



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 60 - Số 8 - Tháng 8 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 Bui - 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

Gom nhóm văn bản dựa trên mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến

Trần Thanh Trâm¹, Võ Đình Bảy^{2*}

¹Trường Đại học Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

²Khoa Công nghệ thông tin, Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 26/3/2018; ngày chuyển phản biện 30/3/2018; ngày nhận phản biện 22/4/2018; ngày chấp nhận đăng 27/4/2018

Tóm tắt:

Gom nhóm văn bản là chủ đề quan trọng trong khai thác dữ liệu văn bản, và phương pháp hiệu quả để gom nhóm văn bản là dựa trên mẫu phổ biến. Đã có nhiều thuật toán được phát triển nhằm nâng cao độ chính xác cho bài toán gom nhóm văn bản dựa trên mẫu phổ biến, nhưng lại không quan tâm tới trọng số của từ trong văn bản. Trong bài báo này, các tác giả đề xuất một phương pháp mới để gom nhóm văn bản dựa vào mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến thông qua việc sử dụng TF (Term Frequency) cho mỗi từ trong văn bản. Trọng số của từ trên toàn bộ tập văn bản được tính dựa vào IDF (Inverse Document Frequency), sau đó sử dụng thuật toán MWIT-FWUI để khai thác các mẫu hữu ích phổ biến. Tiếp theo, tiến hành gom nhóm văn bản bằng thuật toán MC (Maximum Capturing). Kết quả thử nghiệm trên kho ngữ liệu gồm 1.600 văn bản (16 chủ đề) cho thấy, phương pháp mới đã cải thiện đáng kể độ chính xác của việc gom nhóm văn bản so với phương pháp dựa vào mẫu phổ biến.

Từ khóa: cơ sở dữ liệu số lượng, gom nhóm văn bản, mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến, mẫu phổ biến, trọng số của từ.

Chỉ số phân loại: 1.2

Đặt vấn đề

Hiện nay, các công trình nghiên cứu về bài toán gom nhóm văn bản tiếng Việt còn rất ít, hầu hết sử dụng các phương pháp truyền thống như phương pháp gom nhóm đồ thị [1], gom nhóm dựa trên thực thể có tên [2]...

Năm 2002, Beil và cộng sự đã giới thiệu một hướng tiếp cận mới cho bài toán gom nhóm văn bản, đó là gom nhóm văn bản dựa vào mẫu phổ biến [3]. Kết quả thực nghiệm cho thấy, gom nhóm văn bản dựa vào mẫu phổ biến có độ chính xác cao hơn, thời gian xử lý tốt hơn so với gom nhóm văn bản dựa vào bisecting k-means [4]. Công trình này mở ra một hướng tiếp cận hoàn toàn mới cho bài toán gom nhóm văn bản và là tiền đề cho rất nhiều công trình nghiên cứu sau này.

Một số thuật toán gần đây đã giải quyết được vấn đề gom nhóm văn bản dựa trên mẫu phổ biến như phương pháp CMS [5], phương pháp FIHC [6], phương pháp CFWS [7]. Tuy nhiên, các phương pháp này lại không quan tâm tới trọng số của từ trong các văn bản, chỉ quan tâm tới tần số xuất hiện của các item trong mẫu phổ biến. Trong [8], tác giả đã chỉ ra một số hạn chế của các thuật toán trên như sau: 1) Có thể dẫn tới việc trùng lặp các văn bản trong kết quả

gom nhóm cuối cùng; 2) Có khuynh hướng chọn nhóm ứng viên có số văn bản ít, trong khi độ phổ biến của những văn bản đó lớn để gom thành 1 nhóm, dẫn tới kết quả một số lớn các nhóm được gom chỉ có 1 văn bản; 3) Không thể giải quyết được mâu thuẫn nhóm khi chỉ định các văn bản vào các nhóm, một văn bản có thể được chia thành nhiều nhóm khác nhau...

Khai thác mẫu phổ biến không quan tâm đến trọng số của các mục, vì vậy khi áp dụng các thuật toán khai thác mẫu phổ biến để gom nhóm văn bản, các tác giả chỉ quan tâm đến sự xuất hiện hay không xuất hiện của mỗi từ trong văn bản. Thực tế, các từ trong văn bản có số lần xuất hiện khác nhau, nên có đóng góp khác nhau. Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất phương pháp gom nhóm văn bản dựa trên trọng số (chẳng hạn TF-IDF, tần số xuất hiện...) của các từ và thuật toán MC với mục tiêu cải thiện độ chính xác của kết quả gom nhóm.

Phương pháp nghiên cứu

Cơ sở dữ liệu (CSDL) số lượng: cho một CSDL D với một tập các giao dịch $T = \{t_1, t_2, \dots, t_m\}$, một tập các mặt hàng $I = \{i_1, i_2, \dots, i_n\}$ và một tập các trọng số $W = \{w_1, w_2, \dots, w_n\}$ tương ứng với mỗi mặt hàng trong I . Với mỗi giao dịch

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

Text clustering using frequent weighted utility itemsets

Thanh Tram Tran¹, Dinh Bay Vo^{2*}

¹University of Information Technology, Vietnam National University Ho Chi Minh City

²Faculty of Information Technology, Ho Chi Minh City University of Technology

Received 26 March 2018; accepted 27 April 2018

Abstract:

Text clustering is one of the important topics of the text mining. One of the most effective methods for text clustering is the frequent itemsets based approach. There are many frequent itemsets based algorithms to improve the accuracy of text clustering. However, these algorithms do not focus on the weight of terms in documents. In fact, the frequency of each term in each document has a great impact on results. In this paper, we propose a new method for text clustering based on frequent weighted utility itemsets. First, we calculate TF (Term Frequency) for each term in documents to create a number matrix for the documents. The weights of terms in the documents is based on the IDF (Inverse Document Frequency). Next, we use MWIT-FWUI algorithm for mining frequent weighted utility itemsets from a number matrix and the weight of terms in the documents. Finally, based on frequent utility itemsets, we cluster text using MC (Maximum Capturing) algorithm. We have tested this method on a corpus consisting of 1,600 documents including 16 different topics. Experimental results have shown that our method significantly improves the accuracy of the text clustering compared with the clustering method using frequent itemsets.

Keywords: frequent itemsets, frequent weighted utility itemsets, quantitative databases, text clustering, weight of terms.

Classification number: 1.2

$t_k = \{x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kn}\}$ mà trong đó x_{ki} là số lượng sản phẩm được mua bởi mặt hàng thứ i trong giao dịch t_k .

Trọng số của từ (TF-IDF): TF-IDF (term frequency - inverse document frequency) của một từ thể hiện mức độ quan trọng của từ này trong một văn bản nằm trong một tập hợp các văn bản. Nó dựa vào tần số xuất hiện của 1 từ trong 1 văn bản (TF) và tần số nghịch của 1 từ trong tập văn bản (IDF).

TF (term frequency) là tần số xuất hiện của 1 từ trong 1 văn bản. Giá trị TF của một từ t trong văn bản d được tính theo công thức (1).

$$tf(t, d) = \frac{n(t, d)}{n(d)} \quad (1)$$

Trong đó, $n(t, d)$ là số lần xuất hiện từ t trong văn bản d ; $n(d)$ là số lần xuất hiện của tất cả các từ trong văn bản d .

IDF (inverse document frequency) là tần số nghịch của một từ trong tập văn bản (corpus). Trong tập văn bản, mỗi từ chỉ có 1 giá trị IDF duy nhất được tính theo công thức (2):

$$idf(t, D) = \log \frac{|D|}{|\{d \in D | t \in d\}|} \quad (2)$$

Trong đó, $|D|$ là tổng số văn bản trong tập D , $|\{d \in D | t \in d\}|$ là số văn bản d có xuất hiện từ t trong tập D . Nếu từ đó không xuất hiện ở bất cứ một văn bản nào trong tập D thì mẫu số sẽ bằng 0, dẫn tới phép chia không hợp lệ, vì thế người ta thường thay bằng công thức $1 + |\{d \in D | t \in d\}|$. Cơ sở logarit trong công thức này không thay đổi giá trị của 1 từ mà chỉ thu hẹp khoảng giá trị của từ đó. Việc thay đổi cơ sở sẽ không ảnh hưởng đến tỷ lệ giữa các giá trị IDF. Tuy nhiên, việc thay đổi khoảng giá trị sẽ giúp tỷ lệ giữa IDF và TF tương đồng để dùng cho công thức tính TF-IDF như sau:

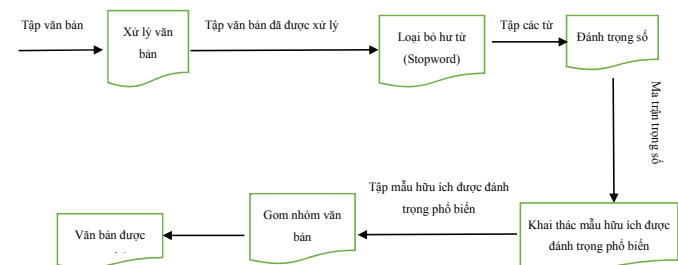
$$TF-IDF(t, d, D) = tf(t, d) \times idf(t, D) \quad (3)$$

Trong đó, những từ có giá trị TF-IDF cao là những từ xuất hiện nhiều trong văn bản này và ít xuất hiện trong các văn bản khác. Việc này giúp lọc ra những từ phổ biến và giữ lại những từ có giá trị cao (từ khoá của văn bản).

Nội dung nghiên cứu

Mô hình

Mô hình giải quyết bài toán gom nhóm văn bản tiếng Việt được thể hiện trên sơ đồ hình 1.



Hình 1. Mô hình giải quyết bài toán gom nhóm văn bản tiếng Việt.

Xử lý văn bản

Tách từ tiếng Việt: trước khi thực hiện gom nhóm văn bản cần tiến hành tách từ tiếng Việt. Không như tiếng Anh, ranh giới giữa các từ trong tiếng Việt không đơn thuần chỉ

là những khoảng trắng, đòi hỏi phải xử lý riêng trước. Ví dụ câu “Tổ quốc ta đẹp như tranh vẽ” sẽ được tách ra thành: $Tổ_quốc \mid ta \mid đẹp \mid như \mid tranh_vẽ$.

Nhận dạng tên riêng tiếng Việt (NER - Named Entity Recognition)

Sau khi tách từ tiếng Việt, hệ thống sẽ tiến hành nhận dạng tên riêng tiếng Việt. Ví dụ câu “Triển lãm diễn ra từ 22 đến 30/6 tại Bảo tàng Mỹ thuật”. Sau khi tách từ và tiến hành nhận dạng tên riêng tiếng Việt, sẽ ra thành các từ: $Triển_lãm \mid diễn_ra \mid từ \mid 22/NUM \mid đến \mid 30/6/NUM \mid tại \mid Bảo_tàng \mid Mỹ_thuật/PER \mid$.

Để giải quyết bài toán tách từ và nhận dạng tên riêng tiếng Việt, chúng tôi sử dụng công cụ VnTokenizer để phân đoạn từ tiếng Việt và công cụ CLC_VN_NER để nhận dạng tên riêng tiếng Việt.

Loại bỏ các hư từ

Sau khi tách văn bản thành danh sách các từ, hệ thống tiến hành loại bỏ các hư từ (stopword) không có ý nghĩa đặc trưng (thì, là, nhi, vâng, nếu, như...). Để loại bỏ các hư từ, chúng tôi sử dụng từ điển các hư từ được chúng tôi tổng hợp lại (gồm 880 từ).

Thuật toán tìm mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến

Như đã được trình bày ở trên, các công trình trước đây quan tâm đến trọng số của các item hoặc vừa quan tâm đến trọng số của các item, lẫn trọng số của mỗi item trong các giao dịch. Đối với CSDL được xây dựng từ các văn bản, chỉ quan tâm đến trọng số của các item trong các giao dịch. Vì vậy, có thể áp dụng thuật toán MWIT-FWUI (hình 2) để khai thác mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến. Trong phần này, các tác giả đề xuất thuật toán cho phép khai thác mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến từ ma trận tần số xuất hiện của các từ trong văn bản như trên hình 3.

Định nghĩa 1: theo [9] Trọng số hữu ích của giao dịch t_k , ký hiệu $twu(t_k)$, được tính theo công thức (4).

$$twu(t_k) = \frac{\sum_{i_j \in S(t_k)} w_j \times x_{kij}}{|t_k|} \quad (4)$$

Trong đó, x_{kij} là trọng số của item i_j trong giao dịch thứ t_k .

Định nghĩa 2 [9]: độ hỗ trợ hữu ích (wus - weighted utility support) của một itemset tính theo công thức (5).

$$wus(X) = \frac{\sum_{t_k \in T(X)} twu(t_k)}{\sum_{t_k \in T} twu(t_k)} \quad (5)$$

Thuật toán MWIT-FWUI

Input: CSDL QD chứa số lượng các từ trong văn bản và ngưỡng min_wus .

Output: Tập W chứa tất cả các mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến thỏa ngưỡng min_wus từ QD .

Phương pháp:

1. Từ QD , tính trọng số TF - IDF của mỗi từ trong văn bản // dùng công thức (1), (2)
2. Tính trọng số hữu ích giao dịch (nwi) của mỗi văn bản // dùng công thức (4)
3. Sử dụng công thức (5) tính wus cho mỗi từ đơn trong các văn bản
4. $W = \emptyset$
5. $P =$ Tập các từ đơn có wus thỏa min_wus
6. Gọi hàm $FWUI_EXTEND(P)$

$FWUI_EXTEND(P)$

7. For all $n_i \in P$ do
8. Thêm $(n_i, wus(n_i))$ vào W
9. $P_i = \emptyset$
10. For all $n_j \in P$ with $j > i$ do
11. $X = n_i \cup n_j$
12. Tính độ hỗ trợ hữu ích $wus(X)$ // dùng công thức (5)
13. Nếu $(wus(X) \geq min_wus)$ thì
14. Thêm X vào P_i
15. $FWUI_EXTEND(P_i, min_wus)$

Hình 2. Thuật toán MWIT-FWUI.

