144 mg/l vào ngày thứ 10, cao nhất lên đến 208 mg/l ngày thứ 6, COD dòng vào trung bình là 177,6 mg/l, COD dòng ra phụ thuộc nhiều vào giá trị COD dòng vào, trung bình là 19,7 mg/l. Hiệu quả xử lý trung bình cả quá trình đạt 89,3%, cao hơn so với hiệu suất xử lý của Trạm Kim Liên hiện tại (84%).

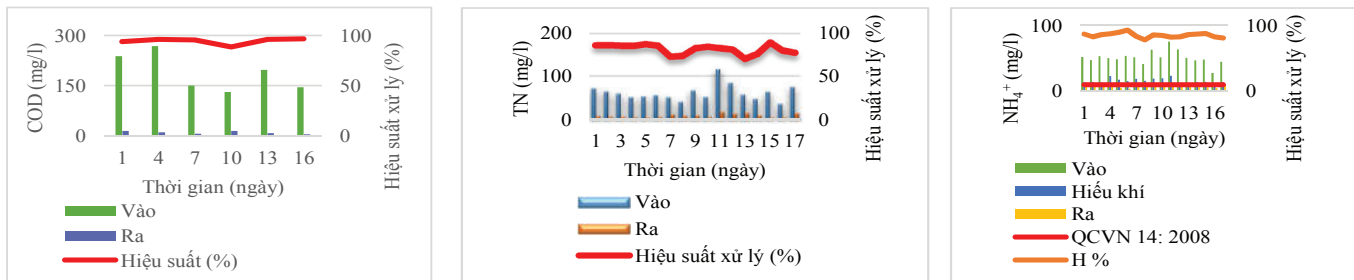
Tổng nitơ (TN) trong nước thải dao động trong khoảng từ 54-87 mg/l, giá trị trung bình của TN trong nước thải đầu vào là 71,6 mg/l. Nước thải sau khi xử lý, TN nằm trong khoảng từ 16,5 đến 30,5 mg/l và giá trị trung bình là 23,3 mg/l. Hiệu suất xử lý trung bình là 67,8%, cao hơn so với của Trạm Kim Liên là 63%. Tuy nhiên, nhìn chung hiệu quả xử lý TN còn khá thấp.

Nồng độ amoni (NH₄⁺) đầu vào thay đổi khá lớn từ 19,5 đến 45,8 mg/l, trung bình NH₄⁺ dòng vào là 34,7 mg/l, dòng ra là 3,4 mg/l. Hiệu suất xử lý amoni khá cao (trung bình 90,1%).

Khi không có vật liệu mang vi sinh vật trong bể hiếu khí, hệ thống xử lý nước thải vẫn vận hành, vẫn có sự tồn tại và sinh trưởng, phát triển của các vi sinh vật cho nên các chất hữu cơ vẫn được phân giải. Tuy nhiên, có thể thấy rằng hiệu quả xử lý TN thấp.

Hiệu quả xử lý nước thải sinh hoạt của hệ thống khi có vật liệu mang từ đá thủy tinh:

Tiến hành thí nghiệm tương tự và thu mẫu trong 17 ngày trên cùng một hệ thống với các điều kiện như nhau nhưng có sử dụng vật liệu mang đã chế tạo trong bể hiếu khí với mật độ 30% thể tích



Hình 4. Hiệu quả loại bỏ COD, tổng nitơ và amoni của hệ thống khi có vật liệu mang.

bể. Các thông số vận hành giống như hệ không chứa vật liệu mang.

Đồ thị hình 4 cho thấy, COD đầu vào được lấy từ Nhà máy xử lý nước Kim Liên cũng không ổn định, cao nhất là 268 mg/l và thấp nhất là 145 mg/l, kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ COD của mô hình có chứa vật liệu mang vì sinh lên đến 95,8%, xấp xỉ với các thí nghiệm sử dụng các giá thể thương mại như K1, FLOCOR-RMP [1, 10], điều đó chứng tỏ hiệu quả loại COD của hệ thống MBBR với vật liệu đá rỗng thủy tinh có tiềm năng ứng dụng cao.

Nồng độ TN trong nước thải đầu vào khá cao, dao động trong khoảng 40-80 mg/l, trung bình 63,18 mg/l, tuy nhiên cũng đôi khi có nồng độ rất cao lên đến 120 mg/l. Sau quá trình xử lý, TN đầu ra trung bình là 10,83 mg/l, cao nhất là 19,5 mg/l. Hiệu suất xử lý TN từ 70-90%, trung bình cả quá trình là 83,13%. Hiệu suất này khá cao, có thể thấy rằng hệ thiếu khí kết hợp MBBR hiếu khí chứa vật liệu mang của chúng tôi có thể xử lý khá tốt các hợp chất nitơ trong nước thải.

Nồng độ NH₄⁺ đầu vào khá cao, lên tới 75,19 mg/l vào ngày thứ 11, thấp nhất là 27,62 mg/l vào ngày thứ 16, trung bình NH₄⁺ đầu vào là 51,11 mg/l. Qua xử lý bể MBBR hiếu khí, nồng độ NH₄⁺ giảm mạnh, đầu ra trung bình là 7,62 mg/l. Hiệu suất xử lý NH₄⁺ khá cao (trung bình là 85%), ngày cao nhất lên đến 92,61%. Tuy nhiên hiệu suất xử lý trong quá trình thí nghiệm chưa ổn định.

Kết quả cho thấy, khi có vật liệu mang vì sinh trong hệ thống, mật độ vì sinh vật trong bể hiếu khí tăng lên, hiệu quả loại bỏ các chất hữu cơ COD và tổng nitơ, amoni tăng lên rõ rệt. Các chỉ tiêu đầu ra sau xử lý đều đạt QCVN 14:2008/BTNMT.

Kết luận

Từ đá thủy tinh, vật liệu thủy tinh rỗng thu được có trọng lượng riêng 9,9 kN/m³, độ xốp của mẫu TT1 đạt 96%, diện tích bề mặt vật liệu TT1, TT2, TT3 lần lượt là 0,3514; 0,5218; 0,6661 m²/g.

Khi không có vật liệu mang, hiệu suất xử lý COD, tổng nitơ và amoni trung bình của mô hình lần lượt là 89,3; 67,8 và 90,1%, tương ứng với nồng độ đầu ra là 19,7; 24,8 và 2,3 mg/l. Hiệu quả xử lý tổng nitơ còn thấp.

Với cùng điều kiện thí nghiệm nhưng bổ sung vật liệu mang vì sinh là đá thủy tinh (TT1) vào bể hiếu khí với mật độ 30% thể tích bể, hiệu quả xử lý chất hữu cơ và nitơ tăng cao. Hiệu suất loại bỏ COD, tổng nitơ, amoni trung bình là 95,8; 83,1 và 92,6%. Các chỉ tiêu đầu ra sau xử lý đều đạt QCVN 14:2008/BTNMT. So sánh với

hệ thống không có vật liệu mang, hiệu quả xử lý COD, tổng nitơ cao hơn đáng kể.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc Gia Hà Nội thông qua đề tài mã số QG.17.21. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Kermani, B. Bina, H. Movahedian, M.M. Amin, M. Nikaein (2008), "Application of moving bed biofilm process for biological organics and nutrients removal from municipal wastewater", *Am. J. Environ. Sci.*, **4**(6), pp.675-682.
- [2] S.M. Borghei, S.H. Hosseini (2004), "The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor", *Process Biochem. Journal*, **39**, pp.1177-1181.
- [3] J. Brinkley, C.H. Johnson, R. Souza (2007), "Moving bed biofilm reactor technology-a full scale installation for treatment of pharmaceutical wastewater", *North Carolina American Water Works Association-Water Environment Federation (NC AWWA-WEA), Annual Conference Technical Program*.
- [4] J.P. McQuarrie, J.P. Boltz (2011), "Moving bed biofilm reactor technology: process applications, design and performance", *Water Environ. Res.*, **83**(6), pp.560-575.
- [5] C. Brosseau, B. Émile, M. Labelle, É. Laflamme, P.L. Dold, Y. Comeau (2016), "Compact secondary treatment train combining a lab-scale moving bed biofilm reactor and enhanced flotation processes", *Water Research*, **106**, pp.571-582.
- [6] C. Brosseau, B. Émile, M. Labelle, É. Laflamme, P.L. Dold, Y. Comeau (2016), "Compact secondary treatment train combining: Design and operations of the kaldnes moving bed biofilm reactors", *Aquac. Eng.*, **34**, pp.322-331.
- [7] Lamela Co. (2015), *Hướng dẫn sử dụng và lắp đặt giá thể trong xử lý nước thải thủy sản, thực phẩm bằng công nghệ MBBR*.
- [8] George Gizas, Dimitrios Savvas (2007), "Particle Size and Hydraulic Properties of Pumice Affect Growth and Yield of Greenhouse Crops in Soilless Culture", *Hort. Science*, **42**(5), pp.1274-1280.
- [9] Tibor Pietsch (1990), *Artificial pumice stone*, United States Patent Number: 4933306.
- [10] A. Aygun, B. Nas, A. Berkay (2008), "Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor", *Environ. Eng. Sci.*, **25**(9), pp.1311-1316.

Khảo sát một số điều kiện chế tạo màng lọc polyme sợi rỗng bằng phương pháp đông tụ đảo pha

Chu Xuân Quang, Nguyễn Thu Trang, Nguyễn Sáng, Bùi Thị Thủy Ngân,
Thái Thị Xuân Trang, Tưởng Thị Nguyệt Ánh, Trần Hùng Thuận*

Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ

Ngày nhận bài 6/9/2018; ngày chuyển phản biện 10/9/2018; ngày nhận phản biện 8/10/2018; ngày chấp nhận đăng 12/10/2018

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, phương pháp đông tụ đảo pha đã được áp dụng để chế tạo màng lọc polyme poly(etesunphon) (PES) dạng sợi rỗng. Ảnh hưởng của nồng độ PES đến tính chất cơ lý và năng suất lọc của màng lọc đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng dần từ 119 mPa.s lên đến 1.300 mPa.s khi tăng nồng độ PES trong khoảng nghiên cứu (15-22%). Độ bền kéo của màng lọc chế tạo được có xu hướng tăng (từ 3,63 MPa lên đến 5,56 MPa) khi độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng. Trong khi đó, năng suất lọc riêng phần của màng lọc lại có xu hướng giảm khi nồng độ PES tăng. Năng suất lọc riêng phần của màng lọc chế tạo từ dung dịch phối liệu có nồng độ PES 15% là 82,74 l/m².h.bar nhưng khi tăng hàm lượng PES lên 22% màng lọc gần như không có khả năng lọc. Ảnh hưởng của việc bổ sung thành phần chất phụ gia (từ 3-10% polyvinylpyrrolidone) nhằm tăng khả năng tạo lỗ xốp, qua đó giúp tăng năng suất lọc của màng lọc, cũng đã được nghiên cứu. Với hàm lượng chất phụ gia là 10%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc tăng gấp 5 lần so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia.

Từ khóa: kéo sợi, màng lọc sợi rỗng, năng suất lọc, phương pháp đông tụ đảo pha, poly(etesunphon).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Nước sạch là một trong những yếu tố thiết yếu để duy trì sự sống của con người và các sinh vật. Do vậy, đảm bảo chất lượng môi trường nước là một vấn đề quan trọng. Công nghệ lọc màng, ứng dụng trong các quá trình xử lý nước và nước thải, cho phép loại bỏ các chất gây ô nhiễm, chất rắn lơ lửng, cũng như một số vi khuẩn có hại mà không cần sử dụng hóa chất [1]. Vì vậy, trong vài thập niên trở lại đây, chế tạo màng lọc nói chung và màng vi lọc, siêu lọc nói riêng đã và đang thu hút sự quan tâm trong nghiên cứu phát triển và hoàn thiện công nghệ tại nhiều quốc gia. Màng lọc polyme là một phân mảng đang được ứng dụng nhiều trong giai đoạn hiện nay nhờ tính ưu việt về độ bền cơ lý, độ bền hóa học và tính dẻo. Các vật liệu polyme thường được sử dụng có thể kể đến như: polysunphon (PS), poly(etesunphon) (PES), poly(vinylidendiflorua) (PVDF), xenlulo axetat (CA), xenlulo nitrat (CN)... [1, 2]. Trong số đó, màng lọc chế tạo từ vật liệu poly(etesunphon) là một loại màng lọc có khả năng chịu ảnh hưởng của hóa chất, chịu nhiệt, có độ bền cơ học tốt và tốc độ lọc nhanh. PES chủ yếu được sử dụng trong chế tạo các loại màng siêu lọc, vi lọc và lọc thẩm tách. Sự hình thành cấu trúc màng lọc trong quá trình chế tạo phụ thuộc vào các thông số động học và nhiệt động như tỷ lệ giữa dung môi và chất tan, động học của quá trình đảo pha, tương tác giữa polyme với dung môi, dung môi với chất tan và sự ổn định bề mặt. Nhiều nghiên cứu đã được công bố khẳng định ảnh hưởng của quy trình chế tạo đến

các tính chất cơ lý và năng suất lọc của màng lọc [3-6]. Do đó, việc lựa chọn thành phần của dung dịch polyme rất quan trọng và cần được điều chỉnh phù hợp với từng ứng dụng cụ thể. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất lọc màng là tỷ lệ thành phần polyme, nồng độ dung môi và môi trường gel hóa [3, 4, 6, 7]. Dimethylfomamide (DMF) là một trong những dung môi phân cực được ứng dụng rộng rãi trong chế tạo màng lọc bằng phương pháp đảo pha do DMF có khả năng hòa tan các polyme như PES, PVDF, PAN (poly-acrylonitrile), PVC (poly-vinyl clorua), CA... [7, 8].

Màng lọc polyme ở dạng sợi rỗng có nhiều ưu điểm hơn màng lọc ở các hình dạng khác như tỷ lệ diện tích bề mặt trên cùng một đơn vị thể tích màng lớn hơn nên năng suất lọc cao hơn, cho phép tiết kiệm được năng lượng, chi phí trong quá trình vận hành [9, 10]. Màng lọc polyme dạng sợi rỗng có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, kỹ thuật đông tụ đảo pha (TIPS) kết hợp cùng thiết bị kéo sợi được sử dụng phổ biến do có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp truyền thống khác. Trong phương pháp này, sự phân tách pha diễn ra qua quá trình chuyển nhiệt. Phối liệu được chuẩn bị bằng cách khuấy trộn hỗn hợp polyme và phụ gia ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng. Sự phân tách pha sẽ diễn ra khi giảm nhiệt độ của dung dịch phối liệu [10-13]. Kích thước lỗ của màng thường được kiểm soát thông qua tốc độ làm lạnh [11].

Trong nghiên cứu này, hàm lượng của polyme (PES) trong

*Tác giả liên hệ: Email: thuan_th@yahoo.com

A preliminary study on the preparation condition of hollow fiber membranes using thermally induced phase separation method

Xuan Quang Chu, Thu Trang Nguyen, Sang Nguyen,
Thi Thuy Ngan Bui, Thi Xuan Trang Thai,
Thi Nguyet Anh Tuong, Hung Thuan Tran*

National Center for Technological Progress,
Ministry of Science and Technology

Received 6 September 2018; accepted 12 October 2018

Abstract:

In this study, thermally induced phase separation (TIPS) method was used to fabricate hollow fiber membranes from the dope solution of polyethersulfone (PES) in dimethylformamide (DMF) solvent. The effect of PES concentrations (in the range of 15-22%) on mechanical properties and filterability of the PES membranes was investigated. Results showed that the viscosity of the dope solution increased from 119 mPa.s to 1,300 mPa.s when increasing the PES concentration. The tensile strength of manufactured membranes tended to increase (from 3.63 MPa to 5.56 MPa) as the viscosity of the dope solution increased. Meanwhile, the specific flux of fabricated membranes tended to decrease as the PES concentration increased. The specific flux of membranes fabricated with the PES concentration of 15% was 82.74 l/m².h.bar, but the membrane seemed to have no filterability when the PES concentration was increased to 22%. Results also indicated that the usage of pore forming additive (3-10% of polyvinylpyrrolidone) led to higher water fluxes. With an additive content of 10%, the specific flux of the PES membranes increased five times compared with the case without any additive.

Keywords: filtering flux, hollow fiber membrane, polyethersulfone, spinning, thermally induced phase separation method.