Thuật toán Gom nhóm văn bản

Input: Tập văn bản $D = \{d_1, d_2, \dots, d_n\}$, mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến

Output: Tập văn bản đã được gom nhóm $Clus = \{clus_1, clus_2, \dots, clus_k\}$

Phương pháp:

Bước 1: Khởi tạo

Xây dựng ma trận tương đương A với $a[i][j] =$ số mẫu phổ biến giống nhau giữa hai văn bản

Bước 2: Gom nhóm văn bản

1. Tìm giá trị nhỏ nhất (min) khác 0 trong ma trận A
2. Tìm giá trị lớn nhất (max) trong ma trận A và tìm tất cả các cặp văn bản chưa được gom nhóm trong ma trận A có giá trị = giá trị max (*)
3. While (True)

Nếu $max = min$ thì

Tất cả các cặp văn bản chưa được gom nhóm sẽ được gom lại thành một nhóm mới

Ngược lại nếu $max > min$ ta tiến hành theo trình tự sau:

1. Duyệt lần lượt các cặp văn bản tìm được, nếu có 2 văn bản trong cặp văn bản mà không thuộc vào nhóm đã có sẵn thì 2 văn bản này sẽ được sử dụng để gom thành 1 nhóm mới.
2. Duyệt lần lượt các cặp văn bản, nếu có 1 trong 2 văn bản trong cặp văn bản thuộc vào nhóm đã có sẵn thì văn bản còn lại sẽ được gom vào nhóm đã có này.
3. Gán giá trị cho các cặp văn bản = 0, tiếp tục quay trở lại thực hiện việc tìm giá trị max trong A (*).

Nếu còn bất kỳ văn bản nào chưa được gom nhóm thì mỗi văn bản này sẽ được sử dụng để gom lại thành 1 nhóm mới.

End while.

Kết thúc việc gom nhóm.

Hình 3. Thuật toán Gom nhóm văn bản.

Ví dụ minh họa

Xét cơ sở dữ liệu tần số xuất hiện của các từ như trên bảng 1.

Bảng 1. Cơ sở dữ liệu số lần xuất hiện của các từ.

TID \ ITEM	ITEM				
	A	B	C	D	E
1	2	0	3	0	4
2	0	2	0	1	3
3	0	4	2	2	1
4	3	0	1	2	2
5	0	3	0	0	3
6	1	0	2	3	0
7	2	2	3	0	0
8	0	2	2	0	0
9	0	0	4	3	2

Ta có: tập văn bản $D = \{d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6, d_7, d_8, d_9\}$, và tập các từ $I = \{A, B, C, D, E\}$, với $d_i = \{2, 0, 3, 0, 4\}$, nghĩa là trong văn bản d_1 có 2 từ A, 3 từ C, 4 từ E, không có từ B, D.

Khai thác mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến:

Sử dụng công thức (1) để tính tần số xuất hiện TF của các từ trong văn bản. Vì item A xuất hiện ở văn bản 1, 4, 6, 7, nên $TF(A)$ được tính như sau: $TF(A, d_1) = \frac{2}{9}$; $TF(A, d_4) = \frac{3}{8}$; $TF(A, d_6) = \frac{1}{6}$; $TF(A, d_7) = \frac{2}{7}$. Tương tự cho các item còn lại, thu được kết quả như ở bảng 2.

Bảng 2. Tần số xuất hiện của các từ trong văn bản.

TID \ ITEM	ITEM				
	A	B	C	D	E
1	0,222	0	0,333	0	0,444
2	0	0,333	0	0,167	0,5
3	0	0,444	0,222	0,222	0,111
4	0,375	0	0,125	0,25	0,25
5	0	0,5	0	0	0,5
6	0,167	0	0,333	0,5	0
7	0,286	0,286	0,429	0	0
8	0	0,5	0,5	0	0
9	0	0	0,444	0,333	0,222

Sử dụng công thức (2) để tính trọng số của các từ trong văn bản. Mỗi từ chỉ có 1 giá trị IDF duy nhất trong tập văn bản, được xem như là trọng số của mỗi từ trong tập văn bản. Ta có: $IDF(A, D) = \log \frac{9}{4}$; tương tự thu được kết quả như ở bảng 3.

Bảng 3. Trọng số của các Item.

Item	IDF
A	0,35
B	0,25
C	0,11
D	0,25
E	0,18

Tính trọng số hữu ích giao dịch (twu) của mỗi văn bản: từ dữ liệu ở bảng 2 và bảng 3, tính được trọng số hữu ích giao dịch (twu) của mỗi văn bản theo công thức (4):

$$twu(d_1) = \frac{0,222 \times 0,35 + 0,333 \times 0,11 + 0,444 \times 0,18}{3} = 0,064$$

Tương tự, ta được kết quả như trên bảng 4.

Bảng 4. Trọng số hữu ích giao dịch của mỗi văn bản.

Tids	twu
1	0,064
2	0,072
3	0,0535
4	0,063
5	0,108
6	0,074
7	0,073
8	0,0915
9	0,058
SUM	0,657

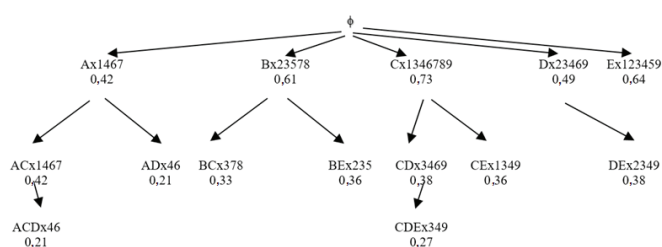
Tính độ hỗ trợ hữu ích (wus): từ dữ liệu ở bảng 2 và 4, ta tính độ hỗ trợ hữu ích theo công thức (5), trong đó lấy $\min_wus = 0,2$. Item A xuất hiện ở văn bản 1, 4, 6, 7 nên:

$$wus(A) = \frac{0,064 + 0,063 + 0,074 + 0,073}{0,657} = 0,42$$

Tương tự, ta được $wus(B) = 0,61$, $wus(C) = 0,73$, $wus(D) = 0,49$, $wus(E) = 0,64$. Tất cả các giá trị này đều thỏa $\min_wus = 0,2$, do đó tất cả các item đơn này sẽ được thêm vào cây mẫu phổ biến: $\phi = \{A, B, C, D, E\}$.

Xét lớp tương đương A, A kết hợp với B, ta được một itemset mới AB với $wus(AB) = 0,12 < \min_wus$, vì vậy AB không được thêm vào A. Tương tự, $wus(AC) = 0,42 \geq \min_wus$, thêm AC vào A, ta được $A = \{AC\}$; $wus(AD) = 0,21 \geq \min_wus$, thêm AD vào A, ta được $A = \{AC, AD\}$; $wus(AE) = 0,19 < \min_wus$, vì vậy AE không được thêm vào A.

Sau khi thực hiện xong ở lớp A, sẽ gọi thuật toán đệ quy để tiếp tục tạo ra các lớp tương đương sau nó. Thực hiện tương tự với các lớp B, C, D, E, cuối cùng ta có được mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến thỏa mãn $\min_wus = 0,2$ là $\{A, B, C, D, E, AC, AD, BC, BE, CD, CE, DE, ACD, CDE\}$ trên hình 4.



Hình 4. Cây mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến với $\min_wus = 0,2$.

Gom nhóm văn bản:

- Xây dựng ma trận tương đương: từ dữ liệu ở bảng 2 và hình 4, ta xây dựng được ma trận tương đương với $a[i][j]$ = số mẫu phổ biến giống nhau giữa hai văn bản (bảng 5).

Bảng 5. Ma trận tương đương.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	3	5	1	3	3	1	3
2			5	3	3	1	1	1	3
3				7	3	3	3	3	7
4					1	7	3	1	7
5						0	1	1	1
6							3	1	3
7								3	1
8									1

- Thực hiện gom nhóm (5 bước):

Bước 1: tìm giá trị nhỏ nhất khác 0 trong ma trận tương đương A: $\min = 1$.

Bước 2: tìm giá trị lớn nhất trong A: $\max = 7$.

Bước 3: tìm các cặp văn bản có giá trị bằng max. Ta thấy (3, 4); (3, 9); (4, 6); (4, 9) có giá trị bằng 7; gom (3, 4, 6, 9) là 1 nhóm và gán giá trị cho các cặp văn bản vừa tìm được bằng 0; còn lại các văn bản (1, 2, 5, 7, 8) chưa được gom nhóm (bảng 6).

Bảng 6. Ma trận tương đương với các văn bản (3, 4, 6, 9) đã được gom nhóm.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	3	5	1	3	3	1	3
2			5	3	3	1	1	1	3
3				0	3	3	3	3	0
4					1	0	3	1	0
5						0	1	1	1
6							3	1	3
7								3	1
8									1

Bước 4: tìm giá trị max trong A và các cặp văn bản có cùng giá trị với max. Ta thấy $\max = 5$; các cặp văn bản (1, 4); (2, 3) có cùng giá trị với max; (1, 4); (2, 3) có văn bản 3, 4 thuộc nhóm (3, 4, 6, 9), do đó ta gom 1, 2 vào nhóm này. Thu được (1, 2, 3, 4, 6, 9) là 1 nhóm và gán giá trị cho các cặp văn bản vừa tìm được bằng 0; còn lại văn bản (5, 7, 8) chưa được gom nhóm (bảng 7).

Bảng 7. Ma trận tương đương với các văn bản (1, 2, 3, 4, 6, 9) đã được gom nhóm.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	3	0	1	3	3	1	3
2			0	3	3	1	1	1	3
3				0	3	3	3	3	0
4					1	0	3	1	0
5						0	1	1	1
6							3	1	3
7								3	1
8									1

Bước 5: tiếp tục tìm giá trị max trong A và các cặp văn bản có cùng giá trị với max. Ta thấy $\max = 3$, các cặp văn bản (1, 3); (1, 6); (1, 7); (1, 9); (2, 4); (2, 5); (2, 9); (3, 5); (3, 6); (3, 7); (3, 8); (4, 7); (6, 7); (6, 9); (7, 8) có cùng giá trị với max. Trong các cặp văn bản trên, có cặp văn bản (7, 8) chưa thuộc nhóm văn bản đã được gom cụm, do đó ta gom (7, 8) thành 1 nhóm và gán giá trị cho (7, 8) bằng 0.

Xét tiếp (2, 5) có văn bản 2 thuộc nhóm (1, 2, 3, 4, 6, 9), do đó ta gom 5 vào nhóm đã có này và gán giá trị (2, 5) bằng 0, được (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9) là 1 nhóm; (7, 8) là 1 nhóm, gán giá trị cho các cặp văn bản vừa tìm được bằng 0.

Như vậy, tất cả văn bản đã được gom nhóm; kết thúc việc gom nhóm.

Từ 9 văn bản đã cho ban đầu ta gom được thành 2 nhóm: nhóm 1 gồm các văn bản (1, 2, 3, 4, 5, 6, 9) và nhóm 2 gồm các văn bản (7, 8) như trên bảng 8.

Bảng 8. Ma trận tương đương với tất cả các văn bản đã được gom nhóm.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1		1	0	0	1	0	0	1	0
2			0	0	0	1	1	1	0
3				0	0	0	0	0	0
4					1	0	0	1	0
5						0	1	1	1
6							0	1	0
7								0	1
8									1

Kết quả thực nghiệm và đánh giá

Các thuật toán được xây dựng trên nền .NET Framework 4.0, sử dụng Visual Studio 2010. Kho ngữ liệu thử nghiệm được chúng tôi rút trích tự động kết hợp với định dạng thủ công bao gồm 1.600 văn bản thuộc 16 chủ đề (bảng 9) từ các diễn đàn trực tuyến như “www.vnexpress.net”, “www.dantri.com.vn”, “www.thanhnien.vn”.

Bảng 9. Tập dữ liệu thực nghiệm.

STT	Chủ đề	Số lượng văn bản	Bộ dữ liệu thử nghiệm
1	Đời sống	100	1
2	Mỹ thuật	100	
3	Virus-Hacker	100	
4	Thể thao	100	
5	Tennis	100	2
6	Y khoa	100	
7	Âm nhạc	100	
8	Sân khấu điện ảnh	100	
9	Công nghệ thông tin	100	3
10	Thời trang	100	
11	Bóng đá	100	
12	Bất động sản	100	
13	Ẩm thực	100	3
14	Bệnh cúm	100	
15	Xe	100	
16	Hình sự	100	
TC	16	1.600	

Sử dụng độ đo F (F-measure) [4] để đánh giá tính hiệu quả của thuật toán gom nhóm dùng mẫu phổ biến. Độ đo F được tính theo công thức từ (6-9):

$$F(i, j) = \frac{2 \times P(i, j) \times R(i, j)}{P(i, j) + R(i, j)} \quad (6)$$

$$F = \sum_i \frac{n_i}{n} \max_j F(i, j) \quad (7)$$

$$P(i, j) = \frac{n_{ij}}{n_j} \quad (8)$$

$$R(i, j) = \frac{n_{ij}}{n_i} \quad (9)$$

Trong đó: n_i là số văn bản của lớp i , n_j là số văn bản của cụm j , n_{ij} là số văn bản của lớp i trong cụm j , n là tổng số văn bản trong bộ dữ liệu; $P(i, j)$ là độ rõ (Precision) của cụm j trong lớp i ; $R(i, j)$ là độ bao phủ (Recall) của lớp i trong cụm j ; $F(i, j)$ là độ đo F của cụm j trong lớp i . Độ đo F càng cao, kết quả gom nhóm càng tốt.

Tiến hành so sánh với phương pháp gom nhóm văn bản dựa trên mẫu phổ biến [7] với 1.600 văn bản trên 3 bộ dữ liệu. Bộ dữ liệu 1 gồm 4 chủ đề (Đời sống, Mỹ thuật, Virus-Hacker, Thể thao) với 400 văn bản. Kết quả độ đo F với các ngưỡng tương ứng như trong bảng 10.

Bảng 10. Kết quả độ đo F của bộ dữ liệu 1.

MS F	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,1	0,09	0,085	0,08	0,07	0,05
MC	0,57	0,59	0,52	0,56	0,64	0,6	0,64	0,61	0,62	0,63	0,68
MC-W	0,7	0,76	0,78	0,72	0,82	0,8	0,74	0,82	0,83	0,84	0,83

Đối với bộ dữ liệu 1, kết quả gom nhóm đạt được khá cao. Ở bảng 10 ta thấy, với thuật toán MC, độ đo F đạt kết quả cao nhất là 0,68 (khoảng 68%) số văn bản được gom vào đúng nhóm. Với thuật toán MC-W, độ đo F đạt kết quả cao nhất là 0,84 (khoảng 84%) số văn bản được gom vào đúng nhóm.

Bộ dữ liệu 2 gồm 5 chủ đề (Tennis, Y khoa, Âm nhạc, Sân khấu điện ảnh, Công nghệ thông tin) với 500 văn bản. Kết quả chạy được với các ngưỡng tương ứng như trong bảng 11.

Bảng 11. Kết quả độ đo F của bộ dữ liệu 2.

MS F	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,1	0,095	0,09	0,085	0,08	0,07
MC	0,46	0,4	0,51	0,5	0,42	0,41	0,4	0,41	0,49	0,42	0,47
MC-W	0,48	0,47	0,51	0,5	0,48	0,48	0,49	0,49	0,49	0,48	0,5

Đối với bộ dữ liệu 2, bảng 11 cho thấy thuật toán MC và thuật toán MC-W đều có độ đo F cao nhất là 0,51 (51%), số văn bản được gom vào đúng nhóm.

Bộ dữ liệu 3 gồm 7 chủ đề (Thời trang, Bóng đá, Bất động sản, Ẩm thực, Bệnh cúm, Xe, Hình sự) với 700 văn bản. Kết quả chạy được với các ngưỡng tương ứng như trong bảng 12.

Bảng 12. Kết quả độ đo F của bộ dữ liệu 3.

MS F	0,1	0,095	0,09	0,085	0,08	0,075	0,07	0,065	0,06	0,05	0,045	0,04	0,035
MC	0,37	0,4	0,37	0,37	0,37	0,38	0,44	0,48	0,52	0,5	0,49	0,5	0,54
MC-W	0,43	0,46	0,54	0,52	0,56	0,57	0,53	0,51	0,53	0,57	0,54	0,54	0,59

Đối với bộ dữ liệu 3 ở bảng 12 cho thấy, với thuật toán MC, độ đo F đạt kết quả cao nhất là 0,54 (khoảng 54%) số văn bản được gom vào đúng nhóm. Với thuật toán MC-W, độ đo F đạt kết quả cao nhất là 0,59 (khoảng 59%) số văn bản được gom vào đúng nhóm.

Từ kết quả thử nghiệm cho thấy, thuật toán MC-W gom nhóm văn bản tốt hơn và có độ chính xác cao hơn so với thuật toán MC. Với mỗi ngưỡng khác nhau sẽ cho kết quả độ đo F khác nhau. Do đó, việc xác định ngưỡng phù hợp cho bài toán vẫn là một thách thức với bài toán tìm mẫu phổ biến nói chung, bài toán gom nhóm văn bản sử dụng mẫu phổ biến nói riêng.

Kết luận

Bài báo đề xuất một phương pháp mới để gom nhóm văn bản dựa vào mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến. Đầu tiên, chúng tôi tính TF-IDF cho mỗi từ trong văn bản nhằm tạo ra một ma trận trọng số cho tập văn bản, sau đó sử dụng thuật toán MWIT-FWUI để khai thác các mẫu hữu ích phổ biến từ ma trận trọng số. Cuối cùng, dựa vào tập các mẫu hữu ích khai thác được để tiến hành gom nhóm văn bản theo thuật toán MC. Với phương pháp này, hệ thống đã cải thiện được đáng kể độ chính xác của việc gom nhóm văn bản, cụ thể là độ đo F so với phương pháp gom nhóm dựa vào mẫu phổ biến.

Trong tương lai, các tác giả sẽ tiếp tục áp dụng thêm các đặc trưng ngôn ngữ như từ nội dung, tên riêng... vào gom nhóm văn bản. Mặt khác, chúng tôi tiếp tục thử nghiệm sử dụng phương pháp đánh trọng cho các bài toán khác như: Tìm kiếm văn bản, tóm tắt văn bản, phân loại văn bản...

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 102.05-2015.10. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đỗ Phúc, Mai Xuân Hùng, Nguyễn Thị Kim Phụng (2008), “Gom cụm đồ thị và ứng dụng vào việc rút trích nội dung chính của khối thông điệp trên diễn đàn thảo luận”, *Tạp chí Phát triển khoa học và công nghệ*, **11(5)**, tr.21-32.
- [2] Dương Thị Thùy Vân (2010), “Gom cụm tài liệu dựa trên thực thể có tên”, *Tạp chí Khoa học ứng dụng, Trường Đại học Tôn Đức Thắng*, **11**, tr.42-45.
- [3] F. Beil, M. Ester, X. Xu (2002), “Frequent term-based text clustering”, *Proceedings of the 8th ACM SIGKDD*, pp.436-442.
- [4] M. Steinbach, G. Karypis, V. Kumar (2000), “A comparison of document clustering techniques”, *KDD-2000 Workshop on Text Mining*, pp.109-110.
- [5] H. Edith, A. Rene, J. Carrasco-Ochoa, J. Martinez-Trinidad (2006), “Document clustering based on maximal frequent sequences”, *Proceedings of the FinTAL, LNAI*, **4139**, pp.257-267.
- [6] B. Fung, K. Wang, M. Ester (2003), “Hierarchical document clustering using frequent itemsets”, *Proceedings of the 3rd SIAM International Conference on Data Mining*, pp.59-70.
- [7] Y. Li, S. Chung, J. Holt (2008), “Text document clustering based on frequent word meaning sequences”, *Data & Knowledge Engineering*, **64(1)**, pp.381-404.
- [8] W. Zhang, T. Yoshida, X. Tang, Q. Wang (2010), “Text clustering using frequent itemsets”, *Knowledge-Based Systems*, **23(5)**, pp.379-388.
- [9] B. Vo, B. Le, J. Jung (2012), “A tree-based approach for mining frequent weighted utility itemsets”, *ICCCI'12, LNAI Springer*, **7653**,

Nghiên cứu cấu trúc của màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ

Trần Duy Tập*

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

Ngày nhận bài 19/3/2018; ngày chuyển phản biện 23/3/2018; ngày nhận phản biện 26/4/2018; ngày chấp nhận đăng 7/5/2018

Tóm tắt:

Acid poly(styrene sulfonic) ghép mạch poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi chiếu xạ gamma, trong đó phim ban đầu original-ETFE được chiếu xạ và ghép mạch bởi monomer styrene (Grafted-ETFE), sau đó sulfo hoá để tạo thành màng dẫn proton. Cấu trúc lamellar của ETFE-PEMs được nghiên cứu như là hàm của mức độ ghép mạch (GD) bởi phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ. Kết quả cho thấy, vật liệu styrene chủ yếu đi vào pha vô định hình của cấu trúc lamellar và làm cho bề dày vùng này tăng, kéo theo chu kỳ lamellar tăng khi $GD = 0-34\%$. Bề dày lamellar tinh thể, cấu trúc có liên quan đến độ bền cơ lý của màng, chỉ giảm nhẹ khi $GD \geq 34\%$. Ngoài ra khi $GD \geq 34\%$, các styrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa, mà chủ yếu đi vào khối cấu trúc lamellar (tập hợp các cấu trúc lamellar). Quá trình này dẫn đến chu kỳ lamellar không tăng thêm nữa, trong khi đó cấu trúc khối lamellar có sự phát triển mạnh mẽ khi $GD \geq 34\%$.

Từ khóa: chiếu xạ, lamellar, pin nhiên liệu, tán xạ tia X góc nhỏ.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Pin nhiên liệu màng dẫn proton là thiết bị điện hoá trong đó nhiên liệu hydro được chuyển trực tiếp thành năng lượng điện thông qua các phản ứng hoá học [1]. Thiết bị này đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ nhờ vào hiệu suất sinh năng lượng cao (40-60%), thân thiện với môi trường và hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp ($\sim 80-100^\circ\text{C}$) nên rất phù hợp trong sử dụng cho các thiết bị di động, cầm tay và các phương tiện vận tải [2]. Bộ phận quan trọng nhất của pin nhiên liệu là màng điện cực polymer (PEM) hay màng trao đổi proton có chức năng chính là dẫn proton (H^+) từ anode sang cathode và ngăn cản khí H_2 từ anode và O_2 từ cathode khuếch tán vào màng.

Vật liệu thương mại hiện nay dùng làm PEM là nafion có những hạn chế cố hữu như giá thành cao, quy trình chế tạo phức tạp và tính dẫn proton giảm xuống nhanh chóng khi độ ẩm (RH) trong pin thấp hoặc nhiệt độ trong pin trở nên cao hơn [2]. Tình trạng vừa nêu làm xuất hiện một nhu cầu cấp bách, là cần nghiên cứu những vật liệu mới khác nhau có thể thay thế vật liệu nafion. Trong các vật liệu mới đang nghiên cứu thì poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) nổi lên như một ứng viên đầy tiềm năng, bởi vì vật liệu này có giá cạnh tranh, có thể tổng hợp bằng phương pháp đơn giản (chiếu xạ bằng bức xạ hạt nhân) và sở hữu những tính chất phù hợp cho ứng dụng của pin nhiên liệu [3, 4].

Một số nghiên cứu trước đây cho thấy, ETFE-PEM có chứa cấu

trúc lamellar, tức là cấu trúc dạng khối tầng trong đó các pha tinh thể và vô định hình sắp xếp có tính tuần hoàn, luân phiên và có định hướng trong không gian [3-5]. Chu kỳ lamellar (L) được xác định là tổng của bề dày lamellar tinh thể (L_c) cộng với bề dày lamellar vô định hình (L_a) thông qua biểu thức:

$$L = L_c + L_a \quad (1)$$

Các thông số cấu trúc lamellar của vật liệu polymer được nghiên cứu rộng rãi bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ (Small angle X-ray scattering - SAXS) hoặc/và siêu nhỏ (Ultra small angle X-ray scattering - USAXS) [6]. Đối với vật liệu ETFE-PEM, cấu trúc lamellar cũng như các thông số đặc trưng của chúng (L , L_c , L_a) có sự thay đổi theo quy trình tổng hợp mẫu cũng như theo mức độ ghép mạch (grafting degree - GD) [3-5]. Sự thay đổi này làm thay đổi các tính chất phụ vào cấu trúc lamellar như tính dẫn proton, tính hấp thụ nước, độ bền cơ học, độ bền hóa học và độ bền nhiệt [1-3]. Mối liên hệ giữa cấu trúc lamellar với các tính chất của màng là một thông tin rất quan trọng để có định hướng kiểm soát hoặc tối ưu hóa cấu trúc làm cho pin nhiên liệu hoạt động ổn định, hiệu quả và lâu dài. Tuy nhiên sự hình thành và phát triển của cấu trúc lamellar cũng như các thông số cấu trúc đặc trưng của vật liệu ETFE-PEM theo mức độ ghép mạch vẫn chưa được giải thích một cách đầy đủ, rõ ràng và toàn diện, bởi vì các xử lý số liệu SAXS chỉ thực hiện trực tiếp mà không thông qua việc áp dụng các mô hình toán học. Do đó, trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi sẽ phân tích chi tiết các thông số cấu trúc lamellar thay đổi theo GD bằng các phương pháp xử lý phổ SAXS

*Email: tdtap@hcmus.edu.vn

Study on the structures of polymer electrolyte membrane for fuel cell applications using small and ultra-small angle X-ray scattering

Duy Tap Tran*

University of Science, VNUHCM

Received 19 March 2018; accepted 7 May 2018

Abstract:

Poly(styrene sulfonic acid)-grafted poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE-PEM) was prepared using a pre-irradiation grafting method, in which polymer substrate (ETFE) was irradiated using gamma ray, then immersed into a monomer styrene solution for graft polymerization, and then we carried out the subsequent sulfonation on the graft polymer to obtain a proton exchange membrane. Lamellar structures of ETFE-PEMs such as functions of grafting degree (GD) were investigated using small and ultra-small angle X-ray scattering. The obtained results showed that styrene was introduced into the amorphous phase of lamellar structures, resulting in the expansion of their thickness, and hence causing the increase in the lamellar period with $GD = 0-34\%$. Crystalline lamellar thickness which relates to the mechanical integrity of the membranes decreased slightly when $GD \geq 34\%$. Also, when $GD \geq 34\%$, styrene did not come into the lamellar structures, but it was introduced into the lamellar grains. This process resulted in no change in the lamellar period of lamellar structures, whereas the lamellar grains developed significantly with $GD \geq 34\%$.

Keywords: fuel cell, irradiation, lamellar, small angle X-ray scattering.

Classification number: 1.4

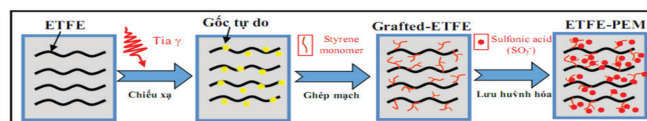
và USAXS để hiểu rõ và toàn diện hơn về cấu trúc của vật liệu ghép mạch bức xạ dùng làm màng dẫn proton sử dụng trong pin nhiên liệu.