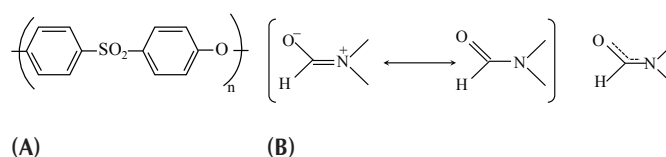
Classification number: 2.7

dung môi (DMF), hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ (PVP) đến tính chất cơ lý và tính năng lọc của màng lọc đã được khảo sát. Kết quả trình bày trong bài báo này là tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo nhằm hoàn thiện quy trình chế tạo màng lọc polyme dạng sợi rỗng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên vật liệu

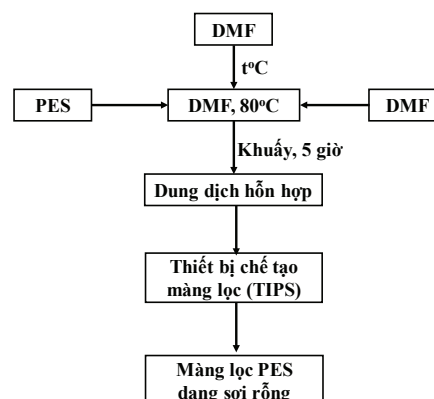
Polyme sử dụng trong chế tạo màng lọc sợi rỗng là PBS có trọng lượng phân tử trung bình 62.000 g/mol (Solvay, Bỉ), DMF độ tinh khiết >99% (Hàn Quốc), phụ gia tạo lỗ màng polyvinylpyrrolidone (PVP) có trọng lượng phân tử trung bình 18.000 g/mol (Trung Quốc).



Hình 1. Cấu trúc phân tử PES (A) và hai dạng cấu trúc cộng hưởng của DMF (B).

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp chế tạo màng lọc sợi rỗng: màng lọc sợi rỗng PES được chế tạo bằng phương pháp đông tụ đảo pha (TIPS) theo các bước mô tả ở hình 2.



Hình 2. Sơ đồ chế tạo màng lọc sợi rỗng PES bằng phương pháp TIPS.

Dung dịch phối liệu đồng thể được chuẩn bị trong bình cầu đáy tròn 3 cổ, khuấy trộn trong 5 giờ tại nhiệt độ 80°C. Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ polyme với các tỷ lệ PES trong dung dịch lần lượt là 15; 17,5; 20 và 22(%). Ảnh hưởng của phụ gia tạo lỗ được thực hiện với hàm lượng chất phụ gia từ 3-10%. Độ nhớt của dung dịch phối liệu được xác định bằng máy đo độ nhớt (NDJ-8S, Hinotek). Bọt khí tồn tại trong dung dịch phối liệu được loại bỏ hoàn toàn trước khi tiến hành phun sợi, kéo sợi bằng hệ thiết bị chế tạo màng lọc sợi rỗng (HFM, Philos). Màng lọc PES sợi rỗng được ngâm 2 giờ trong nước cất 2 lần tại nhiệt độ 45°C, sau đó làm khô tự nhiên trước khi tiến hành khảo

sát, đánh giá các tính chất.

Phương pháp đánh giá tính chất màng lọc sợi rỗng: độ bền cơ lý của màng lọc sợi rỗng được đánh giá thông qua các chỉ tiêu độ bền kéo và độ giãn dài tương đối. Hai chỉ tiêu này đã được xác định sử dụng thiết bị đo ứng suất (Instron 5500, Mỹ) với tốc độ kéo 2 mm/phút, nhiệt độ 25°C, độ ẩm 70-75%. Giá trị thu được là giá trị trung bình của 5 mẫu đo. Năng suất lọc riêng phần và trở kháng nội tại của màng lọc chế tạo được khảo sát thông qua quá trình lọc nước khử ion với giá trị chênh lệch áp suất cố định (0,5 bar).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của nồng độ PES

Kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PES trong dung dịch phối liệu đến tính chất của màng lọc được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ PES/DMF đến đặc tính của màng lọc.

Ký hiệu mẫu	% PES	% DMF	Độ nhớt (mPa.s)	Năng suất lọc riêng phần (l/m ² .h.bar)	Độ bền kéo (MPa)	Độ giãn dài tương đối (%)
P1	15	85	119	82,74	3,63	19,2
P2	17,5	82,5	210	16,76	3,01	49,5
P3	20	80	638	8,74	5,06	59,7
P4	22	78	1.300	1,49	5,56	63,2

Từ bảng 1 nhận thấy, khi hàm lượng polyme PES tăng từ 15 lên 22%, độ nhớt của dung dịch phối liệu cũng tăng tỷ lệ thuận từ 119 lên 1300 mPa.s. Nồng độ polyme tăng đồng thời làm gia tăng độ bền kéo cũng như độ giãn dài tương đối của màng lọc sợi rỗng, trong khi đó khả năng lọc của màng lọc lại giảm đi đáng kể. Với nồng độ PES là 15%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc đã chế tạo đạt giá trị cao nhất (82,74 l/m².h.bar). Như vậy, với nồng độ PES này, màng lọc đã được hình thành với các lỗ màng thuận lợi cho quá trình lọc nước. Rõ ràng, với tỷ lệ PES/DMF phù hợp, mật độ phân tử polyme trong dung dịch phối liệu thuận lợi cho quá trình chuyển pha hình thành màng lọc có các lỗ màng trên thành sợi rỗng. Ngoài ra, thực tế cho thấy, khi hàm lượng PES thấp hơn 15%, dung dịch phối liệu có độ nhớt rất thấp (<100 mPa.s), rất khó hình thành màng lọc dạng sợi rỗng trong giai đoạn phun sợi, kéo sợi. Trong khi đó, với nồng độ PES cao hơn 22%, màng lọc sợi rỗng chế tạo được không có khả năng lọc.

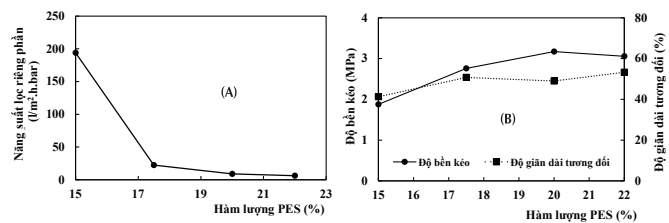
Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ

Trong các khảo sát tiếp theo, chất phụ gia tạo lỗ đã được thêm vào dung dịch phối liệu để chế tạo màng lọc PES.

Đặc tính của màng lọc khi có mặt chất phụ gia tạo lỗ trong dung dịch phối liệu: trong thí nghiệm này, chất phụ gia tạo lỗ được thêm vào dung dịch phối liệu với hàm lượng 5%, cố định trong các dung dịch phối liệu có hàm lượng PES từ 15-22%. Kết quả so sánh đặc tính của dung dịch phối liệu cũng như của các mẫu màng lọc chế tạo được trình bày ở bảng 2 và hình 3.

Bảng 2. Độ nhớt của dung dịch phối liệu khi có chất phụ gia.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ (%)			Độ nhớt (mPa.s)
	PES	DMF	Phụ gia	
P1-5	15	80	5	220
P2-5	17,5	77,5	5	390
P3-5	20	75	5	702
P4-5	22	73	5	1.020



Hình 3. Ảnh hưởng của chất phụ gia đến năng suất lọc riêng phần (A) và độ bền cơ lý (B) của màng lọc PES sợi rỗng.

Kết quả trình bày trong hình 3 cho thấy, độ bền kéo và độ giãn dài tương đối của các mẫu màng lọc có xu hướng tăng khi nồng độ PES tăng từ 15 lên 22%. So với các mẫu màng lọc sợi rỗng chế tạo từ dung dịch phối liệu có cùng nồng độ PES nhưng không thêm chất phụ gia, năng suất lọc riêng phần đã tăng đáng kể. Tuy nhiên, khi so sánh các mẫu màng chế tạo từ dung dịch chủ liệu có chứa phụ gia này với nhau, nhận thấy rằng năng suất lọc riêng phần vẫn có xu hướng giảm khi nồng độ PES tăng (từ 15 đến 17,5%). Đặc biệt, với nồng độ PES là 22%, năng suất lọc riêng phần của màng lọc cũng chỉ đạt giá trị 6,16 l/m².h.bar. Như vậy, khi độ nhớt của dung dịch phối liệu tăng (bảng 2), nói cách khác, mật độ phân tử PES trong dung dịch phối liệu tăng, chuyển động của các phân tử chất phụ gia cũng sẽ bị hạn chế, do đó việc hình thành lỗ màng cũng trở nên khó khăn hơn.

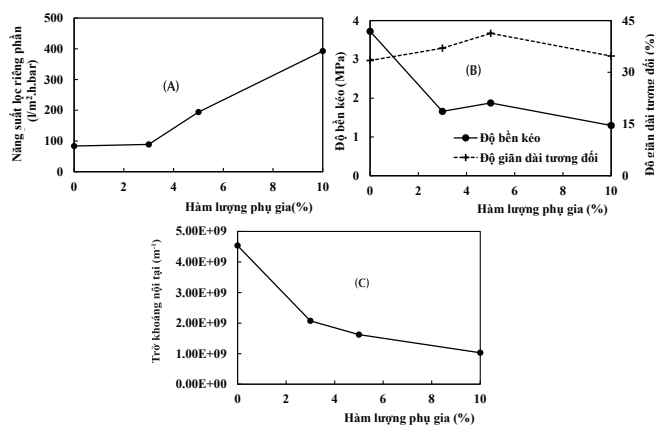
Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ: các mẫu màng lọc sợi rỗng được chuẩn bị từ các dung dịch phối liệu với nồng độ PES là 15%. Hàm lượng chất phụ gia thay đổi từ 3 đến 10% về khối lượng. Thành phần của dung dịch phối liệu và đặc trưng độ nhớt được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Độ nhớt của các dung dịch phối liệu với hàm lượng phụ gia khác nhau.

Ký hiệu mẫu	Tỷ lệ (%)			Độ nhớt (mPa.s)
	PES	DMF	Phụ gia	
P1-0	15	85	0	119
P1-3	15	82	3	150
P1-5	15	80	5	220
P1-10	15	75	10	350

Hàm lượng phụ gia trong dung dịch phối liệu tăng từ 0 đến 10% làm tăng độ nhớt từ 119 đến 350 mPa.s (bảng 3). Đối chiếu với kết quả trình bày trên đồ thị hình 4 nhận thấy, khi thêm phụ

gia, độ bền kéo của mẫu màng lọc sợi rỗng có xu hướng giảm rõ rệt, trong khi độ giãn dài tương đối mặc dù không thay đổi nhiều nhưng có xu hướng tăng lên khi hàm lượng phụ gia là 5% và giảm xuống khi hàm lượng phụ gia là 10%. Như vậy, trong quá trình chuyển pha hình thành màng lọc, chất phụ gia tạo lỗ trong dung dịch chủ liệu đã phân bố một phần sang pha nước, tạo ra các lỗ rỗng trên thành sợi màng. Điều này dẫn tới khả năng chịu ứng suất của màng lọc giảm đi so với màng lọc tạo thành từ dung dịch phối liệu không chứa chất phụ gia. Mật độ các lỗ rỗng này cũng ảnh hưởng đến giá trị năng suất lọc riêng phần của màng lọc. Chất phụ gia đã góp phần làm tăng năng suất lọc riêng phần từ 82,74 l/m².h.bar (không có chất phụ gia) lên đến 392,66 l/m².h.bar (khi hàm lượng chất phụ gia là 10%).



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ gia tạo lỗ đến năng suất lọc riêng phần (A), độ bền cơ lý (B) và trở kháng nội tại (C) của màng lọc đã chế tạo.

Kết quả trình bày trên hình 4C cho thấy, giá trị trở kháng nội tại của màng lọc giảm từ $2,07 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ xuống đến $1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ khi hàm lượng phụ gia trong dung dịch phối liệu tăng. Từ các kết quả thu được nhận thấy, chất phụ gia tạo lỗ được thêm vào dung dịch phối liệu có xu hướng cải thiện tính năng lọc của màng lọc. Do đó, việc sử dụng chất phụ gia trong chế tạo màng lọc PES cần được khảo sát sâu hơn, bao gồm các thí nghiệm so sánh các chất phụ gia khác nhau.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, màng lọc PES sợi rỗng đã được chế tạo bằng phương pháp đông tụ đảo pha (TIPS). Nồng độ PES trong dung môi DMF và hàm lượng chất phụ gia PVP sử dụng có ảnh hưởng đáng kể đến đặc trưng tính chất của màng lọc chế tạo được. Khi nồng độ PES tăng lên sẽ làm tăng độ nhớt của dung dịch phối liệu, thuận lợi hơn cho quá trình phun và kéo sợi, đồng thời làm tăng độ bền cơ lý của màng lọc sợi rỗng chế tạo được. Với nồng độ PES là 15%, màng lọc có tính năng lọc ngay cả khi chưa có mặt chất phụ gia. Năng suất lọc riêng phần và trở kháng nội tại của màng lọc được cải thiện đáng kể khi chất phụ gia tạo lỗ được sử dụng; đạt giá trị tốt nhất lần lượt là 392,66 l/m².h.bar và $1,03 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ với hàm lượng chất phụ gia 10%. Kết quả đạt

được của nghiên cứu này là tiền đề quan trọng cho việc tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện quy trình chế tạo màng lọc PES sợi rỗng bằng phương pháp TIPS sử dụng hệ thiết bị phun sợi.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ cấp Bộ KH&CN (Hợp đồng số 05/2017/HĐ-ĐTCB) do Viện Ứng dụng Công nghệ là cơ quan chủ trì.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Wang, K. Lawrence, S. Mu-Hao (2011), "Membrane and Desalination technologies", *Handbook of Environmental Engineering*, **13**, p.7645.
- [2] Sungil Jeon, Saeid Rajabzadeh, Ryo Okamura, Toru Ishigami, Susumu Hasegawa, Noriaki Kato and Hideto Matsuyama (2016), "The Effect of Membrane Material and Surface Pore Size on the Fouling Properties of Submerged Membranes", *Water*, **8**, p.602.
- [3] B. Keszler, G. Kovacs, A. Toth, I. Bertoli, M. Hegyi (1991), "Modified polyethersulfone membranes", *J. Membrane Sci.*, **62**, pp.201-210.
- [4] Z.B. Liu, X.P. Deng, M. Wang, J.X. Chen, A.M. Zhang, C.S. Zhao, et al. (2009), "BSA-modified polyethersulfone membrane: preparation, characterization and biocompatibility", *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **20**, pp.377-397.
- [5] Nasrul Arahman, Bastian Arifin, Sri Mulyati, Yoshikage Ohmukai, Hideto Matsuyama (2012), "Structure Change of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane Modified with Pluronic F127, Polyvinylpyrrolidone, and Tetronic 1307", *Materials Sciences and Applications*, **3**, pp.72-77.
- [6] A. Idris, N.M. Zain, M.Y. Noordin (2002), "Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives", *Desalination*, **207**, p.324.
- [7] S. Velu, L. Muruganandam (2012), "Effect of phase inversion and rheological factor on formation of asymmetric polyethersulfone ultrafiltration membranes for separation of metal ions", *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, **2**(1), pp.163-171.
- [8] G. Arthanareeswaran, V. Starov (2010), "Effect of solvents on performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes: investigation of metal ion separations", *Desalination*, **267**(1), pp.57-63.
- [9] C.F. Wan, T. Yang, G.G. Lipscomb, D.J. Stookey, T.S. Chung (2017), "Design and fabrication of hollow fiber membrane modules", *Journal of Membrane Science*, **538**, pp.96-107.
- [10] Qusay F. Alsallhya, Haydar A. Saliha, Silvia Simoneb, A. Mumtaz Zablouk, Enrico Driolib, Alberto Figoli (2014), "Poly(ether sulfone) (PES) hollow-fiber membranes prepared from various spinning parameters", *Desalination*, **345**, pp.21-35.
- [11] Min Liu, Shenghui Liu, Zhenliang Xu, Yongming Wei, Hu Yang (2016), "Formation of microporous polymeric membranes via thermally induced phase separation: A review", *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **10**(1), pp.57-75.
- [12] Tai-shung Neal Chung (2008), *Advanced Membrane Technology and Applications, Chapter 31: Fabrication of Hollow-Fiber Membranes by Phase Inversion*, John Wiley & Sons, Inc. pp.821-839.
- [13] I.M. Wienk, F.H.A. Olde Scholtenhuis, Th. van den Boomgaard, C.A. Smolders (2005), "Spinning of hollow fiber ultrafiltration membranes from a polymer blend", *Journal of Membrane Science*, **106**, pp.233-243.

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano

Phạm Việt Đức^{1*}, Lê Đức², Đỗ Đăng Hưng¹, Phạm Quốc Việt¹

¹Viện Hóa học - Môi trường quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học, Bộ Quốc phòng

²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 27/8/2018, ngày chuyển phản biện 30/8/2018, ngày nhận phản biện 26/9/2018, ngày chấp nhận đăng 28/9/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu này khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe⁰ nano. Khi sử dụng Fe⁰ nano (khoảng 95% số hạt có kích thước nhỏ hơn 100 nm, trong đó 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm) để xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch cho thấy, hiệu quả xử lý 2,4-D tăng từ 18,66% (sau 1h) lên đến 75,28% (sau 1 tuần); đối với 2,4,5-T, hiệu quả xử lý tăng từ 16,76% (sau 1h) lên đến 71,7% (sau 1 tuần). Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T cao nhất ở điều kiện pH=3,0.

Từ khóa: chất độc màu da cam, Fe⁰ nano.