Thực nghiệm

Vật liệu poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE) ghép mạch acid polystyrene sulfonic (ETFE-PEM) được tổng hợp bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bằng chiếu xạ tia gamma. Phim ban đầu ETFE được chiếu xạ bằng tia gamma từ nguồn đồng vị phóng xạ Co^{60} trong điều kiện có khí argon với liều hấp thụ là 15 kGy. Sau khi chiếu xạ, mẫu khảo sát được ngâm vào dung dịch styrene (trong dung môi toluene) với các nồng độ khác nhau ở nhiệt độ $60^{\circ}C$ để cho phản ứng ghép mạch và tạo thành phim ghép mạch bức xạ (Grafted-ETFE) xảy ra. Mức độ ghép mạch (GD) của Grafted-ETFE được xác định dựa trên biểu thức [3, 4]:

$$GD (\%) = \frac{W_g - W_0}{W_0} \quad (2)$$

trong đó W_0 là khối lượng ban đầu của mẫu, W_g là khối lượng mẫu sau khi ghép mạch. Mẫu Grafted-ETFE sau đó tiếp tục được ngâm trong dung dịch acid chlorosulfonic nồng độ 0,2M trong dung môi 1,2 dicloroethane ở nhiệt độ $50^{\circ}C$ trong khoảng 6 giờ để phản ứng sulfo hóa xảy ra. Sản phẩm sau cùng thu được là màng dẫn proton ETFE-PEM (hay màng điện cực polymer). Các bước tổng hợp màng dẫn proton ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn Co^{60} được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Hình minh họa các bước tổng hợp màng dẫn proton ETFE-PEM bằng phương pháp ghép mạch khơi mào bởi bức xạ gamma từ nguồn Co^{60} .

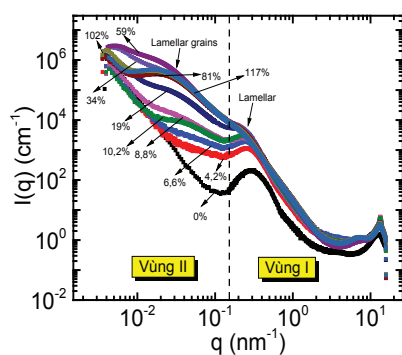
Thực nghiệm đo tán xạ tia X góc nhỏ (SAXS) và siêu nhỏ (USAXS) được lần lượt tiến hành tại Viện Khoa học Vật liệu Quốc gia Nhật Bản (NIMS) và tại Super Photon ring-8 GeV (SPring-8), Osaka, Nhật Bản. Tại NIMS, hai thiết bị phát tia X được sử dụng: thiết bị Rigaku NANO-Viewer, Tokyo, Nhật Bản phát tia X đặc trưng K_{α} của Mo ($\lambda_{\alpha} = 0,07 \text{ nm}$) và thiết bị Bruker NanoSTAR, Đức phát tia X đặc trưng K_{α} của Cr ($\lambda_{\alpha} = 0,23 \text{ nm}$). Bức xạ đặc trưng K_{α} thu được sau đó được tăng cường bằng cách sử dụng gương Gbel cho nguồn Cr và gương hai chiều cho nguồn Mo. Cường độ tán xạ 2D ban đầu được ghi nhận bằng detector 2D (Bruker, HiStar, Đức), sau đó chuyển về cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Trong thực nghiệm ghi nhận cường độ tán xạ, khoảng cách giữa mẫu và detector là 35 cm (đối với nguồn Mo) và 105,6 cm (đối với nguồn Cr). Do đó, cường độ tán xạ được ghi nhận tương ứng tại NIMS nằm trong dải giá trị $q = 0,1-10,49 \text{ nm}^{-1}$ (q là độ lớn vector tán xạ, được tính bằng $4\pi \sin\theta/\lambda$, với 2θ là góc tán xạ và λ là bước sóng của tia X tới). Tại SPring-8, thực nghiệm đo USAXS sử dụng tia X liên tục có năng lượng 18 keV phát ra do chuyển động theo quỹ đạo cong chùm tia electron. Tương tự như ở NIMS, cường độ tán xạ ban đầu thu được từ detector 2D (PLATUS-2M) được chuyển sang cường độ 1D bằng phần mềm Igor Pro. Khoảng cách giữa mẫu và detector là 42 m và cường độ tán xạ được ghi nhận trong dải giá trị vector tán xạ $q = 0,0047-0,242 \text{ nm}^{-1}$. Dữ liệu cường độ tán xạ được kết hợp từ kết quả đo vùng tán xạ góc nhỏ hơn ở SPring-8 và vùng dữ liệu tán xạ góc lớn hơn tại NIMS thành một cường độ tán xạ hoàn chỉnh với dải giá trị $q = 0,0047-10,49 \text{ nm}^{-1}$.

Kết quả và thảo luận

Hình 2 trình bày số liệu SAXS/USAXS của các màng dẫn proton ETFE-PEM với $GD = 0-117\%$. Dựa vào các đặc điểm thay đổi về độ dốc, dạng đỉnh tán xạ và cường độ tán xạ $I(q)$, SAXS/USAXS được chia thành hai vùng, trong đó vùng I với $I(q)$ có $q_1 = 0,15-15 \text{ nm}^{-1}$ và vùng II với $I(q)$ có $q_{II} = 0,0036-0,15 \text{ nm}^{-1}$. Đối với vùng I, cường độ tán xạ $I(q)$ tăng khi GD tăng từ 4,2 đến 34% và có xu hướng không thay đổi hoặc thậm chí giảm khi GD có giá trị lớn hơn 34%. Phim ban đầu original-ETFE có xuất hiện đỉnh tán xạ tại vị trí $q_1 = 0,285 \text{ nm}^{-1}$, tương ứng với độ dài tương quan $d_1 = 22,0 \text{ nm}$ tính theo định luật Bragg $d_1 = 2\pi/q_1$. Đỉnh tán xạ tại vị trí $q_1 = 0,285 \text{ nm}^{-1}$ có nguồn gốc từ cấu trúc lamellar như đã báo cáo trong một số nghiên

cứ trước đây [3-5]. Vị trí đỉnh tán xạ q_1 của phim ban đầu original ETFE bị dịch chuyển về phía có giá trị q_1 nhỏ hơn lần lượt cho các mẫu ETFE-PEM có GD = 4,2-59,0%. Cụ thể là $q_1 = 0,269; 0,258; 0,249; 0,244; 0,241$ và $0,240 \text{ nm}^{-1}$, tương ứng với $d_1 = 23,4; 24,4; 25,2; 25,8; 26,1$ và $26,2 \text{ nm}$ đối với ETFE-PEM có GD = 4,2; 6,6; 8,8; 10,2; 19 và 34%. Kết quả trên cho thấy rằng, các polystyrene đã đi vào cấu trúc lamellar và làm cho chu kỳ lamellar tăng theo GD. Khi GD $\geq 34\%$ đỉnh tán xạ q_1 không thay đổi vị trí, chứng tỏ rằng polystyrene không còn đi vào cấu trúc lamellar nữa. Theo sự tăng dần giá trị của GD, đỉnh tán xạ tại vị trí q_1 có xu hướng thoải dần và rộng ra cho thấy trật tự định hướng của các cấu trúc lamellar của ETFE-PEM sau khi tăng GD đã giảm đi so với phim ETFE ban đầu.

Như vậy, số liệu SAXS/USAXS vùng I cho thông tin chủ yếu về cấu trúc lamellar. Khi GD tăng, chu kỳ lamellar cũng tăng lên do sự mở rộng kích thước lamellar bởi sự hiện diện của các polystyrene. Theo các kết quả nghiên cứu trước đây [3-5], sự tăng chu kỳ lamellar (L) chủ yếu là do sự tăng kích thước lamellar vô định hình (L_a) do các polystyrene đi vào phim ETFE chủ yếu định xứ trong pha vô định hình của cấu trúc lamellar. Tuy nhiên các nghiên cứu này ([3-5]) vẫn chưa tính chi tiết giá trị L_a và L_c . Trật tự định hướng cấu trúc lamellar cũng chịu ảnh hưởng bởi sự mở rộng kích thước của pha lamellar vô định hình. Cấu trúc lamellar định hướng ngẫu nhiên hơn nhưng không bị phá hủy hoàn toàn khi GD tăng cao (GD $> 34\%$). Tuy nhiên, những thay đổi về cấu trúc lamellar do sự thêm vào polystyrene chỉ giới hạn tại GD = 34% bởi vì L không tăng khi GD $\geq 34\%$. Kết quả trên dẫn đến giả thuyết rằng, khi GD $\geq 34\%$ hầu hết các polystyrene đã đi vào vùng cấu trúc khác bên ngoài các cấu trúc lamellar (như sẽ đánh giá số liệu SAXS/USAXS trong vùng II).



Hình 2. Số liệu SAXS/USAXS của màng dẫn proton ETFE-PEM với GD = 0-117%.

Đối với cường độ tán xạ $I(q)$ vùng II, sự thay đổi SAXS/USAXS theo GD có thể chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất có GD = 0-10% và giai đoạn thứ hai có GD = 19-117%. Các mẫu ETFE-PEM ở giai đoạn thứ nhất có cường độ tán xạ $I(q)$ trùng nhau tại $q < 0,018 \text{ nm}^{-1}$, tức là cấu trúc của vùng có kích thước $d > 349 \text{ nm}$ không chịu ảnh hưởng bởi quá trình ghép mạch khi GD $\leq 10\%$. Tuy nhiên với $q > 0,018 \text{ nm}^{-1}$ (tức là $d < 349 \text{ nm}$), cường độ tán xạ $I(q)$ có sự tăng lên rõ rệt theo GD. Kết quả trên chứng tỏ rằng ở giai đoạn đầu của quá trình ghép mạch (GD $\leq 10\%$), các polystyrene không chỉ đi vào pha lamellar vô định hình của cấu trúc lamellar như đã thảo luận ở vùng I mà còn đi vào các vùng khác (vùng II) có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar. Khối lượng polystyrene đi vào các vùng này tăng lên

theo GD. Khi GD = 10,2% khối lượng polystyrene đi vào vùng II, làm xuất hiện một đỉnh tán xạ có nguồn gốc từ cấu trúc khối lamellar tại $q_2 = 0,043 \text{ nm}^{-1}$ (tương ứng $d_2 = 146 \text{ nm}$) [4].

Đối với giai đoạn thứ hai, $I(q)$ tăng mạnh trên toàn vùng II và kèm theo sự xuất hiện hai đỉnh tán xạ dạng bờ vai. Vị trí và sự dịch chuyển của đỉnh tán xạ trong vùng $q > 0,018 \text{ nm}^{-1}$ được quan sát rõ hơn so với đỉnh tán xạ trong vùng $q < 0,018 \text{ nm}^{-1}$. Các đỉnh tán xạ này có sự dịch chuyển về phía q nhỏ hơn ở các mẫu có GD = 19-59%, sau đó dịch chuyển về phía q lớn hơn tại GD = 81% và lại dịch chuyển về phía q thấp đối với các mẫu có GD $> 81\%$. Giá trị đỉnh q_2 thay đổi từ $0,024$ - $0,033 \text{ nm}^{-1}$ (tức là d_2 thay đổi từ 190 - 262 nm) khi GD = 19-59%. Tại giá trị GD = 81% vị trí đỉnh có giá trị $q_2 = 0,031 \text{ nm}^{-1}$ (tức là $d_2 = 202 \text{ nm}$). Cuối cùng mẫu ETFE-PEM có GD = 117% có đỉnh tán xạ xuất hiện tại giá trị $q_2 = 0,029 \text{ nm}^{-1}$ (tức là $d_2 = 217 \text{ nm}$). Các kết quả trên cho thấy rằng, polystyrene có xu hướng đi vào pha lamellar vô định hình của cấu trúc khối lamellar càng nhiều khi GD tăng dẫn đến chu kỳ d_2 cũng tăng theo. Tuy nhiên giá trị d_2 chỉ tăng cho tới mẫu ETFE-PEM có GD = 59%, sau đó đột nhiên giảm tại các mẫu có GD = 59-81%. Điều này có thể dẫn đến giả thuyết rằng, đã có sự chuyển đổi pha cấu trúc xảy ra khi lượng polystyrene đi vào màng dẫn proton ETFE-PEM đạt một giá trị đủ lớn. Khi giá trị GD $> 59\%$, các polystyrene đã đi vào lamellar vô định hình của cấu trúc khối lamellar bắt đầu khuếch tán ra ngoài, dẫn đến sự giảm giá trị d_2 [4]. Như vậy, SAXS/USAXS vùng II cung cấp thông tin cấu trúc có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar. Sự xuất hiện của các polystyrene ở các vùng có cấu trúc lớn hơn này (cấu trúc khối lamellar) làm thay đổi mạnh mẽ cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE.

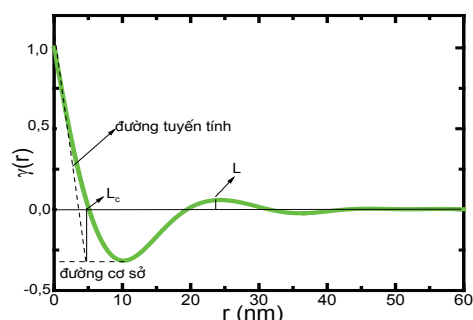
Tóm lại, quá trình ghép mạch với GD = 0-117% đã làm cho cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE có sự biến đổi phức tạp. Cấu trúc lamellar có sự mở rộng kích thước do polystyrene định xứ ở pha lamellar vô định hình của cấu trúc lamellar. Trật tự và định hướng của các cấu trúc lamellar trở nên yếu hơn khi tăng GD. Tại các vùng có kích thước lớn hơn cấu trúc lamellar (tức là cấu trúc khối lamellar), sự có mặt của polystyrene làm cho cấu trúc khối lamellar biến đổi mạnh. Cấu trúc này được hình thành khi GD $> 10\%$. Ngoài ra, một sự chuyển đổi pha cấu trúc xảy ra khi GD $> 59\%$ và tạo thành pha mới gồm tập hợp các khối lamellar với kích thước nhỏ hơn khối cấu trúc lamellar ban đầu xen kẽ vùng vô định hình mới chứa chủ yếu vật liệu ghép mạch polystyrene. Mặc dù có nhiều biến đổi trong các cấu trúc khi GD tăng, nhưng các tính thể lamellar không bị phá hủy trên toàn bộ phạm vi ghép mạch. Do đó, các mẫu ETFE-PEM với các giá trị GD cao (GD $> 59\%$) vẫn duy trì được độ bền cơ học của phim ban đầu original-ETFE mặc dù pha vô định hình có sự phát triển đáng kể. Sự tồn tại các pha vô định hình chứa polystyrene trong cấu trúc lamellar, đặc biệt là cấu trúc khối lamellar, khiến cho những vùng này có khả năng hấp thụ nước và tạo ra các kênh dẫn proton. Hay nói cách khác, sự hình thành và phát triển các cấu trúc lamellar, khối lamellar, có liên quan trực tiếp đến độ bền cơ lý, khả năng hấp thụ nước và tính dẫn proton của màng ETFE-PEM.

Mặc dù một số thông tin về cấu trúc lamellar có thể thu được khi xét đến vị trí đỉnh tán xạ và dáng điệu của cường độ tán xạ $I(q)$, các thông số cấu trúc khác như bề dày lamellar vô định hình (L_a), bề dày lamellar tinh thể (L_c) hoặc độ kết tinh cục bộ $W_c = L_c/L$ không thể

tính được trực tiếp từ $I(q)$. Tuy nhiên các thông số cấu trúc nêu trên có thể tính được từ hàm gamma 1D theo biểu thức [6]:

$$\gamma(x) = \frac{\int_0^\infty q^2 I(q) \cos(qx) dq}{\int_0^\infty q^2 I(q) dq} \quad (3)$$

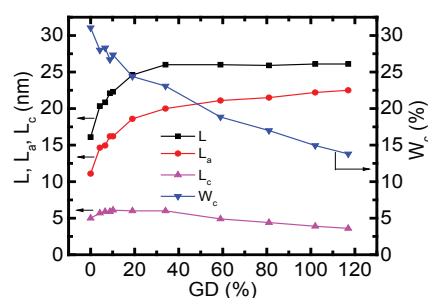
Trong biểu thức (3), $I(q)$ và q được lấy từ số liệu thực nghiệm trình bày trong hình 2. Đồ thị hàm gamma 1D của mẫu ban đầu original-ETFE được cho bởi hình 3. Từ hình 3, chúng ta dễ dàng xác định được chu kỳ lamellar (L) từ vị trí cực đại đầu tiên. Đường tuyến tính với đồ thị hàm gamma 1D kéo dài sẽ giao với đường cơ sở tại vị trí được xác định là L_c . Từ đó ta xác định được $L_a = L - L_c$. Đồ thị hàm gamma 1D cũng như các thông số cấu trúc lamellar của các mẫu ETFE-PEM có GD = 4,2-117% cũng được xác định tương tự.



Hình 3. Đồ thị hàm gamma 1D và cách xác định các thông số cấu trúc lamellar của phim ban đầu original-ETFE.

Hình 4 trình bày dữ liệu các thông số cấu trúc lamellar L , L_a , L_c , W_c tính được từ hàm gamma 1D của các mẫu ETFE-PEM với GD = 0-117%. Kết quả cho thấy rằng, chu kỳ lamellar (L) và bề dày lamellar vô định hình (L_a) có thay đổi tương tự theo GD. Cụ thể là L và L_a tăng mạnh khi GD = 0-34%, sau đó chúng chỉ thay đổi nhỏ khi GD $\geq$ 34%. Trong khi đó bề dày lamellar tinh thể (L_c) chỉ tăng nhẹ khi GD = 0-34%, sau đó L_c giảm nhẹ khi GD $\geq$ 34%. Sự thay đổi của L , L_a , L_c theo GD dẫn tới kết luận rằng, sự thay đổi của L chủ yếu do sự thay đổi của L_a gây nên. Hay nói cách khác, các polystyrene khi đi vào phim ban đầu original-ETFE chủ yếu định xứ trong pha vô định hình của cấu trúc lamellar. Kết quả của quá trình này là làm cho bề dày lamellar vô định hình tăng khi GD tăng, tức là cũng làm cho L tăng theo. Tuy nhiên cần lưu ý rằng khi GD $\geq$ 34%, L_a tăng nhẹ, L_c giảm nhẹ, trong khi đó L hầu như không thay đổi. Ngoài ra, như đã phân tích kết quả từ hình 2, các polystyrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa khi GD $\geq$ 34%. Các kết quả trên dẫn đến kết luận rằng, chỉ có một lý do duy nhất dẫn đến L_a tăng khi GD $\geq$ 34% đó là do L_c giảm và phần giảm đi của L_c biến thành pha vô định hình của cấu trúc lamellar, dẫn đến L_a tăng. Như vậy, so với các công bố trước đây [3-5], nhờ vào việc sử dụng hàm tương quan gamma 1D, nguồn gốc và sự lý giải về sự hình thành và phát triển của các thông số cấu trúc lamellar được sáng tỏ và đầy đủ hơn.

Như trình bày trong hình 4, giá trị độ kết tinh cục bộ (độ kết tinh của cấu trúc lamellar) $W_c = L_c/L$ giảm liên tục khi GD = 0-117%. Tuy nhiên từ các kết quả phân tích ở trên, chúng ta có thể truy nguyên nguồn gốc của sự giảm giá trị W_c làm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất với GD = 0-34%. Trong giai đoạn này, giá trị W_c giảm là do giá trị L tăng mạnh hơn so với L_c . Giai đoạn thứ 2 xảy ra với GD $\geq$ 34%. Sự giảm của W_c trong giai đoạn này chủ yếu do sự suy giảm của L_c như trình bày trong hình 4.



Hình 4. Các thông số cấu trúc lamellar L , L_a , L_c và W_c của các mẫu màng dẫn proton ETFE-PEM với GD = 0-117%.

Kết luận

Việc sử dụng cấu trúc của ETFE-PEM với GD = 0-117% làm màng dẫn proton cho pin nhiên liệu đã được nghiên cứu và phân tích chi tiết bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ. Kết quả cho thấy ETFE-PEM chứa cấu trúc lamellar với kích thước cỡ vài chục nm và cấu trúc khối lamellar với kích thước cỡ vài trăm nm. Sự thay đổi của chu kỳ lamellar theo GD chủ yếu do sự thay đổi của bề dày lamellar vô định hình gây ra. Hay nói cách khác, các polystyrene đã đi vào cấu trúc lamellar và chủ yếu định xứ trong lamellar vô định hình khi GD = 0-34%. Khi GD $\geq$ 34%, các polystyrene không đi vào cấu trúc lamellar nữa mà đi vào cấu trúc khối lamellar. Khi GD $>$ 59%, sự chuyển pha cấu trúc từ khối lamellar sang tập hợp khối lamellar đã xảy ra và hình thành pha vô định hình mới chỉ chứa polystyrene. Vùng pha mới này có khả năng hấp thụ nước cao và hình thành các kênh dẫn proton. Điều đáng lưu ý là bề dày lamellar tinh thể của cấu trúc lamellar chỉ giảm nhẹ khi GD $\geq$ 34% và cấu trúc này có quan hệ với tính chất cơ lý của màng.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh thông qua đề tài “Màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu”, mã số C2017-18-19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan (2005), “Solid Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications - A Review”, *J. Membr. Sci.*, **259**, pp.10-26.
- [2] M.M. Nasef (2014), “Radiation-Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Current Trends and Future Directions”, *Chem. Rev.*, **114**, pp.12278-12329.
- [3] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Katsumura, Y. Maekawa (2013), “Poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) (ETFE)-Based Graft-Type Polymer Electrolyte Membranes with Different Ion Exchange Capacities: Relative Humidity Dependence for Fuel Cell Applications”, *J. Membr. Sci.*, **447**, pp.19-25.
- [4] T.D. Tap, S. Sawada, S. Hasegawa, K. Yoshimura, Y. Oba, M. Ohnuma, Y. Katsumura, Y. Maekawa (2014), “Hierarchical Structure-Property Relationships in Graft-Type Fluorinated Polymer Electrolyte Membranes Using Small- and Ultrasmall-Angle X-ray Scattering Analysis”, *Macromolecules*, **47**, pp.2373-2383.
- [5] K. Jokela, R. Serima, M. Torkkeli, F. Sundholm, T. Kallio, G. Sundholm (2002), “Effect of the Initial Matrix Material on the Structure of Radiation - Grafted Ion - Exchange Membranes: Wide-Angle and Small-Angle X-Ray Scattering Studies”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **40**, pp.1539-1555.
- [6] J.T. Koberstein, R.S. Stein (1983), “Small-Angle X-Ray Scattering Studies of Microdomain Structure in Segmented Polyurethane Elastomers”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, pp.1439-1472.

Điều chế chất xúc tác hệ Fenton dị thể La/Fe-Bentonite ứng dụng xử lý đỏ congo trong nước

Bùi Văn Thắng*, Lê Thanh Châu

Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

Ngày nhận bài 6/4/2018; ngày chuyển phản biện 13/4/2018; ngày nhận phản biện 14/5/2018; ngày chấp nhận đăng 18/5/2018

Tóm tắt:

Vật liệu La/Fe-Bentonite được điều chế bằng phương pháp trao đổi ion đơn giản và được ứng dụng để xử lý đỏ congo trong nước. Tính chất đặc trưng của vật liệu được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như XRD, phân tích nhiệt và BET. Sự có mặt của La làm tăng cường khả năng xử lý đỏ congo của vật liệu La/Fe-Bentonite ở cả pH trung tính và cao hơn. Hiệu suất loại bỏ đỏ congo trên 99% chỉ sau 1 giờ và đã đánh giá một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý đỏ congo như pH, lượng chất xúc tác, lượng H_2O_2 , tỷ lệ mol Fe/La trong chất xúc tác.

Từ khóa: bentonite, đỏ congo, fenton, fenton dị thể, La/Fe-Bentonite.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, sự phát triển vượt bậc của khoa học và công nghệ hiện đại làm cho đời sống của con người ngày càng được nâng cao. Bên cạnh sự phát triển đó, tình trạng ô nhiễm môi trường cũng ngày càng nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nước thải của ngành công nghiệp may mặc, giày dép và thuộc da... Mỗi năm có khoảng hơn 100.000 tấn thuốc nhuộm được sản xuất trên thế giới và khoảng 10% lượng sử dụng chưa được xử lý thải trực tiếp ra môi trường [1, 2]. Hiện nay, trong một số phương pháp được áp dụng để xử lý chất màu như hấp phụ, sinh học, hóa học và vật lý thì phương pháp hóa học sử dụng quá trình oxy hóa nâng cao được xem là phương pháp đầy hứa hẹn và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [1-3]. Phản ứng Fenton đồng thể đã được nghiên cứu rộng rãi, tuy nhiên việc sử dụng hệ xúc tác Fenton đồng thể thường được tiến hành ở pH thấp, làm cho phương pháp này mang lại hiệu quả kinh tế không cao. Để khắc phục hạn chế đó, phản ứng Fenton dị thể sử dụng chất xúc tác sắt trên nền chất mang khác nhau đã được nghiên cứu và phát triển mạnh trong những năm gần đây [1, 2, 4-6].

Xúc tác Fenton dị thể được sử dụng trên nền chất mang khác nhau: các chất hữu cơ như Nafion và nhựa [7], các vật liệu vô cơ như zeolite, carbon, đất sét [2, 8-10]. Trong số các chất mang đó, bentonite được xem là tác nhân mang tốt nhất vì chúng tồn tại trong tự nhiên, hàm lượng phong phú, hiệu quả xử lý cao và thân thiện với môi trường [2, 11]. Hơn nữa, bentonite có diện tích bề mặt cao, bền hóa học, bền cơ học, nhiều tính chất cấu trúc và tính chất bề mặt đặc

biệt [12]. Tác giả M. Cheng và cs [10] cho rằng, bentonite mang sắt(III) có thể phân hủy xanh malachite và rhodamine B khi có mặt của H_2O_2 . Tác giả L. Guz và cs [13] đã sử dụng sắt biến tính bentonite dùng làm chất xúc tác Fenton hoặc photo-Fenton để phân hủy tinh thể violet.

Hiện nay, một số oxide kim loại đất hiếm bước đầu được sử dụng làm chất xúc tác dị thể. Lanthan là nguyên tố đất hiếm nhẹ, trữ lượng khá lớn, có tính chất xúc tác cao với giá thành thấp so với các nguyên tố đất hiếm khác. Lanthan(III) oxide thường được sử dụng làm chất xúc tác, đồng xúc tác, bởi vì La_2O_3 có cả tính chất acid và base Lewis trong hệ xúc tác Fenton dị thể. Khi lanthan(III) oxide được pha tạp vào sắt(III) oxide sẽ tăng cường độ bền và tăng khả năng phân hủy các hợp chất hữu cơ của Fe_2O_3 .

Trong nghiên cứu này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả về điều chế vật liệu bentonite biến tính bởi hỗn hợp polycation La/Fe (La/Fe-Bentonite) và đánh giá hoạt tính xúc tác của sản phẩm dưới sự hỗ trợ của H_2O_2 thông qua khả năng phân hủy đỏ congo trong nước.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Trong nghiên cứu này, nguồn bentonite được sử dụng là bentonite Cô Định - Thanh Hóa (Bent TH) đã được sơ chế, nghiền mịn, sàng qua rây 100 mesh. Sau khi làm sạch, bentonite đạt được một số tiêu chí sau: kích thước hạt đạt từ 100-200 μm , diện tích bề mặt riêng là 72,34 m^2/g , dung lượng trao đổi cation là 73 mđlg/100 gam bentonite khô. Thành phần hóa học (phần trăm khối lượng) chủ yếu

*Tác giả liên hệ: Email: bvthang@dthu.edu.vn

Preparation of La/Fe-Bentonite heterogenous Fenton catalysts for removing congo red in aqueous media

Van Thang Bui*, Thanh Chau Le

Faculty of Physics - Chemistry - Biology Teacher Education,
Dong Thap University

Received 6 April 2018; accepted 18 May 2018

Abstract:

La/Fe modified bentonite material was synthesised by the simple ion exchange method and was applied to treat congo red in water. The characteristic properties was determined by XRD, thermal gravity, and BET. The lanthanum in material could increase the applicability in treating congo red in neutral and little base media. About 99% congo red could be removed after 1 hour. The factors during the treatment which were studied included pH, catalyst dosage, H_2O_2 dosage, and effect of Fe and La mol ratio in the catalyst.