Chỉ số phân loại: 2.7

Researching the impact of some factors on the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in solution using nano-Fe⁰

Viet Duc Pham^{1*}, Duc Le², Dang Hung Do¹,
Quoc Viet Pham¹

¹Institute of Army Chemical - Environment,
Chemical High Command, Ministry of Defense

²VNU University of Science, Vietnam National University (VNU), Hanoi

Received 27 August 2018; accepted 28 September 2018

Abstract:

This research investigated some factors that affects the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in solution using nano-Fe⁰. When we used nano-Fe⁰ made in laboratory (about 95% particles small than 100 nm, about 50% of which have the diameter from 11 to 20 nm), the results exhibited that the effect of 2,4-D treatment rose from 18.66% in one hour to 75.28% in one week, and the effect of 2,4,5-T treatment increased from 16.76% in one hour to 71.7% in one week. The optimal condition to deoxidizing reaction is pH=3.0.

Keywords: nano-Fe⁰, orange agent.

Classification number: 2.7

Đặt vấn đề

Trong cuộc chiến tranh Việt Nam, từ năm 1961 đến 1972, Mỹ đã sử dụng một lượng lớn chất độc hoá học, bao gồm chất da cam (gồm hai thành phần chính là 2,4-D và 2,4,5-T) và nhiều chất khác. Sân bay Biên Hòa là một căn cứ chính của 2 chiến dịch Ranch Hand và Pacer Ivy tại miền Nam Việt Nam. Trong chiến dịch Ranch Hand, theo các số liệu do quân đội Mỹ cung cấp, tại đây có hơn 98.000 thùng phuy (loại 208 lít) chất da cam, 45.000 thùng chất trắng và 16.000 thùng chất xanh đã được lưu trữ và sử dụng. Trong chiến dịch Pacer Ivy, hơn 25.200 thùng chất diệt cỏ đã được vận chuyển từ Biên Hòa về Mỹ từ tháng 9/1971 đến tháng 4/1972 nhằm phi tang và xoá dấu vết việc đã sử dụng chất độc ở Việt Nam [1]. Trong quá trình sử dụng máy bay để phun rải, quân đội Mỹ phải nạp chất diệt cỏ lên máy bay và rửa máy bay sau mỗi lần phun rải tại căn cứ không quân, điều này đã làm một lượng rất lớn chất diệt cỏ phát tán ra môi trường tại các sân bay, trong đó có sân bay Biên Hòa. Hậu quả là cho đến nay, hàm lượng chất da cam/dioxin tồn lưu trong đất lên đến hàng trăm ngàn ppt-TEQ [2].

Với đặc tính thời gian bán phân huỷ lâu, tích lũy trong mô mỡ động vật nên 2,4-D và 2,4,5-T tồn lưu rất lâu trong môi trường, đặc biệt là trong môi trường đất, trầm tích; gây nên nhiều bệnh tật đối với động vật và người như: ung thư, các bất thường về sinh sản, dị dạng, dị tật bẩm sinh, rối loạn tâm thần...[2]. Do vậy, dù cuộc chiến tranh đã đi qua hơn 40 năm nhưng hậu quả đã và đang để lại còn rất nặng nề và lâu dài đối với sức khoẻ con người, thiên nhiên và môi trường ở Việt Nam.

*Tác giả liên hệ: Tel: 0988836354; Email: ducnmt@gmail.com

Đã có nhiều công trình ở trong nước và nước ngoài nghiên cứu về khả năng của Fe^0 nano trong việc xử lý ô nhiễm môi trường như: xử lý nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ POPs, xử lý kim loại nặng, xử lý hoá chất bảo vệ thực vật trong đất và nước, xử lý các hợp chất hữu cơ chứa clo [3-10]. Theo các tài liệu này, Fe^0 nano hoàn toàn không độc và an toàn với môi trường, vì vậy việc sử dụng Fe^0 nano trong xử lý ô nhiễm môi trường với hiệu suất rất cao và giá thành hợp lý là vấn đề hiện đang nhận được nhiều sự quan tâm. Ở một số nghiên cứu trước đây về xử lý DDT (dichloro-diphenyl-trichloroethane) trong đất bằng Fe^0 nano đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH, thời gian phản ứng, hàm lượng Fe^0 nano, hàm lượng chất hữu cơ đến quá trình xử lý, theo đó các yếu tố này có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý DDT trong đất [9, 11-13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano như: điều kiện pH từ 3 đến 7, thời gian từ 1h đến 1 tuần sau khi phản ứng, tỷ lệ hàm lượng Fe^0 nano so với 2,4-D và 2,4,5-T từ 20 đến 100%.

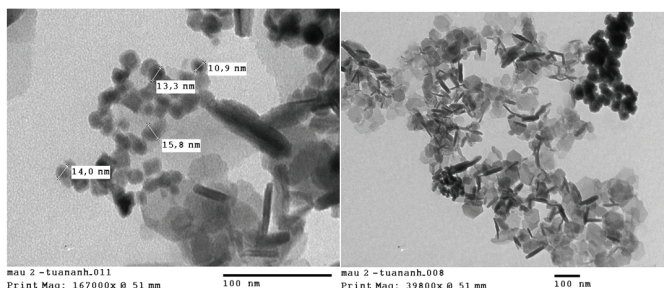
Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano đến quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.

Vật liệu, hóa chất

- Vật liệu sử dụng trong quá trình nghiên cứu là Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp khử [11, 14], với 95% hạt có kích thước <100 nm (hình 1), trong đó khoảng 50% hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm.



Hình 1. Fe^0 nano các tác giả tự điều chế trong phòng thí nghiệm, ảnh chụp bằng phương pháp TEM, độ phân giải 100 nm.

- Hóa chất: các loại hóa chất như 2,4-D và 2,4,5-T, NH_4OH , CH_3COOH là hóa chất tinh khiết phân tích, do hãng Merck (CHLB Đức) sản xuất.

Phương pháp bố trí thí nghiệm

Pha dung dịch hóa chất thí nghiệm:

Pha mẫu nhân tạo (hỗn hợp dung dịch 2,4-D và 2,4,5-T): cân 200 mg 2,4-D, 200 mg 2,4,5-T sử dụng máy khuấy từ gia nhiệt hòa tan hoàn toàn trong nước cất hai lần và định mức đến 2.000 ml được dung dịch 2,4-D có nồng độ 100 ppm.

Pha dung dịch đệm: để điều chỉnh pH của các trường hợp thí nghiệm, chúng tôi sử dụng dung dịch đệm axetat để hạn chế sự biến đổi pH trong quá trình phản ứng.

Pha 2 dung dịch NH_4OH 0,2N và CH_3COOH 0,2N:

- Dung dịch NH_4OH 0,2N: lấy 15 ml dung dịch amoniac nồng độ 25% pha trong nước cất hai lần, sau đó định mức đến 1.000 ml.

- Dung dịch CH_3COOH 0,2N: lấy 13 ml dung dịch axit axetic nồng độ 99,98% pha trong nước cất hai lần rồi định mức đến 1.000 ml.

Pha các dung dịch đệm có pH khác nhau từ 2 dung dịch NH_4OH 0,2N và CH_3COOH 0,2N đã pha ở trên theo tỷ lệ trong bảng 1.

Bảng 1. Pha dung dịch đệm axetat.

STT	pH	Thể tích các dung dịch (ml)		
		CH_3COOH 0,2N	NH_4OH 0,2N	Nước cất hai lần
1	3	99,24	0,76	100
2	4	80,20	19,8	100
3	5	58,6	41,4	100
4	7	50	50	100

Thí nghiệm các yếu tố ảnh hưởng đối với mẫu nhân tạo:

Thí nghiệm về sự ảnh hưởng của pH và thời gian tới hiệu quả xử lý: lấy 4 bình thủy tinh sạch có thể tích 1 lít để tiến hành thử nghiệm được ghi mã hiệu như sau W1, W2, W3, W4. Lấy 125 ml hỗn hợp dung dịch mẫu nhân tạo ở trên cho vào mỗi bình, sau đó cho thêm 50 ml dung dịch đệm vào mỗi bình có pH như sau: W1: pH=3, W2: pH=4, W3: pH=5, W4: pH=7. Cân 50 mg Fe^0 nano cho vào tất cả các bình, sau đó định mức tất cả các bình đến thể tích 250 ml. Đưa các bình thí nghiệm lên máy lắc, lắc với tốc độ 150 lần/phút. Khảo sát hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T theo thời gian 1, 8, 24h và 1 tuần tại các giá trị pH. Thí nghiệm được làm lặp lại 3 lần.

Nghiên cứu về ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý: tiến hành thử nghiệm ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý với tỷ lệ hàm lượng Fe^0 nano/nồng độ chất ô nhiễm là 1:5; 2:5; 3:5; 4:5 và 1:1. Lấy 5 bình thủy tinh sạch, cho vào mỗi bình 25, 50, 75, 100 và 125 ml dung dịch mẫu nhân tạo, sau đó thêm vào mỗi bình 50 ml dung dịch đệm pH=3, thêm vào mỗi bình 50 mg Fe^0 nano, cuối cùng định mức thể tích ở các bình đến 250 ml bằng nước cất hai lần. Đưa các bình thí nghiệm lên máy

lắc, lắc với tốc độ 150 lần/phút trong thời gian 1 tuần. Thí nghiệm được làm lặp lại 3 lần.

Phương pháp phân tích 2,4-D và 2,4,5-T trên sắc ký lỏng cao áp (HPLC): lấy 60 ml nước nhiễm 2,4-D và 2,4,5-T vào bình cầu 250 ml, cân 3,6 g KOH cho vào bình cầu. Đun hồi lưu trong 2h trên bếp cách thủy, để nguội đến nhiệt độ phòng và chuyển vào phễu chiết loại 250 ml. Chiết với diclometan 3 lần, tổng thể tích diclometan trong 3 lần chiết là 100 ml, bỏ phần dung môi chiết. Phần dung dịch còn lại thêm 25 ml axit sunfuric 18N, lắc 2 phút, để yên 10 phút.

Chiết 2,4-D và 2,4,5-T sang pha hữu cơ bằng dietyl ete 3 lần, tổng thể tích diclometan trong 3 lần chiết là 100 ml. Tráng rửa bình cầu và phễu chiết sử dụng 5 ml dietyl ete. Tập hợp dịch chiết dietyl ete vào bình nón dung tích 250 ml.

Cho 10 g natri sunphat khan vào bình nón, thỉnh thoảng lắc nhẹ, thời gian làm khô ít nhất là 2h, có thể để qua đêm. Lọc dịch lọc đã được làm khô qua phễu, trong quá trình chuyển dung môi qua phễu thỉnh thoảng lắc nhẹ bình nón, tráng bình nón và rửa bỏ natri sunphat 2 lần, mỗi lần bằng 5 ml dietyl ete tinh khiết. Tập hợp pha hữu cơ vào bình cầu loại 250 ml. Lắp bình cầu vào máy cất quay, cho bay hơi tại 30°C đến 5 ml.

Dùng pipet paster chuyển dịch chiết dietyl ete sang bình quả nhót 25 ml, trang bình quả nhót. Lắp bình quả nhót vào máy chưng cất quay, cho bay hơi về 1 ml. Tháo bình quả nhót và để bay hơi trong tủ hút đến khô. Dùng micropipet hút 1.000 μ l axeton nitril để hòa tan cặn chiết trong bình quả nhót, lọc dịch chiết qua màng siêu lọc, đem phân tích trên HPLC.

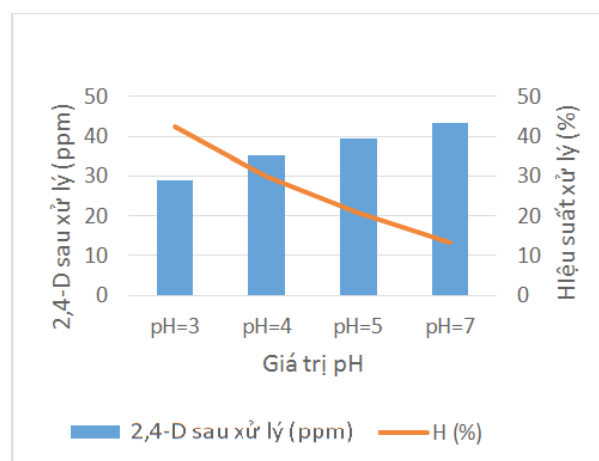
Kết quả thu được được xử lý bằng phần mềm Microsoft excel 2013.

Kết quả nghiên cứu và thảo luận

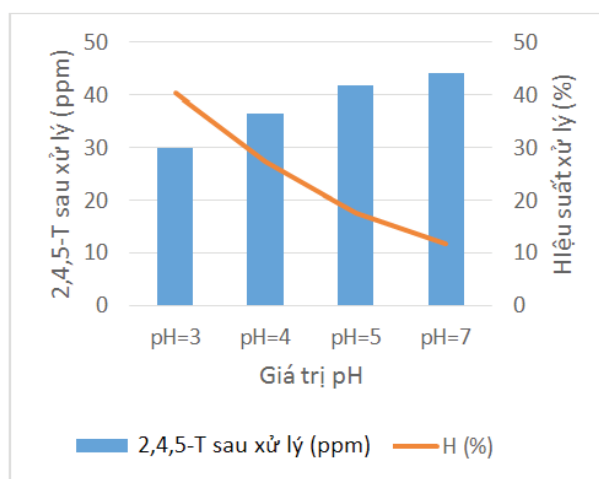
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano ở các giá trị pH=3, pH=4, pH=5 và pH=7 sau 24h phản ứng, thu được kết quả như sau:

Theo kết quả khảo sát được thể hiện trên biểu đồ 1 và 2 cho thấy, ở khoảng pH=3 đến pH=7, hiệu quả xử lý giảm dần từ pH=3 đến pH=7. Tại pH=7, hiệu quả xử lý thấp nhất: 13,28% đối với 2,4-D và 11,62% đối với 2,4,5-T. Tuy nhiên, do việc áp dụng xử lý ở điều kiện thực tế với pH<3 là rất khó khăn, gây ô nhiễm thứ cấp nên tác giả không tiến hành nghiên cứu ở điều kiện pH thấp hơn 3,0.



Biểu đồ 1. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý 2,4-D bằng Fe⁰ nano sau 24h.



Biểu đồ 2. Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano sau 24h.

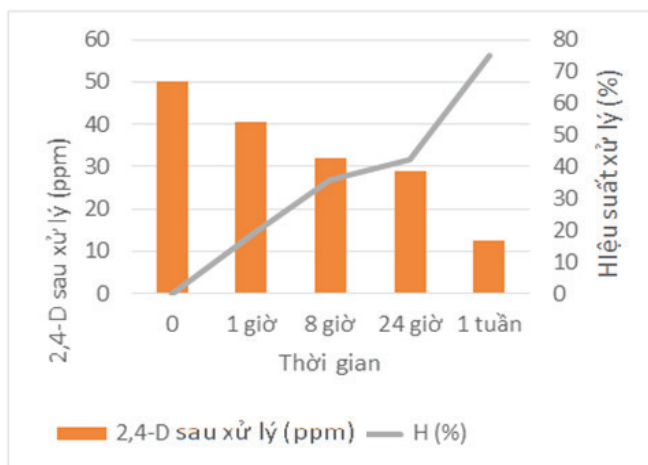
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý

Theo kết quả nghiên cứu của Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott và Wei-xian Zhang vào năm 2006 về sử dụng Fe⁰ nano xử lý 6 hợp chất bao gồm trans-dicloroetan (t-DCE), cis-dichloroeten (c-DCE), 1,1,1-tricloroetan (1,1,1-TCA), tetrachloroetylen (PCE), trichloroetylen (TCE) và tetrachlorometan, nồng độ của mỗi hợp chất là 10 mg/l; nồng độ của Fe⁰ nano là 5 g/l thì sau 1h tetrachloroetylen giảm được 99%, sau 120h toàn bộ 6 hợp chất đã giảm hơn 95% [9]. Như vậy, theo Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott và Wei-xian Zhang, thời gian phản ứng của Fe⁰ nano với các hợp chất hữu cơ chứa clo ảnh hưởng rất lớn tới tốc độ phản ứng và hiệu quả xử lý. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý 2,4-D (50 ppm) và 2,4,5-T (50 ppm) trong mẫu dung dịch nhân tạo bằng Fe⁰ nano (50 mg) như sau:

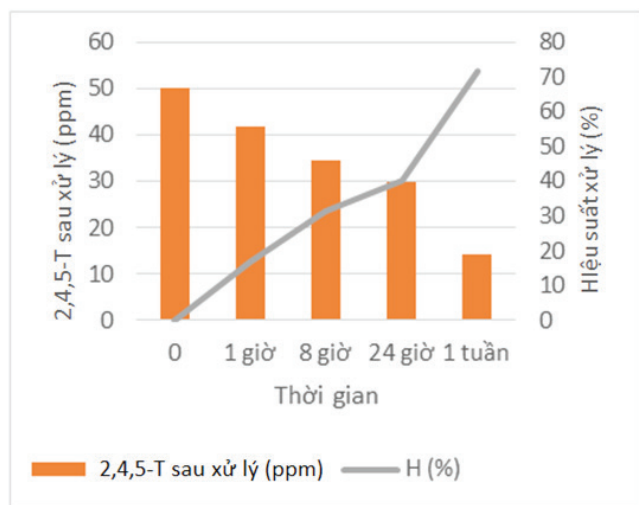
- Đối với 2,4-D sau 1, 8, 24h và 1 tuần phản ứng, hiệu suất

đạt tương ứng là 18,66; 35,74; 42,44 và 75,28%.