Keywords: bentonite, congo red, fenton, heterogenous fenton, La/Fe-Bentonite.

Classification number: 1.4

gồm: SiO_2 (58,94%); Al_2O_3 (20,25%); MgO (3,02%); K_2O (1,35%) và một số oxide khác.

Các hóa chất khác gồm $LaCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, Na_2CO_3 , đỏ congo (Trung Quốc) đều ở dạng tinh khiết, không cần chế hóa bổ sung và một số hóa chất cần thiết khác.

Phương pháp điều chế

Mẫu bentonite biến tính bằng polycation La/Fe được tổng hợp theo quy trình của H. Fida và cs [2]. Quá trình điều chế được tiến hành theo 2 giai đoạn: (i) *Điều chế tác nhân biến tính*: dung dịch polycation La/Fe được điều chế theo phương pháp đồng thủy phân bằng cách thêm từng giọt dung dịch Na_2CO_3 0,5M vào 100 ml dung dịch $LaCl_3$ 0,5M và $FeCl_3$ 0,5M với tỷ lệ mol La^{3+}/Fe^{3+} thay đổi (0:1; 1:3; 1:2; 1:1; 2:1; 1:0) dưới điều kiện khuấy mạnh ở nhiệt độ $60^\circ C$ cho đến khi tỷ lệ mol $OH^-/(Fe^{3+}+La^{3+})$ là 2,0; tỷ lệ mol $(Fe^{3+}+La^{3+})$ /bentonite là 10 mmol/gam và hỗn hợp được già hóa 3 giờ ở $60^\circ C$ thu được dung dịch polycation La/Fe; (ii) *Điều chế vật liệu La/Fe-Bent*: thêm chậm dung dịch polycation La/Fe vào huyền phù sét bentonite (1% khối

lượng) dưới điều kiện khuấy mạnh ở $60^\circ C$ trong 6 giờ. Sản phẩm được lọc, rửa vài lần bằng nước cất để loại bỏ hết ion Cl^- dư (thử bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,1M) và sấy mẫu ở $110^\circ C$ trong 10 giờ, nghiền mịn và nung ở $400^\circ C$ thu được vật liệu La/Fe-Bent.

Các phương pháp xác định đặc tính vật liệu

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của sản phẩm được ghi trên nhiễu xạ kế tia X D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ 40 kV, 300 mA, quét từ $1-50^\circ$, khoảng cách lớp được xác định qua mặt 001 của giản đồ XRD; sự mất khối lượng của vật liệu theo nhiệt độ được xác định trên thiết bị phân tích nhiệt Labsys TG/DTG SETARAM (Pháp) với tốc độ nâng nhiệt $10^\circ C/phút$ trong môi trường không khí từ 30 đến $900^\circ C$. Phổ hồng ngoại (FTIR) của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được xác định trên máy GX-PerkinElmer (Mỹ). Diện tích bề mặt BET của các mẫu được xác định từ đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen tại 77K trên thiết bị Micromeritics (Mỹ).

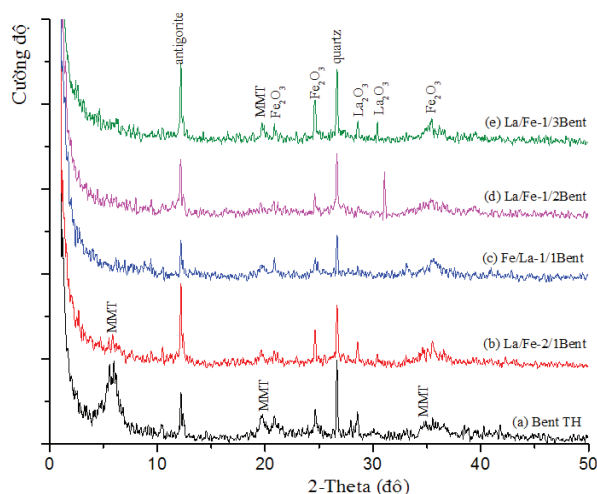
Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của La/Fe-Bent được đánh giá bởi quá trình phân hủy đỏ congo trong nước bằng cách thêm 0,1 gam vật liệu vào trong 100 ml dung dịch đỏ congo (100 mg/l). Trước khi thêm H_2O_2 , dung dịch được khuấy khoảng 10 phút để phân tán chất xúc tác. Sau khoảng thời gian xác định, lấy khoảng 5 ml dung dịch nước lọc phân tích bằng phổ UV-Vis (UV2650-Shimadzu, Nhật Bản) với bước sóng 496,5 nm [14]. Hiệu suất phân hủy của mẫu được xác định bằng cách so sánh nồng độ đỏ congo trong dung dịch trước và sau khi phản ứng.

Kết quả và thảo luận

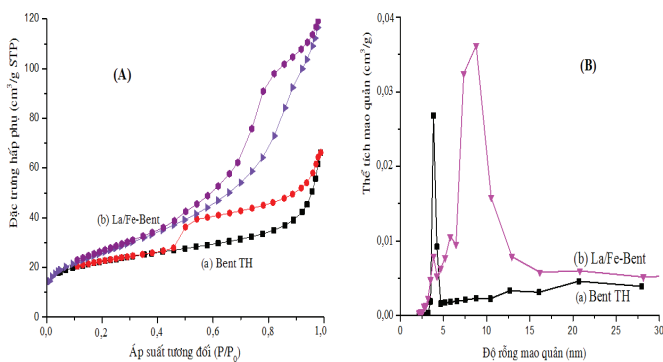
Phân tích đặc tính của bentonite trước và sau khi biến tính

Giản đồ XRD của mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính được trình bày ở hình 1. Trong mẫu Bent TH có chứa thành phần chính là montmorillonite (MMT) với pic đặc trưng ở $2\theta = 5,95^\circ$ ($d = 14,83 \text{ \AA}$); $19,68^\circ$; $35,61^\circ$. Từ giá trị d_{001} cho biết, bentonite Thanh Hóa thuộc loại bentonite kiềm thổ chứa chủ yếu là cation Mg^{2+} , Ca^{2+} ... [15]. Bên cạnh các pic đặc trưng của MMT còn có một số pic của các tạp chất như quartz, nacrite, antigorite [2, 4]. Tuy nhiên, trong mẫu La/Fe-Bent xuất hiện thêm một số pic ở $2\theta = 20,89^\circ$; $24,48^\circ$; $31,03^\circ$; $35,52^\circ$; tương tự như phổ XRD chuẩn của Fe_2O_3 (JCPDS card No. 033-0664) [2, 16] và pic phổ ở $2\theta = 28,56^\circ$; $30,58^\circ$ cho thấy tín hiệu tồn tại của La_2O_3 (JCPDS card No. 54-0213) [2, 17]. So sánh với mẫu bentonite nguyên khai chỉ ra trong hình 1 có thể nhận định rằng, quá trình biến tính bentonite bằng tác nhân polycation La/Fe đã thành công với các pic phổ XRD đặc trưng cho từng loại vật liệu.



Hình 1. Giảm đồ XRD của các mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Hình 2 trình bày được đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 và đường phân bố kích thước lỗ xốp của mẫu bentonite và bentonite biến tính. Từ hình 2 cho thấy những thay đổi về tính chất bề mặt của bentonite sau khi biến tính bằng tác nhân polycation La/Fe. Diện tích bề mặt của mẫu La/Fe-Bent tăng lên 90,03 m^2/g so với Bent TH (72,34 m^2/g). Diện tích bề mặt, thể tích lỗ xốp và kích thước lỗ xốp được chỉ ra trong bảng 1. Kết quả nghiên cứu này phù hợp với một số công bố trước đây [2, 4, 16, 18].

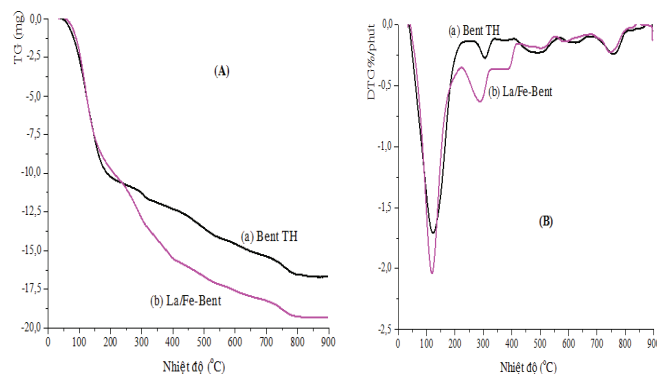


Hình 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 (A) và đường phân bố kích thước lỗ xốp (B) của mẫu bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Bảng 1. Các thông số đặc trưng cho tính chất bề mặt và cấu trúc mao quản của bentonite và bentonite biến tính.

Mẫu	S_{BET} (m^2/g)	S_{mic} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_{max}^{PB} (nm)
Bent TH	72,34	40,52	31,82	0,089	2,5
Bent TH [4]	70,26	23,64	46,63	0,139	3,9
La/Fe-Bent	90,03	-	-	0,177	3,9

Độ bền nhiệt của bentonite và bentonite biến tính được khảo sát bằng phân tích trọng lượng nhiệt. Hình 3 là giản đồ TG và DTG của mẫu bentonite và bentonite biến tính.

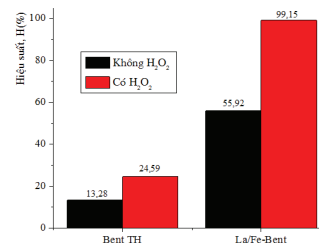


Hình 3. Giản đồ TG và DTG của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính.

Từ hình 3 nhận thấy rằng, trong khoảng nhiệt độ từ 30-200 $^{\circ}C$ là giai đoạn mất khối lượng trên đường TG do quá trình giải hấp phụ nước hấp phụ vật lý trên bề mặt ngoài và bề mặt trong của lớp sét với khối lượng giảm là 10,76% (Bent TH) và 10,41% (La/Fe-Bent). Giai đoạn mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ 200-600 $^{\circ}C$ được quy gán cho quá trình mất nước hydrat cation vô cơ hoặc mất nhóm hydroxyl trong polyoxocation kim loại nằm ở lớp giữa sét bentonite với độ giảm khối lượng là 3,55% (Bent TH) và 7,25% (La/Fe-Bent). Giai đoạn mất khối lượng trên 600 $^{\circ}C$ được quy gán cho quá trình tách nhóm -OH của lớp aluminosilicate với khối lượng mất khoảng 2,34% (Bent TH) và 1,77% (La/Fe-Bent) [4].

Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng phân hủy đồ congo

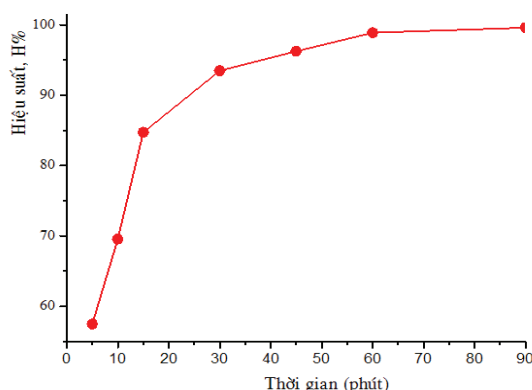
Đánh giá hiệu quả phân hủy đồ congo của vật liệu điều chế: kết quả đánh giá hiệu quả xúc tác của bentonite nguyên liệu và bentonite biến tính đối với sự phân hủy đồ congo được chỉ ra ở hình 4. Các mẫu Bent TH có hiệu suất xử lý nhỏ hơn 25% lượng đồ congo trong dung dịch khi có mặt H_2O_2 và không có H_2O_2 . Trong khi đó, mẫu La/Fe-Bent xử lý trên 99,15% lượng đồ congo trong dung dịch khi có mặt H_2O_2 . Điều này cho thấy, La/Fe-Bent là chất xúc tác Fenton dị thể có ái lực cao trong phân hủy chất màu hữu cơ [2].



Hình 4. Hiệu suất phân hủy đồ congo của bentonite và bentonite biến tính.

Ảnh hưởng của thời gian: ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đồ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent được nghiên cứu trong điều kiện: nồng độ đồ congo là 100 mg/l, lượng chất xúc tác là 1 g/l, nhiệt độ 30 $^{\circ}C$, tiến hành lấy mẫu sau

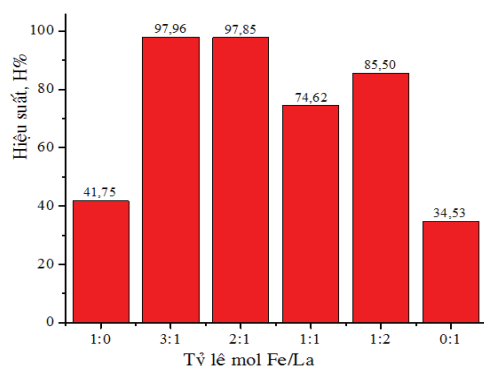
khoảng thời gian nhất định trong 90 phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến sự phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent.

Từ hình 5 cho thấy, quá trình phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent xảy ra nhanh trong thời gian 45 phút đầu, sau đó tốc độ phân hủy giảm dần và gần như đạt cân bằng khi thời gian đạt 60 phút. Do vậy thời gian 60 phút được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

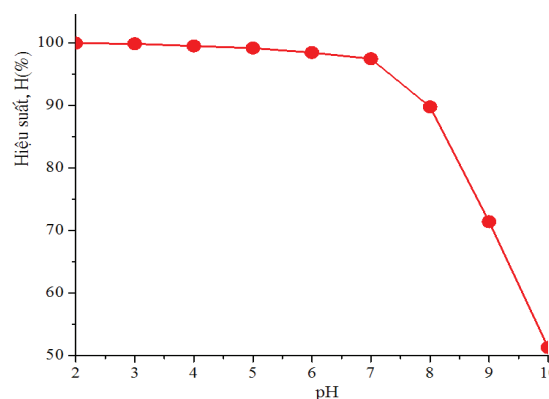
Ảnh hưởng của tỷ lệ mol La và Fe: ảnh hưởng của tỷ lệ mol Fe và La trong chất xúc tác La/Fe-Bent đến khả năng phân hủy đỏ congo được trình bày ở hình 6. Hiệu suất phân hủy đỏ congo của mẫu La/Fe-Bent với tỷ lệ mol Fe/La là 3/1 và 2/1 gần bằng nhau và đạt trên 97,8%. Do vậy, tỷ lệ mol Fe/La trong La/Fe-Bent là 3/1 được sử dụng để tối ưu hóa điều kiện điều chế chất xúc tác với tỷ lệ mol khác nhau. Ảnh hưởng xúc tác của mẫu La/Fe-Bent có thể được giải thích dựa trên tính acid - base của lanthan(III) oxide trong hệ xúc tác dị thể. Oxygen mạng lưới ở bề mặt tinh thể trong La_2O_3 là tâm base Lewis, trong khi ion kim loại lanthan là tâm acid Lewis [19]. Acid Lewis có thể xúc tác cho phản ứng oxy hóa do sự tạo thành sản phẩm cộng acid - base với chất nền hoặc với tác nhân oxy hóa [20]. Hơn nữa, La_2O_3 là một oxide bền, làm giảm năng lượng hình thành oxygen - lỗ trống. Tuy nhiên, hóa trị của chất pha tạp phải thấp hơn hoặc bằng hóa



Hình 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/La trong La/Fe-Bent đến khả năng phân hủy đỏ congo.

trị của lanthan hoặc enthalpy và năng lượng tự do Gibbs của chất pha tạp phải kém bền hơn [21]. Trong trường hợp La/Fe-Bent, Fe là đa hóa trị và enthalpy hình thành của Fe_2O_3 (-826,2 kJ/mol) thấp hơn của La_2O_3 (-1791,6 kJ/mol) [22]. Do đó, độ bền và hiệu quả xúc tác của La/Fe-Bent do đóng góp của tỷ lệ mol Fe/La trong La/Fe-Bent và ảnh hưởng của quá trình đồng kết hợp của chúng đối với sự phân hủy đỏ congo [2].

Ảnh hưởng của pH: hiệu suất xử lý đỏ congo trong nước bằng vật liệu La/Fe-Bent được chỉ ra ở hình 7 cho thấy, khả năng xử lý gần như hoàn toàn trong khoảng pH từ 2 đến 7. Xu hướng biến đổi này tương tự như hệ Fenton đồng thể, tuy nhiên, khác với quá trình Fenton đồng thể là hiệu quả vẫn đạt trên 98% khi pH = 7. Khi pH > 8, hiệu suất xử lý giảm đi đáng kể. Ở pH cao, hiệu quả của chất xúc tác giảm đáng kể là do tính không bền của H_2O_2 và khả năng oxy hóa thấp của gốc hydroxyl trong dung dịch kiềm.

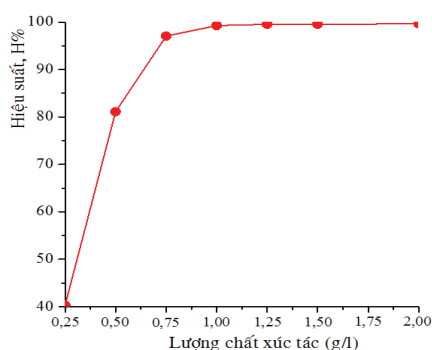


Hình 7. Hiệu suất xử lý đỏ congo trong nước của La/Fe-Bent phụ thuộc vào pH dung dịch.

Quá trình Fenton phụ thuộc chủ yếu vào pH dung dịch là do ảnh hưởng dạng tồn tại của sắt và hydro peroxide. Theo S. Parsons [23], pH tối ưu cho phản ứng Fenton đồng thể là 3,0 và khả năng xúc tác của hệ Fenton giảm khi pH cao là sự tạo thành các dạng sắt oxohydroxide và kết tủa hydroxide của sắt không hoạt động. Trong trường hợp này, các gốc hydroxyl ít được tạo thành do các loại ion sắt hoạt động không có sẵn trong dung dịch. Ngược lại, trong khoảng pH ≈ 3 , ion Fe^{3+} không dễ tái hòa tan và do đó không tham gia vào quá trình khử. Trong đó, Fe^{2+} hòa tan dễ dàng đồng kết tủa với Fe^{3+} oxohydroxide khi cả 2 ion này xuất hiện ở pH trung hòa và pH cao [9]. Phản ứng Fenton có hiệu quả cao trong môi trường acid (pH ≈ 3) giúp cho các loại Fe^{3+} tan trong dung dịch. Hơn nữa, sự tự phân hủy của H_2O_2 tăng và khả năng oxy hóa của gốc $\text{HO}^\bullet$ giảm ở pH cao [6]. Ở pH rất thấp, các dạng ion phức sắt $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tồn tại gây cản trở khả năng phản ứng với H_2O_2 so với các dạng tồn tại khác [5]. Hơn nữa, khi nồng độ ion H^+ cao thì H_2O_2 dễ hình thành ion oxonium $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ bền. Ion oxonium làm cho H_2O_2 bền hơn và làm giảm khả năng phản ứng của nó với các ion sắt trong dung dịch [2, 6].

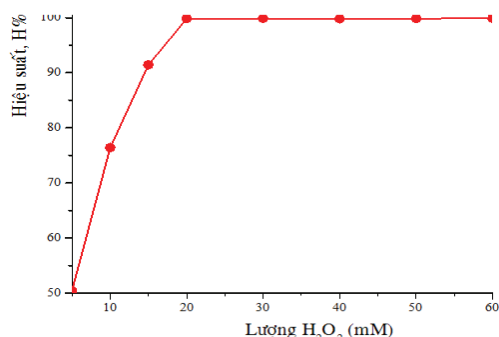


Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy đỏ congo: ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng phân hủy đỏ congo của La/Fe-Bent được chỉ ra trong hình 8. Kết quả cho thấy, hiệu suất phân hủy đỏ congo bị ảnh hưởng đáng kể khi lượng chất xúc tác thay đổi từ 0,25 đến 1,0 g/l. Khi lượng chất xúc tác tăng từ 0,25 đến 1,0 g/l thì hiệu suất xử lý tăng từ 34,19 lên 99,21%. Sự gia tăng lượng chất xúc tác dẫn đến tăng số lượng chất hấp phụ sẵn có và tâm xúc tác đối với sự phân hủy đỏ congo [2]. Tuy nhiên, hiệu suất phân hủy đỏ congo gần như không đổi khi lượng La/Fe-Bent tăng lên đến 2,0 g/l. Lý do, có thể khi gia tăng lượng La/Fe-Bentonite, nồng độ các dạng tồn tại của sắt trong dung dịch tăng lên. Sự dư thừa ion sắt trong quá trình Fenton dị thể có thể đóng vai trò là chất thải, cản trở khả năng phân hủy đỏ congo khi lượng chất lớn hơn 1 g/l.



Hình 8. Ảnh hưởng của lượng chất xúc tác đến khả năng xử lý đỏ congo.

Ảnh hưởng của lượng chất H_2O_2 đến sự phân hủy đỏ congo: hình 9 cho thấy ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến khả năng phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent. Hiệu suất loại bỏ đỏ congo của La/Fe-Bent tăng khi nồng độ H_2O_2 thay đổi từ 5 đến 30mM. Nồng độ H_2O_2 nhỏ hơn 30mM không đủ để tạo ra gốc $\text{HO}^\bullet$, do vậy làm chậm tốc độ oxy hóa và làm giảm hiệu quả xử lý. Khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 30 đến 60mM thì hiệu suất xử lý đỏ congo của La/Fe-Bent thay đổi không đáng kể và có xu hướng giảm. Khi nồng độ H_2O_2 tăng dẫn đến giảm tốc độ phân hủy tạo ra gốc $\text{HO}^\bullet$, bởi



Hình 9. Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến khả năng phân hủy đỏ congo của hệ La/Fe-Bent/ H_2O_2 .

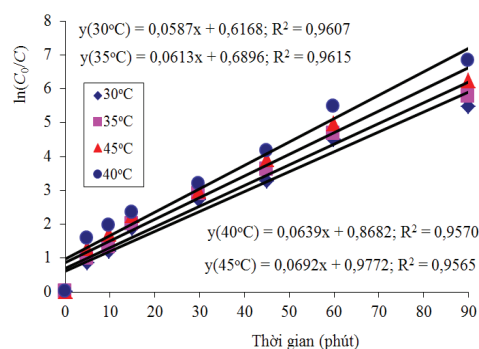
vì H_2O_2 phản ứng với gốc $\text{HO}^\bullet$. Gốc $\text{HO}^\bullet$ phản ứng với H_2O_2 hình thành gốc $\text{HO}_2^\bullet$ ít có khả năng phản ứng hơn so với gốc $\text{HO}^\bullet$ chỉ ra trong phản ứng (2) và (3). Do đó, trong các nghiên cứu tiếp theo nồng độ H_2O_2 được sử dụng là 30mM.



Ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ phản ứng: ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phân hủy đỏ congo được nghiên cứu ở các khoảng nhiệt độ khác nhau (30; 35; 40 và 45°C), kết quả chỉ ra ở hình 10. Để đánh giá khả năng ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phân hủy đỏ congo bằng vật liệu La/Fe-Bent thường sử dụng phương trình giả động học bậc 1 [2, 24]. Dạng tuyến tính của phương trình giả động học bậc 1 được biểu diễn theo biểu thức (4).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k.t \quad (4)$$

Trong đó, k là hằng số tốc độ giả động học bậc 1 (phút⁻¹), C_0 và C (mg/l) là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng tại thời gian t .

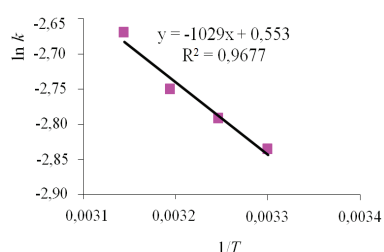


Hình 10. Dạng tuyến tính của phương trình giả động học bậc 1 của quá trình xử lý đỏ congo bằng La/Fe-Bent.

Hình 10 cho thấy, nhiệt độ tăng thì tốc độ phân hủy đỏ congo của vật liệu La/Fe-Bent tăng. Hằng số tốc độ tăng từ 0,0587 lên 0,0692 phút⁻¹ khi nhiệt độ tăng từ 30 lên 45°C. Điều này có thể được giải thích rằng, tăng nhiệt độ phản ứng Fenton làm cải thiện tốc độ phát sinh ra nhóm $\text{HO}^\bullet$ và do đó tăng cường khả năng phân hủy đỏ congo.

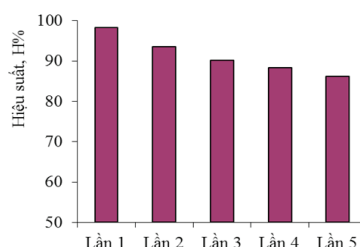
Giả thiết hằng số tốc độ trong khoảng nhiệt độ từ 30 đến 45°C tuân theo phương trình Arrhenius, $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ [24], lấy logarit cơ số e cả 2 vế ta được phương trình dạng tuyến tính, $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$ biểu thị mối quan hệ giữa $\ln k$ và

$1/T$ chỉ ra trong hình 11. Hệ số góc trong hình 11 chính là $\frac{E_a}{R}$ ứng với giá trị là -1029 đối với đỏ congo. Lấy giá trị $R = 8,314$ (J/mol.K) ta tính được giá trị E_a của sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent là 8,56 kJ/mol [2].



Hình 11. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln k$ qua $1/T$ của sự phân hủy đỏ congo bằng La/Fe-Bent.

Độ bền của La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo: kết quả đánh giá khả năng tái sử dụng chất xúc tác La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo chỉ ra trong hình 12 cho thấy, khả năng phân hủy đỏ congo 86% sau 5 lần thí nghiệm. Hiệu quả tái sử dụng này có thể được ứng dụng làm chất xúc tác trong thực tế.



Hình 12. Độ bền của vật liệu La/Fe-Bent đối với sự phân hủy đỏ congo.

Kết luận

Chất xúc tác Fenton dị thể được điều chế là La/Fe-Bentonite và đánh giá khả năng xử lý đỏ congo trong nước. Các phương pháp phân tích hóa lý như XRD, TG-DTG và BET chứng minh quá trình biến tính bentonite bằng polycation La/Fe đã thành công với các pic đặc trưng của La_2O_3 và Fe_2O_3 chỉ ra trong phổ XRD, các pic phổ dao động đặc trưng của tác nhân điều chế được chỉ ra trong phổ FTIR. Ảnh hưởng của một số thông số đến khả năng phân hủy đỏ congo của vật liệu như pH, lượng chất xúc tác, lượng H_2O_2 , tỷ lệ mol Fe/La cho thấy hiệu suất loại bỏ đỏ congo của vật liệu trên 97% khi pH = 3-7, lượng chất xúc tác là 1 g/l, lượng H_2O_2 là 30mM và tỷ lệ Fe/La là 3/1. Hiệu quả phân hủy của La/Fe-Bentonite là do sự tham gia của lanthan(III) oxide với cả tính acid và base Lewis.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idrisc, M.A. Nadeem (2014), "Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview", *RSC Advances*, **4**(70), pp.37003-37026.
- [2] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem (2017), "Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst", *Journal of Colloid and Interface Science*, **490**, pp.859-868.
- [3] W. Jiang, W. Zhu, H. Li, Y. Chao, S. Xun, Y. Chang, H. Liu, Z. Zhao (2014), "Mechanism and optimization for oxidative desulfurization of fuels catalyzed by Fenton-like catalysts in hydrophobic ionic liquid", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **382**, pp.8-14.