- Đối với 2,4,5-T sau 1, 8, 24h và 1 tuần phản ứng, hiệu suất đạt tương ứng là 16,76; 31,26; 40,28 và 71,7%, thấp hơn so với hiệu suất xử lý 2,4-D. Ta có thể quan sát rõ hơn ở biểu đồ 3 và 4.



Biểu đồ 3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý 2,4-D bằng Fe⁰ nano.



Biểu đồ 4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu quả xử lý 2,4,5-T bằng Fe⁰ nano.

Theo thí nghiệm của Wei-xian Zhang về sử dụng Fe⁰ nano nhằm làm sạch kim loại nặng và PCBs trong đất bằng phương pháp bơm Fe⁰ nano vào khu vực ô nhiễm cần xử lý cho thấy, tốc độ phản ứng xảy ra rất nhanh, đặc biệt với các vùng bị ô nhiễm ở mức nhẹ. Thí nghiệm cũng chỉ ra rằng hạt sắt cỡ nano có khả năng giữ nguyên tính hoạt hoá của nó trong đất trong vòng từ 6 đến 8 tuần [9].

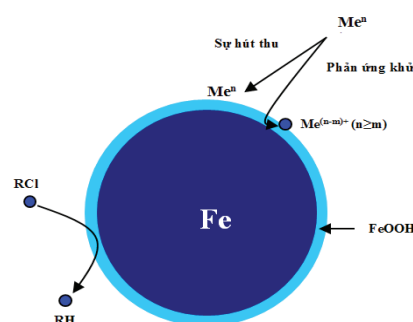
Hơn nữa, thí nghiệm của P.J. Shea, T.A. Machacek và S.D. Comfort (2004) về nghiên cứu tăng tốc độ xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng Fe⁰, khi cho 5% (w/w) Fe⁰ phản ứng với mẫu đất có chứa 1.000 mg metolaclo/kg, 55

mg alaclo/kg, 64 mg atrazin/kg, 35 mg pendimethalin/kg và 10 mg clopyrrophot/kg cho thấy, sau 90 ngày, hiệu suất xử lý của 5 loại hoá chất bảo vệ thực vật trên đạt hơn 60% và hiệu suất đạt hơn 90% khi thêm 2% (w/w) Al₂(SO₄)₃ vào Fe⁰ [8].

Như vậy, kết quả thí nghiệm về ảnh hưởng của thời gian phản ứng tới hiệu suất của quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong đất bằng Fe⁰ nano trong nghiên cứu của chúng tôi hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và kết quả thực nghiệm của các nhà nghiên cứu đã thực hiện trước đây.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Fe⁰ nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T

Theo Xiao-qin Li và các cộng sự, Fe⁰ nano có những tính năng hoạt hoá đặc biệt và tính năng bề mặt của chúng thay đổi một cách nhanh chóng bởi thời gian, dung dịch hoá chất và điều kiện môi trường [9] (hình 2).

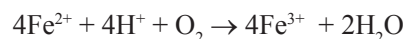


Hình 2. Mô hình cấu tạo hạt Fe⁰ nano và các phản ứng khử xảy ra trên bề mặt của hạt Fe⁰ nano [9].

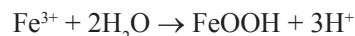
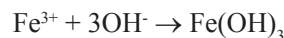
Thí nghiệm về tỷ lệ diện tích đỉnh của Fe/OH⁻ và OH⁻/O²⁻ chỉ ra rằng, màng oxit được hình thành từ sắt hydroxit và sắt oxyhydroxit [9]. Kết quả của quá trình ôxy hoá sắt, Fe²⁺ được hình thành đầu tiên trên bề mặt theo phản ứng dưới đây:



Fe²⁺ cũng có thể bị ôxy hoá thành Fe³⁺:



Fe³⁺ phản ứng với OH⁻ hoặc H₂O và tạo thành hydroxit hoặc oxyhydroxit:



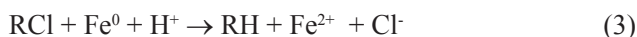
Fe(OH)₃ cũng có thể bị dehydrat tạo thành dạng FeOOH:



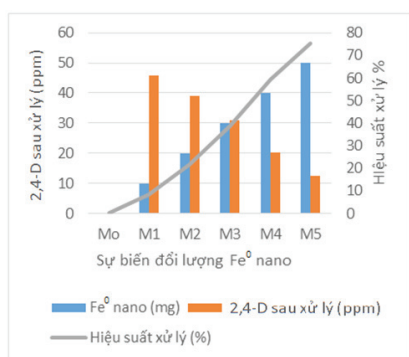
Ở môi trường axit, Fe⁰ đóng vai trò là chất khử, cho electron:



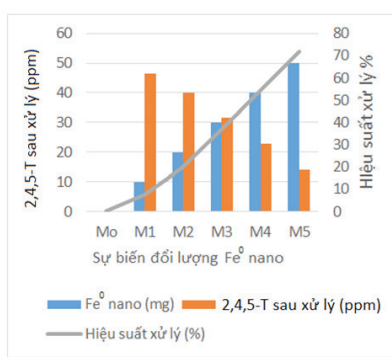
Tổng hợp của hai phản ứng (1) và (2) là:



Theo kết quả thí nghiệm, sau 1 tuần phản ứng hiệu suất xử lý ở nồng độ Fe^0 nano 20% đạt 8,28% đối với 2,4-D và 7,32% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe^0 nano 40% hiệu suất xử lý đạt 21,27% đối với 2,4-D và 20,16% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ Fe^0 nano 60% hiệu suất xử lý đạt 38,44% đối với 2,4-D và 37,06% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 80% Fe^0 nano hiệu suất xử lý đạt 59,38% đối với 2,4-D và 54,7% đối với 2,4,5-T; ở nồng độ 100% Fe^0 nano hiệu suất xử lý đạt 75,28% đối với 2,4-D và 71,7% đối với 2,4,5-T. Ta có thể quan sát rõ hơn ở biểu đồ 5 và 6.



Biểu đồ 5. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý 2,4-D sau 1 tuần.



Biểu đồ 6. Ảnh hưởng của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu quả xử lý 2,4,5-T sau 1 tuần.

Từ biểu đồ 5 và 6 cho thấy rõ hơn sự ảnh hưởng mạnh mẽ của hàm lượng Fe^0 nano tới hiệu suất của quá trình xử lý. Sau khi mẫu được xử lý trong thời gian 1 tuần, với hàm lượng Fe^0 nano 20% và 40% hiệu suất xử lý có sự thay đổi rõ rệt từ 8,28% lên đến 21,7%. Kết quả này cũng cho thấy phù hợp với kết quả thí nghiệm xử lý DDT trong đất bằng Fe^0 nano do Phạm Việt Đức, Lê Đức thực hiện năm 2008 [11-13] và kết quả thử nghiệm công nghệ Fe^0 nano xử lý DDT trong đất tại Hòn Trơ, xã Diễn Yên, huyện Diễn Châu, tỉnh Nghệ An do Trung tâm Công nghệ Xử lý Môi trường/Bộ Tư lệnh Hóa học/Bộ Quốc phòng thực hiện năm 2016 [15].

Kết luận

Như vậy, khi sử dụng Fe^0 nano điều chế trong phòng thí nghiệm với khoảng 95% số hạt <100 nm, trong đó có khoảng 50% số hạt có kích thước từ 11 đến 20 nm để thử nghiệm xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch cho ta thấy: trong khoảng pH nghiên cứu từ 3 đến 7, hiệu quả xử lý 2,4-D và 2,4,5-T đạt cao nhất ở điều kiện pH=3,0; ở điều kiện pH=3 và tỷ lệ Fe^0 nano/2,4-D (2,4,5-T) là 1:1, hiệu suất xử lý đối với 2,4-D đạt từ 18,66% trong thời gian 1h và lên đến 75,28% trong thời gian 1 tuần, đối với 2,4,5-T đạt từ 16,76% trong thời gian 1h và lên đến 71,7% trong thời gian 1 tuần.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2012), *Tóm tắt các nghiên cứu về sự ảnh hưởng của chất dioxin đối với môi trường và sức khỏe con người từ 1980 đến nay*.
- [2] Văn phòng Ban chỉ đạo 33, Bộ Tài nguyên và Môi trường (2013), *Tuyển tập báo cáo của Việt Nam - chất dacam/dioxin tại Việt Nam*.
- [3] ETC Group Report (2004), *Down on the farm: the Impact of Nano-Scale Technologies on Food and Agriculture*.
- [4] Jessica King (2012), *U.S. in first effort to clean up Agent Orange in Vietnam*.
- [5] Hanzhong Jia, Chuanyi Wang (2012), "Adsorption and dechlorination of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) on a multi-functional organo-smectite templated zero-valent iron composite", *Chemical Engineering Journal*, doi.org/10.1016/j.cej.2012.03.004.
- [6] Robert J. Barner, Olga Fibra, Murray N. Gardner, Thomas B. Scott, Simon A. Jackman, Ian P. Thompson (2009), "Optimization of nano-scale nickel/iron particles for the reduction of high concentration chlorinated aliphatic hydrocarbon solution", *Chemosphere Journal*, **79**(4), pp.448-454.
- [7] Seam M. Cook (2009), *Assessing the use and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticle technology for Remediation at contaminated sites*, US EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Washington DC.
- [8] P.J. Shea, T.A. Machacek, S.D. Comfort (2004), "Accelerated remediation of pesticide-contaminated soil with zerovalent iron", *Environmental Pollution*, **132**(2), pp.183-188.
- [9] Xiao-qin Li, Daniel W. Elliott, and Wei-xian Zhang (2006), "Zero-valent iron nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Journal*, DOI:10.1080/10408430601057611.
- [10] Young-Hun Kim, Won Sik Shin, Seok-Oh Ko and Myung-Chul Kim (2004), "Reduction of aromatic hydrocarbons by zero-valent iron and palladium catalyst", *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **39**(5), pp.1177-1188.
- [11] Phạm Việt Đức (2008), *Nghiên cứu thử nghiệm áp dụng sắt nano xử lý DDT tồn lưu trong đất ở khu chứa hoá chất bảo vệ thực vật tại xã Định Trung, thành phố Vinh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc*, Luận văn Thạc sỹ.
- [12] Duc Le, Duc Pham Viet (2009), "Testing of nano iron for removal of DDT in soil", *International workshop on advanced materials and nanotechnology 2009 (IWAMIN 2009, 24-25/11/2009)*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [13] Duc Le, Duc Pham Viet (2010), "Testing of nano iron for removal of DDT in soils collected in the vicinity of a DDT stockpile in north Vietnam", *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội*, **26**(5S), tr.7-12.
- [14] Zhang, Wei-xian (2006), *Dispersed zero-valent iron colloids*, U.S. Patent No. 7,128,841.
- [15] Trung tâm Công nghệ Xử lý Môi trường - Bộ Tư lệnh Hóa học (2016), *Báo cáo kết quả dự án thử nghiệm: xử lý thuốc bảo vệ thực vật trong đất bằng công nghệ Fe^0 nano tại Hòn Trơ, xã Diễn Yên, huyện Diễn Châu, tỉnh Nghệ An*, Dự án thí điểm xử lý chất thải POP bằng một số công nghệ không đốt của Bộ Tài nguyên và Môi trường.

Nghiên cứu cải tiến bả gián dạng gel Cobamid 7.5RB để tăng tính bền trong điều kiện thường

Nguyễn Thúy Hiền^{1*}, Trần Thị Thu Huyền¹, Nguyễn Thị Mỹ¹, Nguyễn Huy Phúc², Lê Nhật Minh²

¹*Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình*

²*Trường PTTH Hà Nội Amsterdam*

Ngày nhận bài 4/9/2018; ngày chuyển phản biện 7/9/2018; ngày nhận phản biện 4/10/2018; ngày chấp nhận đăng 8/10/2018

Tóm tắt:

Công thức bả diệt gián Cobamid 7.5RB của Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình được nghiên cứu cải tiến để tăng độ bền khi phơi nhiễm ngoài môi trường tự nhiên. Một số thành phần trong chất nền bả Cobamid 7.5RB đã được thay đổi, bổ sung (tinh bột biến tính, mật ong và một số phụ gia khác) để tạo một công thức bả cải tiến mới có nhiều ưu điểm hơn. Kết quả nghiên cứu cho thấy, bả gián cải tiến giữ nguyên được hiệu quả xử lý gián và độ bền sau 6 tháng để trong điều kiện tự nhiên (trong khi bả Cobamid 7.5RB chỉ được 8-10 ngày).

Từ khóa: bả Cobamid 7.5RB, bả gián, kiểm soát gián, *Periplaneta americana*.

Chỉ số phân loại: 2.7

Improving Cobamid 7.5RB bait to raise its durability in natural conditions

Thuy Hien Nguyen^{1*}, Thi Thu Huyen Tran¹,
Thi My Nguyen¹, Huy Phuc Nguyen², Nhat Minh Le²

¹*Institute of Ecology and Works Protection*

²*Hanoi - Amsterdam High School for the Gifted*

Received 4 September 2018; accepted 8 October 2018

Abstract:

Cobamid 7.5RB bait, a product for cockroach control produced by the Institute of Ecology and Works Protection, was researched to raise its durability when exposed in natural condition. Some of ingredients in the bait matrix were modified and added (denaturalized starch, honey, adjuvant...) to create a new formula of bait with more advantages. The results showed that the new bait could maintain the effectiveness on cockroach control and its durability for 6 months in natural conditions (while Cobamid 7.5RB could be effective for only 8-10 days).

Keywords: Cobamid 7.5RB, cockroach bait, cockroach control, *Periplaneta americana*.

Classification number: 2.7

Đặt vấn đề

Phòng trừ gián ở Việt Nam hiện nay vẫn chủ yếu là sử dụng biện pháp phun tồn lưu hoặc bình xịt. Việc sử dụng bả vẫn còn hạn chế và chủ yếu là các sản phẩm của nước ngoài có giá rất cao và thường không sẵn có. Thời gian gần đây, Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình đã nghiên cứu và giới thiệu một loại bả có tên thương mại là Cobamid 7.5RB. Đây là một sản phẩm bả dạng gel có hiệu quả phòng trừ gián đạt 100% sau 4 tuần và không có gián tái nhiễm tại công trình sau 28 tuần xử lý [1]. Tuy có tác dụng diệt gián cao nhưng loại bả này lại có độ bền thấp khi để trong môi trường tự nhiên, bả sẽ bị khô bề mặt, mốc và cứng lại sau 8-10 ngày [2]. Sau khi bị cứng bả sẽ không còn hấp dẫn gián đến khai thác, do vậy hiệu quả phòng trừ gián của bả không còn. Việc ứng dụng bả Cobamid 7.5RB để kiểm soát gián gây hại trong công trình do vậy cần nhiều thời gian và nhân công để kiểm tra, thay thế và bổ sung thêm bả nên dẫn đến chi phí kiểm soát cao [3].

Mục tiêu của nghiên cứu này là cải tiến sản phẩm bả Cobamid 7.5RB để tăng độ bền của bả khi để ngoài môi trường tự nhiên được 3-6 tháng, giúp cho công tác kiểm soát gián trở nên đơn giản hơn, chi phí thấp hơn và hiệu quả phòng gián tái nhiễm dài hơn.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng

Loại gián thử nghiệm là gián Mỹ (*Periplaneta americana*) được thu thập từ các căn hộ bị nhiễm gián tại khu đô thị Linh Đàm (Hà Nội) trước thời gian thử nghiệm 1-2 tuần.

Gián được nuôi trong các hộp nhựa có kích thước 40,5×28,0×35 cm đặt trong phòng thí nghiệm với điều kiện nhiệt độ 26-30°C, độ ẩm tương đối 60% (RH) và thời gian chiếu sáng tự nhiên.

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

Bả Cobamid 7.5RB thử nghiệm được cung cấp bởi Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình.

Bả gián cải tiến được nghiên cứu dựa trên công thức chất nền bả Cobamid 7.5RB đã công bố [4, 5] và những phân tích sâu về nguyên nhân gây ra những hạn chế của công thức bả để tìm kiếm giải pháp xử lý.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp cải tiến bả: từ nhược điểm của bả cũ (Cobamid 7.5RB) dựa trên các thành phần chính của công thức chế tạo bả này, phân tích ưu nhược điểm, xác định thành phần chất nền gây ra nhược điểm của bả; tổng quan tài liệu để lựa chọn các chất bổ sung hoặc thay thế cho công thức bả gián Cobamid 7.5RB; phối trộn chất nền với các thành phần bổ sung hoặc thay thế.

Tiêu chí đặt ra với bả gián cải tiến: 1) Thời gian gây chết 100% số cá thể gián thử nghiệm của bả gián cải tiến không dài hơn 72h; 2) Hàm lượng chất rắn hòa tan tổng số (Bx) trong sản phẩm bả gián cải tiến đạt A%; 3) Bả gián cải tiến giữ nguyên hiệu lực diệt gián và chất lượng sau 6 tháng phơi nhiễm trong điều kiện phòng.

Thử nghiệm hiệu lực của bả gián cải tiến đối với gián (TN1): 20 cá thể gián Mỹ trưởng thành được chuyển vào từng hộp mica trong suốt, kích thước 50×50×50 cm (hình 1). Mỗi hộp cung cấp 1 lọ nước và 1 khay chứa bột ngô làm thức ăn. Sau 1 ngày gián làm quen với thức ăn, mỗi hộp thí nghiệm được đưa vào 2 g bả gel. Hộp đối chứng được cung cấp bả trắng (bả không chứa hoạt chất). Gián có thể tiếp cận và khai thác bả liên tục trong quá trình thử nghiệm. Gián chết được đếm và loại bỏ khỏi hộp thử nghiệm cho đến khi thí nghiệm kết thúc. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Thử nghiệm tương tự cũng được thực hiện với bả Cobamid 7.5RB. Thử nghiệm được tiến hành theo hướng dẫn từ tài liệu của Changlu Wang và Gary W. Bennet (2006) [6] có những cải tiến cho phù hợp với điều kiện Việt Nam.



Hình 1. Hình ảnh hộp thử nghiệm gián.

Tính toán hiệu lực diệt gián của bả cải tiến tại từng thời điểm theo công thức Abbott (1925) [7].

$$E (\%) = [(C-T) \times 100]/C$$

Trong đó: E là hiệu lực (%) của bả; C là số gián sống ở lô đối chứng; T là số gián sống ở lô thí nghiệm.

Phương pháp đánh giá chất lượng bả cải tiến theo thời gian:

Chuẩn bị mẫu bả cho các thử nghiệm: bả sau khi sản xuất, được bơm thành từng viên nhỏ với trọng lượng trung bình khoảng 2 g vào các đĩa petri không có nắp đậy. Để các đĩa petri chứa các viên bả trong điều kiện phòng, không đậy nắp. Số lượng viên bả được tính toán đủ dùng cho 6 lần quan sát và thử nghiệm theo thời gian định kỳ. Ghi thời gian của từng thử nghiệm (36 viên bả cải tiến và 36 viên bả trắng).

Kiểm tra hiệu lực diệt gián: các thử nghiệm đánh giá hiệu lực của bả gián cải tiến theo thời gian được thực hiện 1 tháng 1 lần, tiến hành liên tục cho đến khi bả không còn được gián khai thác và mất hiệu quả xử lý gián (bố trí thí nghiệm như mô tả tại TN1).

Kiểm tra độ bền của bả: sử dụng 2 phương pháp chính là quan sát trực quan bằng mắt thường và bằng thiết bị đo.

(1) Quan sát trực quan: áp dụng với các chỉ tiêu mức độ cứng hóa, mức độ co ngót, hiện tượng lên mốc bề mặt của các viên bả.

(2) Kiểm tra bằng thiết bị đo: áp dụng với chỉ tiêu nồng độ chất tan. Thiết bị sử dụng là máy khúc xạ kế đo độ ngọt nhãn hiệu Atago N-3E Brix 58-90% do Nhật Bản sản xuất.

Các chỉ tiêu trên của bả cải tiến được so sánh với bả gián Earth Cockroach Dango do Nhật Bản sản xuất (gọi tắt là BGN) với cùng điều kiện thí nghiệm.

Thời gian lấy kết quả: 1 tháng/lần, mỗi lần 3 viên cho mỗi loại bả quan sát.

Số liệu được xử lý bằng phần mềm IBM SPSS Statistics 21 và Excel 2010.

Kết quả và thảo luận

Thành phần và tỷ lệ các phụ gia thích hợp để tạo chất nền dạng gel ổn định

Kết quả nghiên cứu lựa chọn chất bổ sung thay thế cho công thức bả cũ (Cobamid 7.5RB) được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. So sánh thành phần chất nền trong bả Cobamid 7.5RB và bả gián cải tiến.

TT	Thành phần chất nền trong công thức bả	
	Cobamid 7.5RB [4]	Bả gián cải tiến
1	Bột mì	Bột mì
2	Tinh bột biến tính	Maltose
3	Mật ong	
4		Glycerin
5	Đường	Đường
6	Gelatin	Gelatin*
7	STPP	STPP
8	Axit boric	Axit boric
9	Hoạt chất để diệt gián	Hoạt chất để diệt gián
10	Một số phụ gia khác (tạo mùi, độ bóng)	Một số phụ gia khác (tạo mùi, độ bóng...)

Kết quả tại bảng 1 cho thấy, sự thay đổi trong công thức bả gián cải tiến chủ yếu tác động vào nhóm chất tạo chất nền chính của sản phẩm bả. Ở đây toàn bộ phần tinh bột biến tính đã được thay thế bằng đường giàu maltose. Mật ong trong công thức cũ được lược bỏ hoàn toàn và gelatin giảm đi 1/2. Các lô bả cải tiến luôn được điều chỉnh lượng nước và một số phụ gia để chỉ tiêu Bx đạt A% như yêu cầu đặt ra trong phần phương pháp (hình 2).



Hình 2. Hình ảnh sản phẩm sau khi hoàn thành.

Kết quả đánh giá hiệu lực kiểm soát gián của bả gián cải tiến và bả Cobamid 7.5RB được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2. Hiệu lực kiểm soát gián của bả Cobamid 7.5RB và bả gián cải tiến đối với gián Mỹ.

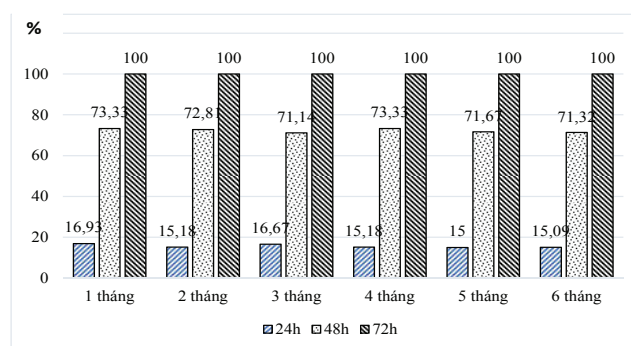
Thời gian (h)	Hiệu lực kiểm soát gián trung bình của bả (%)		Độ tin cậy (P)
	Cobamid 7.5RB (1)	Bả gián cải tiến (2)	
1	0	0	
24	15,44±0,25	16,67±0,19	$P_{1-2} > 0,05$
48	68,03±0,12	73,22±0,18	$P_{1-2} > 0,05$
72	100	100	

Từ kết quả bảng 2 về cảm quan có thể thấy, bả gián cải tiến cho hiệu quả kiểm soát gián nhanh hơn so với bả Cobamid 7.5RB tại thời điểm 24 và 48h thử nghiệm, hiệu lực kiểm soát gián trung bình của bả gián cải tiến đạt tương ứng là 16,67 và 73,33%, cùng các thời điểm này, bả Cobamid 7.5RB đạt hiệu lực diệt gián là 15,44 và 68,03%. Kiểm định kết quả thu được bằng hàm T-test trong Microsoft Excel, độ tin cậy P khi so sánh hiệu lực kiểm soát gián giữa công thức bả Cobamid 7.5RB và công thức bả gián cải tiến, đều có giá trị lớn hơn 0,05, điều này thể hiện sự sai khác về hiệu lực diệt gián trung bình của hai loại bả trên là không có ý nghĩa. Sau 72h, tất cả các lô thí nghiệm đối với bả Cobamid 7.5RB và bả gián cải tiến cũng cho hiệu quả diệt gián Mỹ đạt 100%. Như vậy, việc cải tiến công thức bả để tạo nên bả gián cải tiến đã không làm ảnh hưởng đến hiệu quả kiểm soát gián của bả cũ, đạt tiêu chí thứ nhất đặt ra trong phần phương pháp.

Đánh giá chất lượng của bả gián cải tiến theo thời gian

Bả gián cải tiến được sản xuất và lưu giữ trong điều kiện tự nhiên. Định kỳ 1 tháng 1 lần, các mẫu bả gián cải tiến đã chuẩn bị sẵn được lấy ra để kiểm tra hiệu lực kiểm soát gián. Kết quả thử nghiệm các mẫu

bả cải tiến sau các khoảng thời gian phơi nhiễm 1, 2, 3, 4, 5 và 6 tháng được thể hiện trên hình 3.



Hình 3. Hiệu lực kiểm soát gián trung bình (%) của bả gián cải tiến theo thời gian.

Kết quả hình 3 cho thấy, hiệu lực kiểm soát gián trung bình của bả cải tiến gần như không có sự thay đổi nhiều qua thời gian để phơi nhiễm trong điều kiện tự nhiên. Sau 24h thử nghiệm hiệu lực kiểm soát gián trung bình của bả cải tiến để phơi nhiễm sau 6 tháng vẫn đạt 15,09%, chỉ kém loại để phơi nhiễm sau 1 tháng 1,84% và đều đạt hiệu quả 100% sau 72h. So với yêu cầu đặt ra của nhiệm vụ là bả cải tiến chỉ cần giữ nguyên hiệu lực sau 3-6 tháng phơi nhiễm tự nhiên thì bả cải tiến đã đạt tiêu chí thứ 3 trong phần phương pháp.

Chất lượng sản phẩm bả gián cải tiến qua đánh giá trực quan

Kết quả kiểm tra định kỳ một số chỉ tiêu chất lượng bên ngoài của sản phẩm bả gián cải tiến được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Chỉ tiêu theo dõi sản phẩm bả gián cải tiến theo thời gian.

Chỉ tiêu theo dõi	Kết quả theo dõi các chỉ tiêu của bả sau các tháng thử nghiệm											
	1 tháng		2 tháng		3 tháng		4 tháng		5 tháng		6 tháng	
	BCT	BGN	BCT	BGN	BCT	BGN	BCT	BGN	BCT	BGN	BCT	BGN
Mùi thơm của sản phẩm	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ
Độ co bề mặt viên bả	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ
Độ Bx	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	KĐ	TĐN	TĐN	TĐN	TĐN
Hiện tượng lên mốc	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM	KM

Ghi chú: BCT: bả gián cải tiến; BGN: bả gián Earth Cockroach Dango do Nhật Bản sản xuất; KĐ: không đổi; KM: không mốc; TĐN: thay đổi nhỏ.

Kết quả theo dõi các khối bả theo thời gian cho thấy, sản phẩm bả không có thay đổi về cả 4 chỉ tiêu trong 4 tháng đầu tiên sau phơi nhiễm. Sang đến tháng thứ 5, chỉ tiêu Bx của sản phẩm bả có

sự thay đổi, chỉ số Bx đo được sai khác với các mẫu ban đầu trung bình là 1%. Trong khi đó, bã gián sử dụng để so sánh là bã Earth Cockroach Dango thì hầu như không nhận thấy có sự thay đổi gì so với ban đầu trừ một chút se bề mặt khối bã và độ Bx cũng không thay đổi sau 6 tháng (hình 4).



Hình 4. Hình ảnh khối bã sau thời gian để ngoài môi trường được 6 tháng.

Thảo luận

Nhược điểm chính của bã diệt gián Cobamid 7.5RB là bã sẽ bị khô và co bề mặt sau thời gian phơi nhiễm 8-10 ngày, sau thời điểm này bã sẽ bị cứng lại và không còn hấp dẫn gián khai thác, do vậy không còn tác dụng kiểm soát gián. Mục tiêu của nghiên cứu là khối bã giữ nguyên được chất lượng (độ bền, dẻo để hấp dẫn gián khai thác sau 3-6 tháng), do vậy cần tìm ra nguyên nhân chính làm bã bị hỏng khi để ngoài tự nhiên và tìm ra lời giải thích hợp.

Từ công thức của bã Cobamid 7.5RB (bảng 1) có thể thấy, nhóm tinh bột là chất nền chính của sản phẩm bã. Tinh bột sau khi hồ hóa và để nguội, các phân tử tinh bột sẽ tương tác nhau và sắp xếp lại một cách có trật tự để tạo thành gel tinh bột với cấu trúc mạng 3 chiều. Để tạo được gel thì dung dịch tinh bột phải có nồng độ đậm đặc vừa phải, phải được hồ hóa để chuyển tinh bột thành trạng thái hòa tan và sau đó được để nguội ở trạng thái yên tĩnh. Trong gel tinh bột chỉ có các liên kết hydro tham gia, có thể nối trực tiếp các mạch polyglucozit hoặc gián tiếp qua phân tử nước. Khi gel tinh bột để nguội một thời gian dài sẽ co lại và lượng dịch thể sẽ thoát ra, gọi là sự thoái hóa [8]. Mặc dù trong công thức của bã gián cũ đã có bổ sung phụ gia tạo cấu trúc bền cho gel tinh bột, nhưng chúng chỉ có vai trò trong một thời gian nhất định. Xuất phát từ những phân tích trên, giải pháp được đề xuất là sử dụng emzym để chuyển tinh bột biến tính sang thành dạng đường giàu maltose (dạng như siro) để thay thế cho tinh bột biến tính trong quá trình chế tạo chất nền. Do được sản xuất bằng emzyme dịch hóa nên đường maltose sẽ giúp cho sản phẩm có được cấu trúc gel bền vững với mạng 3 chiều đồng nhất từ trong ra ngoài. Khi thay thế tinh bột biến tính thành đường giàu maltose, độ bền của gel trong sản phẩm sẽ tăng lên và lúc này lượng gelatin trong công thức cũ trở nên quá cao, cần giảm đi.

Sản phẩm bã cải tiến giữ nguyên hiệu lực kiểm soát gián so với sản

phẩm bã Cobamid 7.5RB sau khi để phơi nhiễm ở điều kiện tự nhiên 6 tháng. Điều này có ý nghĩa rất đặc biệt, giúp công tác kiểm soát gián hiệu quả hơn và chi phí thấp hơn. Đối với bã Cobamid 7.5RB, các cán bộ kiểm soát côn trùng thường xuyên phải kiểm tra và thay thế bã mới trong quá trình xử lý, do vậy chi phí nhân công cao. Bên cạnh đó, các giải pháp áp dụng bao gồm cả hóa chất và bã đều không có hiệu quả đối với các nang trứng gián. Gián thường đẻ trứng vào các khe hẹp, kín đáo mà công tác vệ sinh cũng khó có thể thu dọn được triệt để. Sau một thời gian xử lý, số nang trứng này tiếp tục tạo ra các lứa gián mới. Đối với gián Mỹ trung bình sau 30 đến 50 ngày, mỗi nang trứng gián sẽ nở khoảng 12-16 con. Một con cái chỉ cần giao phối một lần để sản xuất rất nhiều nang trứng, số lượng trứng trong mỗi nang trứng trung bình 14-28 trứng [9, 10]. Với việc tạo được công thức bã gián có độ bền 6 tháng, chúng có thể đặt trong các trạm giám sát sau xử lý và sẽ phát huy tác dụng khi công trình có gián tái nhiễm và tránh được hiện tượng bùng phát về số lượng.

Kết luận

Đã tìm được công thức bã gián dạng gel có độ bền 6 tháng khi để trong môi trường tự nhiên. Bã gel cải tiến giữ nguyên hiệu lực diệt gián sau 6 tháng phơi nhiễm ngoài tự nhiên. Hiệu lực diệt gián trung bình đạt 71,32% sau 48h và 100% sau 72h thử nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Quốc Huy, Trịnh Văn Hạnh, Lê Quang Thịnh (2017), “Đánh giá hiệu quả của bã diệt gián Cobamid 7.5 để kiểm soát loài gián nhà tại các khu đô thị tại Hà Nội”, *Tạp chí Khoa học, Đại học Quốc gia Hà Nội: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ*, **33(3)**, tr.43-48.
- [2] Nguyễn Thị My (2016), *Nghiên cứu cải tiến bã diệt gián dạng gel*, Báo cáo tổng kết nhiệm vụ nghiên cứu năm 2016, Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình.
- [3] Quyết định số 204B ngày 24/8/2015 của Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình về việc ban hành “Định mức sản xuất bã diệt gián Cobamid 7.5RB”.
- [4] Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình (2014), *Hồ sơ đăng ký giải pháp hữu ích: bã diệt gián dạng gel Cobamid 7.5RB, Số đơn đăng ký 2-2014-00313SD ngày 20/11/2014*.
- [5] Báo cáo tóm lược GPHI ngày 11/4/2018 của Cục Sở hữu Trí tuệ về việc công nhận giải pháp hữu ích: Bã diệt gián dạng gel Cobamid 7.5RB của Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình theo số đơn đăng ký 2-2014-00313SD.
- [6] Changlu Wang, Gary W. Bennet (2006), “Efficacy of noviflumuron gel bait for control of the German cockroach, *Blattella germanica* (Dictyoptera: Blattellidae) - laboratory studies”, *Pest Management Science*, **62**, pp.434-439.
- [7] W.S. Abbott (1925), “A method for computing the effectiveness of an insecticide”, *Journal of Economic Entomology*, **18**, pp.265-276.
- [8] Vũ Văn Du (2014), *Nghiên cứu tinh bột biến tính ứng dụng trong công nghệ thực phẩm*, Luận văn thạc sỹ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [9] C.Y. Lee, N.L. Ching (2009), *Pest Cockroaches of Singapore*, Published by SPMA for Pest Management professional.
- [10] J.B. William, et al. (2007), *Cockroaches: ecology, behavior, and natural history*, The Johns Hopkins University Press Baltimore.

Đánh giá sự biến đổi chất lượng của sản phẩm thịt lợn mát và thịt lợn ấm trong thời gian bảo quản

Phan Thanh Tâm*

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

Ngày nhận bài 7/9/2018; ngày chuyển phản biện 10/9/2018; ngày nhận phản biện 11/10/2018; ngày chấp nhận đăng 15/10/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá sự biến đổi về chất lượng của thịt lợn mát sản xuất theo công nghệ làm lạnh và thịt lợn ấm được sản xuất và tiêu thụ ngay. Thịt lợn mát là thịt được pha lọc từ thân thịt đã qua quá trình làm lạnh ngay sau khi giết mổ đến khi nhiệt độ tâm thịt đạt từ 0-4°C trong vòng 24h và tiếp tục toàn bộ quá trình sau đó thịt được bảo quản ở nhiệt độ 0-4°C. Trong khi đó, thịt ấm là thịt được pha lọc từ thân thịt ngay sau khi giết mổ và đem đi tiêu thụ không qua quá trình làm lạnh. Các mẫu thịt được đánh giá các chỉ tiêu vi sinh vật và hóa lý. Kết quả cho thấy, thịt lợn mát vẫn đáp ứng tiêu chuẩn Việt Nam sau 13 ngày bảo quản, trong khi đó thịt lợn ấm không còn đạt tiêu chuẩn sau 6h giết mổ. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra các lợi ích rõ rệt về mặt chất lượng và an toàn thực phẩm khi áp dụng quy trình làm lạnh để sản xuất thịt lợn thay thế cho phương thức sản xuất thủ công và tiêu thụ ngay.

Từ khóa: an toàn thực phẩm, quy trình làm lạnh, thịt lợn ấm, thịt lợn mát.

Chỉ số phân loại: 2.10

Đặt vấn đề

Thịt tuy không phải là một cơ thể sống nhưng lại là cơ chất cho các hoạt động của enzyme nội tại. Bên cạnh đó, do thành phần rất giàu đạm, các chất béo và nước nên thịt là cơ chất đặc biệt phù hợp cho sự phát triển của vi sinh vật. Vấn đề vệ sinh của thịt được xác định bởi nhiều yếu tố và hệ quả là gây ra sự hư hỏng thịt cùng với các vấn đề an toàn thực phẩm [1].

Nhiệt độ là yếu tố chính ảnh hưởng đến tốc độ phát triển của vi khuẩn. Đối với thịt mát, sự phát triển của vi khuẩn là nguyên nhân chính gây ra sự giảm độ tươi và tăng tốc quá trình hư hỏng. Để ngăn chặn hoặc làm chậm quá trình hư hỏng, đặc biệt là sự phát triển của vi sinh vật thì việc làm lạnh phải được tiến hành nhanh nhất sau khi thân thịt hoàn tất khâu giết mổ và trạng thái lạnh phải được duy trì đến khi thịt được chế biến để ăn [2].

Ngành hàng thịt lợn chiếm tỷ trọng trên 70% thị phần các sản phẩm chăn nuôi cũng như cơ cấu tiêu dùng thực phẩm hàng ngày của người Việt Nam. Theo số liệu thống kê năm 2015, thịt lợn là loại thịt được tiêu thụ nhiều nhất tại Việt Nam, chiếm 68% tổng số các loại thịt. Lượng thịt tiêu thụ trung bình của người Việt là 29,1 kg/người/năm [3]. Khác với các nước trên thế giới, hiện nay thịt lợn tại Việt Nam chủ yếu được tiêu thụ ở dạng thịt ấm. Thịt ấm được định nghĩa là thịt sau khi giết mổ được tiêu thụ ngay và chưa qua bất kỳ dạng xử lý nào.

Trên thế giới, thịt lợn mát là loại thịt được tiêu thụ phổ biến và lâu đời nhất. Để sản xuất thịt lợn mát, ngay sau khi giết mổ thịt được đưa qua hệ thống làm lạnh nhằm hạ nhiệt độ thịt xuống 0-4°C

và toàn bộ quá trình tiếp theo đều duy trì ở nhiệt độ này để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật, kìm hãm hoạt động của các enzyme nội tại, kéo dài giai đoạn chín sinh hóa, giúp phát triển toàn diện các hương vị cũng như tăng độ mềm và thời gian bảo quản của thịt.

Quá trình giết mổ và sản xuất công nghiệp sẽ có các điểm cần kiểm soát để đảm bảo chất lượng và quản lý được sản phẩm từ khâu giết mổ đến bao gói cuối cùng cho người tiêu dùng. Những tiến bộ về công nghệ như quá trình làm lạnh được xem như một phương thức hữu hiệu giúp kiểm soát tính nhất quán và chất lượng của thịt. Mục đích của nghiên cứu này nhằm đánh giá và chỉ ra sự khác biệt về mặt chất lượng giữa thịt lợn mát và thịt lợn ấm, hai loại thịt được sản xuất và tiêu thụ theo hai phương thức khác nhau.

Nội dung nghiên cứu

Chuẩn bị mẫu và bố trí thí nghiệm

Tất cả lợn được đưa vào giết mổ đều có đầy đủ các giấy tờ kiểm tra vệ sinh thú y theo quy định hiện hành. Lợn được giết mổ tại lò mổ đạt tiêu chuẩn theo QCVN 150:2017/BNNPTNT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia - Yêu cầu vệ sinh thú y đối với cơ sở giết mổ động vật tập trung. Thịt lợn sau khi giết mổ được cơ quan thú y kiểm tra và đóng dấu kiểm dịch. Thân thịt được đưa về phòng thí nghiệm bằng xe chuyên dụng trong vòng 1h.

Mẫu thịt lợn mát có đóng gói: thân thịt lợn sau khi giết mổ được đưa ngay vào kho lạnh nhiệt độ 0 đến 4°C để hạ nhiệt độ trong 24h đảm bảo tâm thịt ở phần dày nhất (đuôi sau) đạt từ 0 đến 4°C. Tiến hành pha lọc thân thịt sau khi làm mát trong phòng lạnh

*Tác giả liên hệ: Email: tam.phanthanh@hust.edu.vn

Quality changes of warm pork and chilled pork during storage

Thanh Tam Phan*

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

Received 7 September 2018; accepted 15 October 2018

Abstract:

The study was conducted to assess the quality changes of chilled pork produced by chilling technology and warm pork produced and consumed immediately after slaughtering. Chilled pork that was deboned and cut from the carcass underwent the chilling process immediately after slaughtering within 24 hours until the center part of meat reached the temperature of 0-4°C. After that the meat was stored at 0-4°C. Meanwhile, warm pork was deboned and cut from the carcass after slaughtering and sold immediately without being chilled. Meat samples were evaluated for microbiological and chemical criteria. The results showed that the chilled pork still met the Vietnamese standards after 13 days of storage while the warm pork no longer met the standards after 6 hours of slaughtering. The results also exhibited that there are clear benefits in terms of quality and food safety when applying the chilling process for pork meat, replacing manual production and immediate trading.

Keywords: chilled pork, chilling process, food safety, warm pork.

Classification number: 2.10

nhệt độ <12°C. Các miếng thịt ba chỉ (bao gồm da, thịt và mỡ) được cắt thành từng miếng 16x3x3 cm, sau đó xếp vào từng khay PE, mỗi khay chứa 300±50 g thịt.

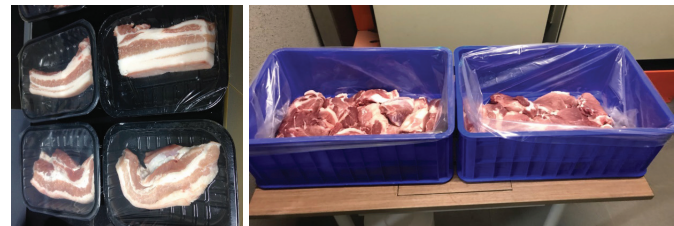
Các khay thịt được đóng gói bằng công nghệ khí quyển điều chỉnh (MAP) giàu O₂ dựa trên các nghiên cứu của các tác giả trên thế giới. Phương pháp MAP giàu O₂ được phát triển thay thế phương pháp đóng gói chân không phù hợp cho các loại thịt do hàm lượng oxy cao, giúp duy trì màu sắc đỏ tươi của thịt và để hạn chế sự phát triển của vi khuẩn thì hàm lượng CO₂ thích hợp là trong khoảng 20-30% [4, 5]. Các khay thịt được bơm khí quyển điều chỉnh với tỷ lệ khí O₂:CO₂ là 75:25% (máy trộn khí Dansensor - Đan Mạch, khí CO₂ và O₂ của Messer - Đức) và đóng gói bằng máy đóng gói G-Moldini - Ý, sau đó được bảo quản trong kho mát ở nhiệt độ 0-4°C. Các mẫu thịt mát được lấy mẫu ngẫu nhiên

và định kỳ 1 ngày/lần từ ngày 1 đến ngày thứ 14 sau khi giết mổ.

Thân thịt lợn mát không đóng gói: thân thịt được tiếp tục bảo quản trong kho lạnh 0-4°C, tại thời điểm lấy mẫu dùng dao cắt mẫu trực tiếp từ thân thịt và để trong bao PE đóng kín rồi chuyển về phòng thí nghiệm. Các mẫu thịt được lấy ngẫu nhiên và định kỳ 1 ngày/lần từ ngày 1 đến ngày 14 sau khi giết mổ. Trong thực tế sản xuất và kinh doanh, bên cạnh các sản phẩm đóng gói sẵn thì nhà sản xuất còn lưu giữ thân thịt trong kho lạnh và pha lọc dần bán theo đơn hàng. Vì vậy, nghiệm thức này được bố trí để mô phỏng phương thức sản xuất như vậy và các mẫu thịt được theo dõi đánh giá tới 7 ngày sau giết mổ là khoảng thời gian sử dụng của sản phẩm thân thịt mát theo một số tiêu chuẩn trên thế giới.

Mẫu thịt ấm: thân thịt vận chuyển về phòng thí nghiệm ngay lập tức được pha lọc, cắt miếng. Các miếng thịt ba chỉ được cắt thành từng dải 16x3x3 cm, sau đó cho vào các xô nhựa và để trong xô có mái che (nhiệt độ 30±3°C) nhằm mô phỏng điều kiện tương tự thịt ấm được bày bán ở các chợ truyền thống tại Việt Nam. Mẫu thịt được lấy ngẫu nhiên vào các thời điểm mỗi 2h cho đến 18h sau giết mổ (hình 1).

Tất cả các thao tác lấy mẫu phải đảm bảo vô trùng, các mẫu được giữ lạnh ở 0-4°C và phân tích trong vòng 1-4h sau khi lấy mẫu để không ảnh hưởng đến kết quả kiểm nghiệm.



Hình 1. Các mẫu thịt lợn mát đóng gói (trái) và thịt ấm (phải).

Để xem xét sự khác nhau của nhiệt độ chế biến và bảo quản ảnh hưởng như thế nào đến chất lượng thịt, các mẫu thịt được sản xuất theo hai quy trình được lấy mẫu và đánh giá các chỉ tiêu chất lượng như vi sinh vật, hóa lý theo thời gian bảo quản.

Phân tích các chỉ tiêu vi sinh

Để phân tích vi sinh, 25 g thịt đại diện được lấy vô trùng từ mỗi mẫu thịt và chuyển vào túi dập mẫu được bổ sung dịch pepton muối (0,85% NaCl và 0,1% peptone, Oxoid, Anh) đến khối lượng 250 g. Hỗn hợp được đồng nhất trong 60 giây bằng máy dập mẫu Seward 400 (Anh). Các dây pha loãng 10 lần được tiến hành từ dịch sau khi đồng nhất bằng nước pepton.

Để kiểm tra các chỉ tiêu tổng số vi khuẩn hiếu khí, *E.coli*, Coliforms và *Salmonella*, lượng dịch sau pha loãng được cấy vào các môi trường phù hợp.

Tổng vi khuẩn hiếu khí được phân tích theo phương pháp đếm khuẩn lạc ISO 4833-1:2013; vi khuẩn *E.coli* được định lượng theo ISO 16649-2:2006, Coliforms được định lượng theo phương pháp ISO 4832:2006, *Salmonella* xác định theo ISO 6579-1:2017.

Phân tích các chỉ tiêu lý hóa

pH thịt được đo bằng cách hòa tan 5 g thịt đã xay nhuyễn trong 50 ml dung dịch đậm KCl 0,1 mol/l theo TCVN 4835:2002 (ISO 2917:1999).

Phản ứng định tính dihydro sulphua (H_2S): theo TCVN 3699:1990.

Định lượng amoniac (NH_3): theo TCVN 3706:1990.

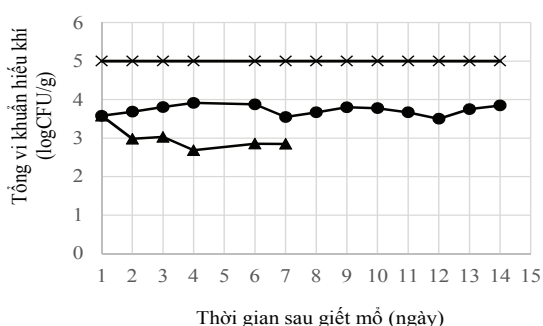
Phân tích số liệu

Sau khi định lượng, số lượng vi khuẩn được chuyển thành $\log(CFU/g)$ khi biểu diễn trên đồ thị. Hàm lượng vi khuẩn và các chỉ tiêu hóa lý được tính trung bình từ các mẫu lặp lại.

Kết quả

Kết quả khảo sát sự biến đổi hàm lượng vi sinh vật trên các mẫu thịt theo thời gian

Thịt lợn mát: mật độ vi khuẩn hiếu khí là một thước đo hữu dụng để đánh giá tình trạng vệ sinh của thân thịt và thịt sau khi làm lạnh cũng như trong quá trình bảo quản. Kết quả xác định hàm lượng tổng số vi khuẩn hiếu khí ở các mẫu thịt lợn mát theo thời gian được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Biến đổi hàm lượng tổng vi khuẩn hiếu khí trên các mẫu thịt mát theo thời gian (—x—: hàm lượng tối đa theo quy định TCVN 7046:2009, —▲—: thịt không đóng gói kín; —●—: thịt đóng gói kín).

Quy chuẩn Việt Nam QCVN 8-3:2012/BYT quy định tổng vi khuẩn hiếu khí trong sản phẩm thịt ở mức 5×10^5 CFU/g. Như vậy, kết quả kiểm tra mật độ vi khuẩn hiếu khí trong sản phẩm thịt mát đều đạt yêu cầu ở cả hai loại thịt có đóng gói kín và không đóng gói. Thịt được bảo quản ở nhiệt độ $0-4^\circ C$ có hàm lượng vi sinh vật hầu như không thay đổi trong 14 ngày khảo sát và nằm ở mức 3 logCFU/g, điều này là phù hợp vì ở nhiệt độ dưới $5^\circ C$ hầu hết các vi khuẩn đều bị kìm hãm sự phát triển. Kết quả cũng tương ứng với nghiên cứu của Gill [6], thịt lợn đóng gói MAP ($75\% O_2$; $25\% CO_2$) bảo quản ở $2^\circ C$ có mật độ vi khuẩn hiếu khí là 3,88 logCFU/cm² sau 12 ngày bảo quản và tăng lên 6 logCFU/cm² ở ngày thứ 21. Trong khi đó, theo báo cáo của James năm 2012 thì thịt thăn lợn đóng gói bằng MAP ($75\% O_2$; $25\% CO_2$) bảo quản ở $0^\circ C$ có hàm lượng tổng vi khuẩn hiếu khí sau 1 tuần là 4,7 logCFU/cm² [7].

Mẫu thịt không đóng gói có mật độ vi sinh vật hiếu khí giảm từ 3 logCFU/g sau khi làm lạnh xuống thấp hơn khoảng 2 logCFU/g khi bảo quản có thể giải thích do bề mặt thịt nơi các vi khuẩn hiếu khí phát triển đã bị mất nước một phần khi để trong kho lạnh và

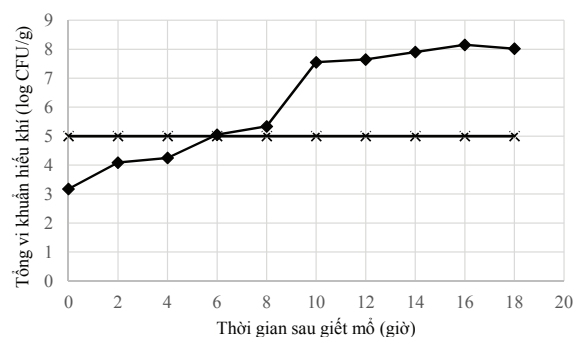
như vậy không còn thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn do giảm hoạt độ nước. Đây cũng là một trong những lợi ích khác của việc làm lạnh.

Kết quả phân tích cho thấy 100% các mẫu thịt mát, kể cả đóng gói và không đóng gói đều không nhiễm vi khuẩn *E.coli* và *Salmonella*. Điều này cho thấy điều kiện vệ sinh giết mổ đã được kiểm soát rất tốt và nhiệt độ 0 đến $4^\circ C$ kìm hãm tốt sự phát triển của hai vi khuẩn này.

Nhiệt độ là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật. Ngoài chức năng hạn chế hoạt động của các enzyme nội tại thì mục đích tiên quyết của quá trình làm lạnh thịt là hạ nhiệt độ của thịt xuống giá trị mà ở mức này tốc độ phát triển của vi khuẩn hoặc chậm lại (làm lạnh) hoặc là ngừng luôn (làm đông). Điều này có nghĩa là nhiệt độ cần được hạ xuống nhiệt độ tối thiểu mà ở đó thời gian cho pha tiềm phát (pha lag) và pha tăng trưởng của một vi khuẩn nào đó bị kéo dài [8]. Theo kết quả nghiên cứu của Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Mỹ, khi nhiệt độ $<5^\circ C$ thì pha lag và pha tăng trưởng của vi khuẩn kéo dài vài tuần, ở nhiệt độ từ 5 đến $12^\circ C$ thì chỉ cần vài giờ đến vài ngày (FDA, 2017). Năm 2010, Bộ Nông nghiệp Mỹ (USDA) đã ban hành hướng dẫn an toàn thực phẩm, trong đó chỉ ra hầu hết các loại thực phẩm được đảm bảo nếu được bảo quản ở nhiệt độ $4,4^\circ C$ hoặc thấp hơn. Mặc dù những vi khuẩn gây bệnh có thể phát triển ở $0^\circ C$ hoặc thấp hơn một chút, nhưng thực tế cho thấy các rủi ro liên quan đến an toàn thực phẩm sẽ giảm đi nếu nhiệt độ thịt được duy trì dưới $5^\circ C$ [5]. Mức $5^\circ C$ cũng là mức nhiệt độ bảo quản được quy định trong tiêu chuẩn của Úc về vệ sinh trong sản xuất và vận chuyển thịt và các sản phẩm từ thịt cho con người [9]. Ngoài ra, các tiêu chuẩn về thịt mát trên thế giới đều lấy mức $4^\circ C$ để áp dụng cho quá trình sản xuất và lưu giữ các sản phẩm thịt là để kiểm soát vi khuẩn gây bệnh quan trọng nhất trong thịt là *Salmonella*.

Kết quả nghiên cứu cho thấy thịt lợn được sản xuất theo quy trình làm mát hạ nhiệt độ xuống từ 0 đến $4^\circ C$ và toàn bộ quá trình bảo quản, tiêu thụ thịt được giữ ở nhiệt độ này đảm bảo đạt các tiêu chuẩn vệ sinh an toàn thực phẩm do kìm hãm tốt sự phát triển của các vi khuẩn.

Thịt lợn ấm: kết quả xác định tổng số vi khuẩn hiếu khí ở các mẫu thịt lợn ấm theo thời gian được thể hiện ở hình 3.



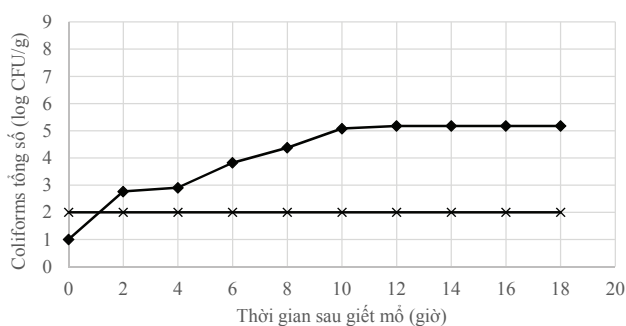
Hình 3. Biến đổi hàm lượng tổng vi khuẩn hiếu khí trên các mẫu thịt ấm theo thời gian (—x—: hàm lượng tối đa theo quy định TCVN 7046:2009; —●—: hàm lượng tổng vi khuẩn hiếu khí trong mẫu)

Việc xác định tổng số vi khuẩn hiếu khí được xem là một tiêu chuẩn đánh giá sự ô nhiễm vi sinh vật của thịt, đồng thời phản ánh toàn diện về tình trạng vệ sinh ở lò giết mổ và khâu phân phối, bày bán thịt. Kết quả từ hình 3 cho thấy, khi thịt được bảo quản ở điều kiện nhiệt độ môi trường tại Việt Nam (27-33°C) mật độ tổng vi khuẩn trong thịt tăng rất nhanh theo thời gian, ở thời điểm 2h sau giết mổ mật độ vi khuẩn ở các mẫu thịt đã lên tới 4 logCFU/g và sau 6h mật độ vi khuẩn đã cao hơn mức 5 logCFU/g và không còn đạt chỉ tiêu này theo TCVN 7046:2009 cho thịt tươi. Sau thời điểm 8h thịt không còn đạt tiêu chuẩn theo QCVN 8-3:2012/BYT.

Kết quả này khá tương đồng với nghiên cứu của nhóm tác giả Lý Thị Liên Kha thực hiện năm 2016 nhằm đánh giá chất lượng thịt lợn tại chợ và siêu thị [10]. Theo đó, thịt lợn bán ở chợ số lượng vi khuẩn hiếu khí có sự gia tăng rõ rệt, ở thời điểm 0h mức độ vi khuẩn 4-6 logCFU/g chiếm tỷ lệ 86,11%, sau 3h thì tỷ lệ này tăng lên đến 100%; thời điểm 6h lượng vi khuẩn tăng lên đến mức >6 logCFU/g chiếm tỷ lệ 8,33%, đến thời điểm 9h tăng lên đến 94,45% số mẫu khảo sát (50 mẫu).

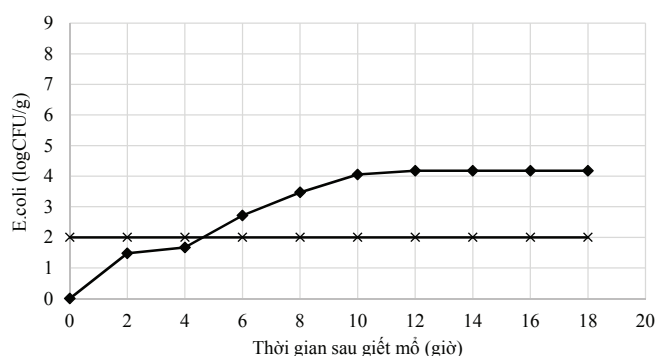
Theo báo cáo của John Scanga (2007) về an toàn thực phẩm trong thịt thì mật độ vi khuẩn sẽ tăng lên gấp đôi sau 30 phút ở 32°C, sau 1h ở 20°C và sau 2h ở 15°C [11].

Coliforms là vi khuẩn chỉ điểm vệ sinh và theo tiêu chuẩn TCVN 7046:2009 cho thịt tươi thì mật độ Coliforms trong mẫu thịt tươi cho phép tối đa 2 logCFU/g nhằm đảm bảo an toàn cho người sử dụng. Biến đổi hàm lượng vi khuẩn Coliforms trong các mẫu thịt ầm theo thời gian được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Biến đổi hàm lượng vi khuẩn Coliforms trên các mẫu thịt ăm theo thời gian (—x—: hàm lượng quy định theo TCVN 7046:2009; —◆—: hàm lượng tổng vi khuẩn Coliforms trong mẫu).

Kết quả khảo sát cho thấy, chỉ 1h sau giết mổ lượng vi khuẩn Coliforms trong mẫu thịt đã vượt cao hơn mức cho phép theo TCVN. Điều này cho thấy, điều kiện vệ sinh môi trường kết hợp với nhiệt độ ẩm ẩm ở Việt Nam (27-33°C) rất thích hợp cho vi khuẩn phát triển. Và cách bày bán, tiêu thụ thịt hiện nay mang nhiều rủi ro về mặt vệ sinh an toàn thực phẩm. Điều này được minh chứng rõ rệt khi kết quả phân tích hàm lượng vi khuẩn *E.coli* trong các mẫu thịt cho thấy sau 4h giết mổ, mật độ vi khuẩn *E.coli* trong mẫu bắt đầu tăng cao hơn mức quy định trong TCVN 7046:2009 là 2 logCFU/g (hình 5) và đến 6h mẫu thịt không còn đáp ứng quy định của QCVN 8-3:2012/BYT.



Hình 5. Biến đổi hàm lượng vi khuẩn *E.coli* trên các mẫu thịt
 ẩm theo thời gian —x—: hàm lượng quy định theo TCVN
 7046:2009; —●—: hàm lượng tổng vi khuẩn *E.coli* trong mẫu).

Tương tự như Coliforms, *E.coli* được coi là một trong những vi khuẩn chỉ điểm để đánh giá tình trạng an toàn vệ sinh đối với các loại thực phẩm tươi sống, đặc biệt là thực phẩm có nguồn gốc động vật. Việc kiểm tra chỉ tiêu *E.coli* rất cần thiết trong đánh giá chất lượng vệ sinh.

Kết quả khảo sát năm 2016 của nhóm tác giả Lý Thị Liên Kha cho thấy, thịt lợn bán ở chợ lúc 0h sau khi giết mổ có 41,67% mẫu thịt không nhiễm với vi khuẩn *E. coli*. Sau 3, 6 và 9h tỷ lệ mẫu nhiễm ở mức độ $>2 \log\text{CFU/g}$ tăng lên lần lượt là 48,61; 77,78 và 88,89% số lượng mẫu khảo sát [10].

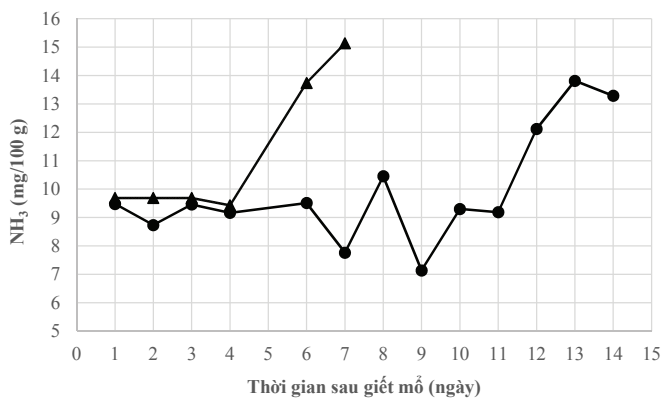
Kết quả kiểm tra cho thấy không phát hiện *Salmonella* trong các mẫu thịt.

Như vậy, có thể nói nhiệt độ có ảnh hưởng lớn đến tốc độ tăng trưởng của các vi sinh vật. Các mẫu thịt ăm được pha lọc ngay sau giết mổ và bày bán ở điều kiện nhiệt độ thường có tốc độ vi sinh vật phát triển rất nhanh và không đạt tiêu chuẩn theo quy định của TCVN 7046:2009 chỉ sau 1h và QCVN 8-3:2012/BYT sau khoảng 6h kể từ khi giết mổ.

Kết quả khảo sát các chỉ tiêu lý hóa trên các mẫu thịt theo thời gian

Thịt lợn mát: một trong những chỉ tiêu thể hiện chất lượng thịt là pH và các sản phẩm của quá trình phân giải protein như NH_3 , H_2S . Kết quả phân tích hàm lượng NH_3 trong các mẫu thịt mát được thể hiện trên hình 6.

TCVN 7046:2009 quy định hàm lượng NH_3 trong thịt không được quá 35 mg/100 g sản phẩm. Các kết quả trình bày trên hình 6 cho thấy, hàm lượng NH_3 trong các mẫu thịt mát thấp hơn rất nhiều so với tiêu chuẩn. Hàm lượng này duy trì 10 mg/100 g và chỉ có dấu hiệu tăng lên sau 4 ngày đối với thịt không đóng gói và 11 ngày đối với thịt đóng gói. Sau 14 ngày giết mổ, sản phẩm thịt mát đóng gói kín có hàm lượng NH_3 xấp xỉ 14 mg/100 g và đối với sản phẩm thịt không đóng gói hàm lượng này khoảng 15 mg/100 g. Theo [12], hàm lượng NH_3 trong thịt tươi là 8-18 mg/100 g, thịt kém tươi là 20-45 mg/100 g và >45 mg/100 g là thịt đã ôi. Các mẫu thịt đều có hàm lượng NH_3 thấp chứng tỏ độ tươi của sản phẩm được duy trì rất tốt.

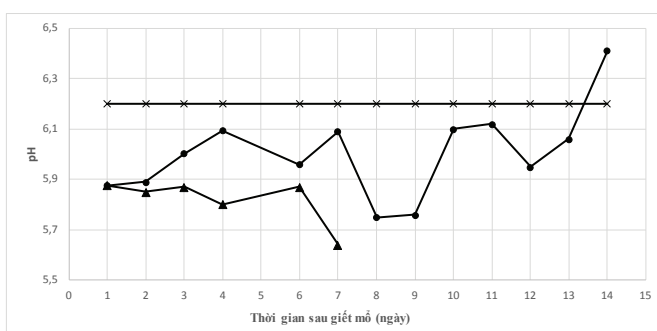


Hình 6. Biến đổi hàm lượng NH_3 trên các mẫu thịt mát theo thời gian (—▲—: thịt không đóng gói kín; —●—: thịt đóng gói kín).

Như vậy, khi thịt được bảo quản ở nhiệt độ 0 đến 4°C, các vi sinh vật bị kìm hãm hoạt động, giảm khả năng sinh enzyme ngoại bào, đồng thời các enzyme nội tại trong cơ thịt cũng bị kìm hãm, dẫn đến các quá trình phân giải protein diễn ra rất chậm và độ tươi của sản phẩm được duy trì.

Kết quả kiểm tra H_2S cho thấy tất cả các mẫu thịt đều âm tính.

pH có ảnh hưởng lớn đến chất lượng thịt, như ảnh hưởng tới khả năng giữ nước, màu sắc. pH thấp thường đi kèm với khả năng giữ nước thấp, màu thịt tái và cũng có vị không ngon; trong khi đó pH cao thường dẫn tới thịt màu sẫm và giảm thời gian sử dụng [13]. pH thấp thường do các nguyên nhân như stress trước và trong khi giết mổ; trong khi pH cao liên quan đến việc cạn kiệt glycogen trong cơ do con vật bị bệnh lâu dài hay thiếu hụt dinh dưỡng. Độ pH sau 20-24h từ 5,5 đến 6,2 là pH bình thường của thịt lợn đạt được nếu con lợn sống khỏe mạnh, quy trình nghi dưỡng trước khi giết và quy trình giết mổ đúng chuẩn (hình 7).



Hình 7. Biến đổi pH trong các mẫu thịt mát theo thời gian (—▲—: thịt không đóng gói kín; —●—: thịt đóng gói kín; —x—: hàm lượng quy định theo TCVN 7046:2009).

Kết quả kiểm tra các mẫu thịt đều có giá trị pH nằm trong khoảng 5,5 đến 6,2 theo quy định trong TCVN 7046:2009, ngoại trừ mẫu thịt đóng gói ở ngày thứ 14 sau giết mổ. pH tăng ở ngày thứ 14 có thể do thịt bắt đầu bị phân giải, tuy nhiên xem xét đến việc mật độ vi sinh vật và hàm lượng NH_3 không tăng cao thì kết quả này có thể do sai số của phép đo. Kết quả pH dao động là do

sự dao động giữa các mẫu.

Như vậy, kết hợp kết quả phân tích các chỉ tiêu vi sinh và hóa lý có thể thấy rằng, thịt lợn được sản xuất theo công nghệ sản xuất thịt lợn mát và được bảo quản trong điều kiện nhiệt độ từ 0-4°C có thể duy trì chất lượng an toàn vệ sinh và độ tươi đến 13 ngày sau khi giết mổ. Kết quả đánh giá cảm quan cho thấy các mẫu thịt sống duy trì màu hồng tươi tự nhiên, không có mùi lạ. Các mẫu thịt khi luộc chỉ có các mẫu ở ngày thứ 14 cho thấy điểm đánh giá mùi đạt 6/10 (kết quả không trình bày). Kết quả đánh giá cảm quan trong nghiên cứu của Gill cho thịt lợn đóng gói MAP (75% O_2 : 25% CO_2) bảo quản ở 2°C có mùi bắt đầu giảm sau 12 ngày bảo quản và không chấp nhận sau 16 ngày [6].

Điều này cũng đã được một số tác giả khẳng định trong các nghiên cứu trước đây. Trong nghiên cứu của Blixt và Botch, thịt lợn đóng gói chân không bảo quản ở 0-4°C có hạn sử dụng 4 tuần [14]. Nghiên cứu của nhóm tác giả Scetar về thịt và các sản phẩm thịt đóng gói cho thấy, đối với các sản phẩm thịt lợn mát đóng gói thường trong bao PE bảo quản ở 4°C có hạn sử dụng 10-11 ngày, đóng gói chân không có hạn sử dụng 11 ngày, bảo quản MAP (80% N_2 : 20% CO_2) ở 4°C có hạn sử dụng 12-14 ngày kể từ khi đóng gói [15]. Kết quả nghiên cứu của nhóm tác giả Bozec và cộng sự cho thấy, thịt lợn mát đóng gói trong điều kiện khí quyển điều chỉnh (70% O_2 : 30% CO_2) bảo quản ở 4-8°C có hạn sử dụng 11 ngày từ khi đóng gói [16]. Trong sách Chất lượng thịt và hạn sử dụng có đưa ra hạn sử dụng cho thịt lợn bảo quản 0-3°C có hạn sử dụng tới 14 ngày. Tại Úc, chính phủ bang Victoria đề xuất hạn sử dụng cho thịt cắt miếng bảo quản MAP (80% O_2 : 20% CO_2) ở nhiệt độ dưới 5°C nên tiêu thụ trong khoảng 7 ngày [17].

Ngoài ra, về thời hạn sử dụng, theo quy định của FDA, đối với thịt lợn mát chưa đóng gói thời hạn sử dụng từ 3 đến 5 ngày (tương đương từ 5 đến 7 ngày sau giết mổ) (FDA, 2017). Theo quy định của EU Regulation No 853/2004 thì thịt xay phải được chế biến từ thân thịt mát không quá 6 ngày sau giết mổ. Tại Úc, chính phủ bang Victoria đề xuất hạn sử dụng cho thân thịt heo mát bảo quản ở nhiệt độ <7°C có hạn sử dụng 5 ngày và bảo quản ở 0-2°C có hạn sử dụng 8 ngày sau khi làm mát [18]. Theo tiêu chuẩn về thịt lợn của Tanzania thì thân thịt không được treo trong phòng lạnh 0-4°C quá 7 ngày trước khi đem đi tiêu thụ, tiêu chuẩn về thịt lợn của Phillippin thì thân thịt không được treo trong phòng lạnh 0-3°C quá 7 ngày trước khi đem đi tiêu thụ [19, 20]. Điều này cho thấy kết quả đánh giá khá tương đồng khi mẫu thịt lợn không bao gói dưới dạng thân thịt treo trong kho mát sau 3 ngày bắt đầu chỉ số NH_3 có hiện tượng tăng mạnh cộng với bề mặt da của thân thịt bị dần sẫm màu và khô (kết quả không trình bày) do mất nước khi để trong kho lạnh. Do đó, dù các chỉ số vi khuẩn và hóa lý đạt tiêu chuẩn thì để đáp ứng các chỉ tiêu cảm quan, các tiêu chuẩn trên thế giới đều đề xuất thân thịt lợn mát nên được đem đi pha lọc, tiêu thụ trong thời gian không quá 7 ngày.

Thịt lợn ăm: kết quả phân tích các chỉ tiêu lý hóa của các mẫu thịt ăm được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích các chỉ tiêu lý hóa của thịt lợn ăm (n=3).

Thời gian kể từ khi giết mổ (h)	pH	NH ₃ (mg/100 g)	Định tính H ₂ S
0	5,76±0,070	14,17±3,051	Âm tính
2	5,97±0,068	13,60±2,548	Âm tính
4	5,79±0,185	15,58±2,045	Âm tính
6	5,76±0,150	14,06±1,814	Âm tính
8	5,74±0,150	13,73±2,740	Âm tính
10	5,61±0,155	15,29±1,973	Dương tính
12	5,92±0,095	17,03±1,798	Dương tính
14	5,94±0,052	18,02±2,079	Dương tính
16	5,63±0,092	19,48±0,966	Dương tính
18	5,97±0,069	18,96±1,211	Dương tính

Hàm lượng NH₃ trong các mẫu thịt ăm dao động trong khoảng 15-20 mg/100 g, cao hơn so với các mẫu thịt mát, hàm lượng này ở các mẫu thịt mát khoảng 10 mg/100 g và chỉ tăng lên 15 mg/100 g sau 7 ngày đối với thịt không đóng gói và sau 14 ngày đối với thịt đóng gói. Các mẫu thịt ăm có giá trị pH nằm trong khoảng 5,5-6,2 và hàm lượng NH₃ đạt TCVN 7046:2009. Tuy nhiên, các mẫu thịt đã dương tính H₂S từ 8h sau khi giết mổ (1 trong 3 mẫu kiểm có kết quả dương tính nhẹ). Theo kết quả nghiên cứu của tác giả Lý Thị Liên Kha thì chỉ 32 trong số 72 mẫu thịt lợn bày bán ở chợ đạt các tiêu chuẩn lý hóa theo TCVN 7046:2009 và một số mẫu có hàm lượng NH₃ vượt ngưỡng cho phép sau 6h kể từ khi giết mổ [10].

Như vậy, tổng hợp các kết quả vi sinh và hóa lý có thể thấy rằng, thịt lợn được giết mổ theo phương pháp thủ công truyền thống, sau đó được pha lọc ngay, bày bán và tiêu thụ trong điều kiện nhiệt độ môi trường tại Việt Nam có chất lượng giảm nhanh theo thời gian và đạt QCVN 8-3:2012/BYT sau khoảng 6h kể từ khi giết mổ và chỉ đáp ứng hoàn toàn TCVN 7046:2009 sau 1h giết mổ.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã đánh giá được sự biến đổi chất lượng theo thời gian bảo quản của hai loại thịt lợn mát và thịt lợn ăm. Thịt lợn mát vẫn duy trì chất lượng và độ tươi, đạt tiêu chuẩn an toàn vệ sinh thực phẩm sau 13 ngày giết mổ khi được bảo quản trong điều kiện MAP, trong khi đó thịt lợn ăm không còn đạt tiêu chuẩn sau 6h giết mổ. Bên cạnh đó, thân thịt lợn mát được bảo quản trong kho lạnh 0-4°C và pha lọc dần để bán theo nhu cầu đảm bảo chất lượng an toàn và cảm quan tới 7 ngày sau giết mổ, tương ứng với yêu cầu trong một số tiêu chuẩn trên thế giới. Kết quả này minh chứng cho tầm quan trọng và sự cần thiết của việc kiểm soát nhiệt độ chế biến và bảo quản đến chất lượng sản phẩm. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy các lợi ích rõ rệt về mặt chất lượng và an toàn thực phẩm khi áp dụng quy trình làm lạnh để sản xuất thịt lợn thay thế cho phương thức sản xuất thủ công và tiêu thụ ngay. Ngoài ra,

những dữ liệu thu được từ nghiên cứu này có thể được dùng làm cơ sở để tiên đoán thời hạn sử dụng cho các sản phẩm tương tự cho các doanh nghiệp sản xuất thịt lợn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Nastasijević, B. Lakićević, Z. Petrović (2017). "Cold chain management in meat storage, distribution and retail: a review", *59th International Meat Industry Conference MEATCON2017*, IOP Publishing.
- [2] FAO (1991), *Manual on meat cold storage operation and management*, <http://www.fao.org/docrep/004/T0098E/T0098E02.htm> (accessed on 29 June 2017).
- [3] EU - Vietnam business network (EVBN) (2016), *Agri-/Agrobusiness: the Meat Sector in Vietnam*.
- [4] Zhao, Yanyun (1993), "Dynamic Behavior of Headspace Gases in Modified Atmosphere Packaging for Meat", *LSU Historical Dissertations and Theses*, https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_disstheses/5684.
- [5] S.J. James, C. James (2002), *Meat Refrigeration*, Woodhead Publishing Limited.
- [6] C.O. Gill, T. Jones (1996). "The display life of retail packaged pork chops after their storage in master packs under atmospheres of N₂, CO₂ or O₂ + CO₂", *Meat Science*, **42**(2), pp.203-213, doi:10.1016/0309-1740(95)00018-6.
- [7] C. James, S.J. James, (2012), *Quantification of the controls that should be placed on meat prior to mincing*, FSA Project: M01054.
- [8] E. Aidani, B. Aghamohammadi, M. Akbarian, A. Morshedi, M. Hadidi, N. Ghasemkhani, A. Akbarian (2014), "Effect of chilling, freezing and thawing on meat quality: a review", *International Journal of Biosciences (IJB)*, **5** (4), pp.159-169.
- [9] Australia standard (2007), *Australia standard of Hygienic Production and Transport of Meat and Meat Products for Human Consumption: AS 4696:2007*, Australia & Newzealand Food Regulation Ministerial Council.
- [10] Lý Thị Liên Kha (2016), "Khảo sát sự biến đổi của thịt heo tại chợ và siêu thị", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học, Cần Thơ*, **2016**(2), tr.61-68.
- [11] A. John Scanga (2007), "Meat Safety: handling, Quality Assurance and Processing", *Department of Animal Science*, **78**, pp.3-13.
- [12] Nguyễn Thị Thanh Thủy, Đỗ Thị Kim Loan (2008), *Công nghệ chế biến thịt cá*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [13] Wayne Du (2001), *Pork Safety and Quality: feed Withdrawal Prior to Slaughter*, Pork Quality Assurance Program Lead/OMAFRA, Canada.
- [14] Y. Blixt, E. Botch (2002), "Comparison of shelf life of vacuum-packed pork and beef", *Meat Science*, **60**, pp.371-378.
- [15] M. Šćetar, M. Kurek, K. Galić (2010), "Trends in meat and meat products packaging - a review", *Croat. J. Food Sci. Technol.*, **2**(1), pp.32-48.
- [16] A. Bozec, V. ZulianiA. Le Roux, M. Ellouze (2011), "Shelf-Life Evaluation of Pork Meat Stored Under Different Packaging Atmospheres", *57th International Congress of Meat Science and Technology*, pp.1-5.
- [17] M. Richardson, K. Matthews, C. Lloyd, K. Brian (2009), "Meat quality and shelf-life", *Agriculture and Horticulture Development Board*, DOI: 10.1201/b15995-129.
- [18] Primesafe (2018), *Shelflife and Labelling Requirement for meat products*, <https://www.primesafe.vic.gov.au>.
- [19] Philippine national standard - PNS/BAFPS 41:2008 ICS 67.120.10 Pork cuts.
- [20] Tanzania Standard TBS/AFDC 22 (5266) P3: Pork carcasses and cuts - Specification.

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 60 - Number 10 - October 2018

Ảnh hưởng của thành phần nguyên liệu đến cấu trúc CeO_2 dạng bông hoa chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt.

Từ Hoàn Phúc, Lê Ngọc Diệp, Trần Minh Tuệ, Đào Trung Dũng, Đoàn Đức Chánh Tín, Đặng Mậu Chiến

Nghiên cứu xác định sự bổ cấp từ nước sông Hồng cho tầng chứa nước Pleistocen khu vực phía nam Hà Nội.

Phạm Hòa Bình, Đoàn Văn Cảnh, Đặng Đức Nhận

Khảo sát một số đặc tính sinh học của chủng xạ khuẩn biển có khả năng kháng vi khuẩn gây bệnh.

Trần Thị Trinh, Trần Thị Huế, Chu Đức Hà, Phạm Phương Thu, Nguyễn Văn Giang

Thành phần loài và phân bố của động vật không xương sống cỡ lớn ven bờ ở Khu bảo tồn đất ngập nước Láng Sen.

Lê Văn Thọ, Phan Doãn Đăng, Trần Ngọc Diễm My, Đặng Văn Sơn, Nguyễn Văn Tú, Lương Đức Thiện

Phân bố địa lý của họ Tắc kè Gekkonidae ở miền Bắc Việt Nam: Vai trò của sông Hồng là biên giới tự nhiên.

Lê Đức Minh, Nguyễn Quảng Trường, Nguyễn Thị Hồng Vân, Ngô Thị Hạnh

Một số giải pháp về quy hoạch sử dụng đất và phát triển trồng cỏ làm thức ăn xanh cho trâu bò ở tỉnh Hà Giang.

Nguyễn Quỳnh Hương, Nguyễn Xuân Cự, Trần Thị Tuyết Thu

Ứng dụng phương pháp điện di mao quản trong kiểm soát chất lượng thực phẩm bổ sung amino axit mạch nhánh.

Nguyễn Thanh Đàm, Vũ Minh Tuấn, Nguyễn Mạnh Huy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Kết hợp Ag vào vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-CPEB nhằm gia tăng hoạt tính xúc tác điện cho phản ứng sinh khí hydro.

Lê Viết Hải, Trần Quang Bình, Nguyễn Thị Huỳnh Hoa, Đoàn Lê Hoàng Tân, Cô Thanh Thiện, Trần Văn Mẫn

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trao đổi ion từ nhựa thải bằng phản ứng sulfo hóa dạng đồng thể, ứng dụng loại bỏ Cr^{3+} trong môi trường nước.

Phạm Thị Thủy, Nguyễn Quốc Hưng, Bart Vander Bruggen

Nghiên cứu chế tạo vật liệu mang vi sinh vật dạng chuyển động từ đá thủy tinh ứng dụng trong hệ bùn hoạt tính để xử lý nước thải sinh hoạt.

Trần Thị Huyền Nga, Đặng Thị Thanh Huyền, Nguyễn Mạnh Khải

Khảo sát một số điều kiện chế tạo màng lọc polyme sợi rỗng bằng phương pháp đông tụ đảo pha.

Chu Xuân Quang, Nguyễn Thu Trang, Nguyễn Sáng, Bùi Thị Thùy Ngân, Thái Thị Xuân Trang, Tường Thị Nguyệt Ánh, Trần Hùng Thuận

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố tới quá trình xử lý 2,4-D và 2,4,5-T trong dung dịch bằng Fe^0 nano.

Phạm Việt Đức, Lê Đức, Đỗ Đăng Hưng, Phạm Quốc Việt

Nghiên cứu cải tiến bã gián dạng gel Cobamid 7.5RB để tăng tính bền trong điều kiện thường.

Nguyễn Thúy Hiền, Trần Thị Thu Huyền, Nguyễn Thị My, Nguyễn Huy Phúc, Lê Nhật Minh

Đánh giá sự biến đổi chất lượng của sản phẩm thịt lợn mát và thịt lợn ấm trong thời gian bảo quản.

Phan Thanh Tâm

1 Effect of the ingredient on the structure of flowerlike CeO_2 prepared via hydrothermal method.

Hoan Phuc Tu, Ngoc Diep Le, Minh Tue Tran, Trung Dung Dao, Duc Chanh Tin Doan, Mau Chien Dang

7 Determination of the recharge of Red River water to the Pleistocene aquifer in the south of Hanoi.

Hoa Binh Pham, Van Canh Doan, Duc Nhan Dang

13 Characterisation of marine-derived *Streptomyces* spp against pathogenic bacteria.

Thi Trinh Tran, Thi Hue Tran, Duc Ha Chu, Phuong Thu Pham, Van Giang Nguyen

18 Species composition and distribution of littoral macroinvertebrates in Lang Sen Wetland Reserve.

Van Tho Le, Doan Dang Phan, Ngoc Diem My Tran, Van Son Dang, Van Tu Nguyen, Duc Thien Luong

23 Geographic distribution of the family Gekkonidae in Northern Vietnam: the Red River as an important natural barrier.

Duc Minh Le, Quang Truong Nguyen, Thi Hong Van Nguyen, Thi Hanh Ngo

29 Some solutions for land use planning and grass planting development to feed cattle in Ha Giang province.

Quynh Huong Nguyen, Xuan Cu Nguyen, Thi Tuyet Thu Tran

34 Application of capillary electrophoresis in quality control of branched-chain amino acid supplements.

Thanh Dam Nguyen, Minh Tuan Vu, Manh Huy Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

41 Incorporation of silver into a Zr-CPEB metal-organic framework to enhance the electrocatalytic activity of hydrogen evolution reaction (HER).

Viet Hai Le, Quang Binh Tran, Thi Huynh Hoa Nguyen, Le Hoang Tan Doan, Thanh Thien Co, Van Man Tran

46 Synthesis of cation exchange material from polystyrene waste by homogeneous sulfonation reaction for the removal of Cr^{3+} from aqueous solution.

Thi Thuy Pham, Quoc Hung Nguyen, Bart Vander Bruggen

50 Study into a new carrier used moving bed biofilm reactor (MBBR) from waste glasses for domestic wastewater treatment.

Thi Huyen Nga Tran, Thi Thanh Huyen Dang, Manh Khai Nguyen

54 A preliminary study on the preparation condition of hollow fiber membranes using thermally induced phase separation method.

Xuan Quang Chu, Thu Trang Nguyen, Sang Nguyen, Thi Thuy Ngan Bui, Thi Xuan Trang Thai, Thi Nguyet Anh Tuong, Hung Thuan Tran

58 Researching the impact of some factors on the treatment of 2,4-D and 2,4,5-T in solution using nano- Fe^0 .

Viet Duc Pham, Duc Le, Dang Hung Do, Quoc Viet Pham

63 Improving Cobamid 7.5RB bait to raise its durability in natural conditions.

Thuy Hien Nguyen, Thi Thu Huyen Tran, Thi My Nguyen, Huy Phuc Nguyen, Nhat Minh Le

67 Quality changes of warm pork and chilled pork during storage.

Thanh Tam Phan