- [4] Lê Thị Mỹ Linh (2016), *Nghiên cứu biến tính bentonit Cố Định và ứng dụng trong xúc tác - hấp phụ*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.
- [5] X.R. Xu, X.Y. Li, X.Z. Li, H.B. Li (2009), "Degradation of melatonin by UV, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes", *Separation and Purification Technology*, **68**, pp.261-266.
- [6] A. Babuponnusami, K. Muthukumar (2014), "A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**, pp.557-572.
- [7] S. Parra, L. Henao, E. Mielczarski, J. Mielczarski, P. Albers, E. Suvorova, J. Guindet, J. Kiwi (2004), "Synthesis, Testing, and Characterization of a Novel Nafion Membrane with Superior Performance in Photoassisted Immobilized Fenton Catalysis", *Langmuir*, **20**, pp.5621-5629.
- [8] J. Chen, L. Zhu (2011), "Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of Orange II by UV-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, **185**, pp.1477-1481.
- [9] E.L. Kochany, J. Kochany (2008), "Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH", *Chemosphere*, **73**, pp.745-750.
- [10] M. Cheng, W. Song, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, J. Lin, H. Zhu (2008), "Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, **77**, pp.355-363.
- [11] H. Hassan, B.H. Hameed (2011), "Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4", *Chemical Engineering Journal*, **171**, pp.912-918.
- [12] T. Undabeytia, M.C. Galán-Jiménez, E. Gómez-Pantoja, J. Vázquez, B. Casal, F. Bergaya, E. Morillo (2013), "Fe-pillared clay mineral-based formulations of imazaquin for reduced leaching in soil", *Applied Clay Science*, **80-81**, pp.382-389.
- [13] L. Guz, G. Curutchet, R.M.T. Sánchez, R. Candal (2014), "Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2**(4), pp.2344-2351.
- [14] M.K. Toor (2010), *Enhancing adsorption capacity of Bentonite for dye removal: physiochemical modification and characterization*, Masters in Engineering Science, The University of Adelaide.
- [15] L.G. Yan, Y.Y. Xu, H.Q. Yu, X.D. Xin, Q. Wei, B. Du (2010), "Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites", *Journal of Hazardous Materials*, **179**, pp.244-250.
- [16] Y.J. Wang, F. Ji, W. Wang, C.J. Yuan, Z.H. Hu (2016), "Removal of roxarsone from aqueous solution by Fe/La-modified montmorillonite", *Desalination and Water Treatment*, **57**(43), pp.20520-20533.
- [17] L. Song, P. Du, J. Xiong, X. Fan, Y. Jiao (2012), "Preparation and luminescence properties of terbium-doped lanthanum oxide nanofibers by electrospinning", *Journal of Luminescence*, **132**, pp.171-174.
- [18] Bùi Văn Thắng (2012), *Nghiên cứu điều chế, tính chất của vật liệu bentonit biến tính và ứng dụng hấp phụ photphat trong nước*, Luận án tiến sĩ hóa học, Viện Công nghệ - Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.
- [19] H.V. Lee, J.C. Juan, Y.H. Taufiq-Yap (2015), "Preparation and application of binary acid-base $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$ catalyst for biodiesel production", *Renewable Energy*, **74**, pp.124-132.
- [20] C. Avelino, G. Hermenegildo (2002), "Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: from homogeneous to heterogeneous systems", *Chem. Rev.*, **102**, pp.3837-3892.
- [21] B. Li, H. Metiu (2010), "DFT Studies of Oxygen Vacancies on Undoped and Doped La_2O_3 Surfaces", *Journal of Physical Chemistry C*, **114**(28), pp.12234-12244.
- [22] J.H. Cheng, A. Navrotsky, X.D. Zhou, H.U. Anderson (2011), "Enthalpies of Formation of LaMO_3 Perovskites (M = Cr, Fe, Co, and Ni)", *Journal of Materials Research*, **20**, pp.191-200.
- [23] S. Parsons (2004), *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, London.
- [24] Hồ Sỹ Thắng (2011), *Nghiên cứu tổng hợp và biến tính vật liệu SBA-16 ứng dụng làm chất hấp phụ và xúc tác*, Luận án tiến sĩ hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế.

Phân lập, tuyển chọn vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate khó tan từ đất vùng rẫy lúa ở tỉnh Hải Dương

Nguyễn Thu Hương¹, Trần Thị Thúy Hà², Nguyễn Văn Giang^{1*}

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

²Trung tâm Công nghệ sinh học thủy sản, Viện Nghiên cứu nuôi trồng thủy sản I

Ngày nhận bài 9/7/2018; ngày chuyển phản biện 11/7/2018; ngày nhận phản biện 31/7/2018; ngày chấp nhận đăng 7/8/2018

Tóm tắt:

Thí nghiệm này được tiến hành với mục đích phân lập, tuyển chọn và khảo sát một số đặc tính của các chủng vi khuẩn phân giải phosphate khó tan được phân lập từ các mẫu đất vùng rẫy lúa. Kết quả, từ các mẫu đất thu thập ở các xã thuộc huyện Gia Lộc, Hải Dương, 14 chủng vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate khó tan đã được phân lập và tuyển chọn. Trong đó, chủng GL2 và HD3 biểu hiện khả năng phân giải phosphate khó tan cao nhất, có khả năng tổng hợp IAA, siderophore. Khả năng phân giải phosphate khó tan của 2 chủng này mạnh nhất khi nuôi trong môi trường NBRIP với nguồn carbon là glucose, nguồn nitơ là cao nấm men hay các muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 ở nhiệt độ 30°C, pH 5-7. Chủng vi khuẩn HD3 được định danh và ký hiệu là *Pseudomonas aeruginosa* HD3.

Từ khóa: IAA, nguồn carbon, nguồn nitơ, *Pseudomonas* sp., vi sinh vật phân giải phosphate, vùng rẫy.

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

Phospho (P) tham gia cấu trúc của axit nucleic, phospholipid, phytin và là thành phần của ADP, ATP, AMP, đóng vai trò quan trọng trong quá trình cố định, dự trữ và chuyển hóa năng lượng. P có trong thành phần của hệ thống coenzyme như NAD, NADP, FAD, FMN, đóng vai trò quan trọng trong các phản ứng oxy hóa khử của cây, đặc biệt là quá trình quang hợp và hô hấp. P thúc đẩy quá trình trao đổi nước và nâng cao khả năng chống chịu của cây trồng. Khi thiếu P, sự hình thành tế bào mới bị chậm lại, cây còi cọc, ít phân cành, bộ rễ cây phát triển kém, ảnh hưởng đến việc hấp thụ các chất dinh dưỡng, hạn chế quá trình quang hợp và hô hấp, ảnh hưởng đến quá trình đậu quả, quá trình chín của quả và hạt, giảm tính chống chịu, ảnh hưởng lớn đến năng suất cây trồng [1].

Đất trồng trọt ở nước ta hình thành trong vùng nhiệt đới ẩm có mức độ phong hóa mạnh nên hầu hết đất nghèo đến rất nghèo P. P dễ tiêu ở đất đồi đỏ vàng là 2-4 mg/100 g đất; đất đỏ bazan, đất xám là 3-5 mg; đất phèn 2-8 mg; đất lúa nước 5-10 mg; đất bạc màu 3-5 mg; đất cát biển 1-5 mg/100 g đất. Đất phù sa sông Hồng có lượng P dễ tiêu khá hơn. Trong môi trường đất chua (pH<4,5), nghèo Ca^{2+} , Mg^{2+} , hàm lượng Al^{3+} và Fe^{3+} tự do rất cao nên dạng P hòa tan trong nước hầu như rất ít, P trong đất tồn tại chủ yếu ở

dạng photphat sắt, photphat nhôm kết tủa đến 80% [2]. Chi khoảng 25% lượng P bón vào đất được cây trồng sử dụng, phần còn lại thường bị cố định bởi các ion nhôm, sắt thành dạng không dễ cho cây trồng sử dụng [3]. Nhiều loài vi sinh vật cư trú tại vùng rẫy cây trồng có khả năng chuyển hóa các hợp chất phosphate vô cơ khó tan thành dạng phosphate dễ được hấp thụ bởi rễ cây [4] bằng cách tiết ra các acid hữu cơ, enzyme phosphatase [5]. Nghiên cứu này được tiến hành với mục đích phân lập, tuyển chọn chủng vi sinh vật có khả năng phân giải phosphate khó tan từ đất vùng rẫy lúa.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Các mẫu đất vùng rẫy lúa được thu tại các xã Gia Khánh, Gia Tân, Gia Lương, Hoàng Diệu, huyện Gia Lộc, tỉnh Hải Dương. Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 11/2017-7/2018 tại Phòng thí nghiệm công nghệ vi sinh, Khoa Công nghệ sinh học, Học viện Nông nghiệp Việt Nam.

Phương pháp nghiên cứu

Phân lập chủng vi sinh vật phân giải phosphate: các mẫu đất được sấy khô, nghiền nhỏ. Lấy 1 g đất pha với nước cất vô trùng đến nồng độ pha loãng 10^{-5} - 10^{-6} . Hút 0,5 ml dung dịch đất đã pha loãng ở nồng độ trên cấy trải trên

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

Isolation, identification and characterisation of phosphate solubilising bacteria from rice rhizosphere

Thu Huong Nguyen¹, Thi Thuy Ha Tran²,
Van Giang Nguyen^{1*}

¹Vietnam National University of Agriculture

²Research Institute for Aquaculture No 1

Received 9 July 2018; accepted 7 August 2018

Abstract:

This study was carried out with the aim to isolate and characterise the phosphate solubilising bacteria from rice rhizosphere soil samples in Gia Loc district, Hai Duong province. From soil samples collected from the area, 14 bacterial strains with phosphate solubilising activity were isolated. Two strains of them GL2 and HD3 exhibited the maximum activity and could produce phytohormone IAA and siderophore. The strains GL2 and HD3 exhibited highest phosphate solubilising activity when they were cultured in a NBRIP medium with glucose as carbon sources and yeast extract or salts $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 as nitrogen sources at 30°C, pH 5-7. The bacterial strain HD3 had identified and named *Pseudomonas aeruginosa* HD3.

Keywords: carbon source, IAA, nitrogen source, phosphate solubilising bacteria (PSB), *Pseudomonas* sp., rhizosphere.

Classification number: 1.6

đĩa petri chứa môi trường NBRIP theo mô tả của Chung và cs (2005) [6]. Các đĩa petri này được đặt trong tủ nuôi cấy ở 30°C, quan sát sự hình thành khuẩn lạc. Chủng vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate sẽ tạo vòng sáng xung quanh khuẩn lạc. Môi trường NBRIP (g/l): glucose 10, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 5, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,25, KCl 0,2, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,1 và pH 7,0.

Hoạt độ phân giải phosphate: các chủng vi sinh vật được nuôi trong môi trường NBRIP lỏng ở 30°C, 4 ngày, tốc độ lắc 200 vòng/phút. Dịch nuôi được ly tâm 10.000 vòng/phút trong 10 phút, ở 4°C, thu dịch nổi để kiểm tra hàm lượng PO_4^{3-} được giải phóng vào môi trường bằng phương pháp Xanh molipdate [7].

Xác định khả năng sinh IAA: các chủng vi khuẩn tuyển chọn được nuôi trong môi trường LB lỏng được bổ sung

100 mg/l L-tryptophan, lắc ở 200 vòng/phút trong bóng tối. Dịch nuôi vi khuẩn được ly tâm 10.000 vòng/phút, ở 4°C trong 15 phút. Thu dịch nổi để kiểm tra khả năng sinh tổng hợp IAA bằng thuốc thử Salkowskitheo theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN10784:2015 [8].

Khả năng tổng hợp siderophore: các chủng vi khuẩn tuyển chọn được nuôi trên môi trường thạch CAS. Nếu chủng vi khuẩn tổng hợp siderophore, môi trường thạch xung quanh khuẩn lạc sẽ có màu vàng chanh hay vàng đậm. Môi trường CAS gồm chrome azurol S (CAS) 60,5 mg, hexadecyltrimethyl amoni bromua (HDTMA) 72,9 mg, Piperazin-1,4-bis (acid 2-ethanesulfonic) (PIPETS) 30,24 g, 1mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong 10mM HCl 10 ml, agar (0,9% w/v).

Ảnh hưởng của nguồn carbon: chủng vi khuẩn tuyển chọn được nuôi trong môi trường NBRIP lỏng với các nguồn carbon là glucose, fructose, xylose, maltose, manitose, lactose, saccarose, dextrin ở 30°C, 4 ngày, tốc độ lắc 200 vòng/phút. Dịch nuôi được ly tâm 10.000 vòng/phút trong 10 phút, ở 4°C, thu dịch nổi để kiểm tra hàm lượng PO_4^{3-} được giải phóng vào môi trường bằng phương pháp Xanh molipdate [7].

Ảnh hưởng của nguồn nitơ: chủng vi khuẩn tuyển chọn được nuôi trong môi trường NBRIP lỏng với các nguồn nitơ là $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl , pepton, cao nấm men, casein ở 30°C, 4 ngày, tốc độ lắc 200 vòng/phút. Dịch nuôi được ly tâm 10.000 vòng/phút trong 10 phút, ở 4°C, thu dịch nổi để kiểm tra hàm lượng PO_4^{3-} được giải phóng vào môi trường bằng phương pháp Xanh molipdate [7].

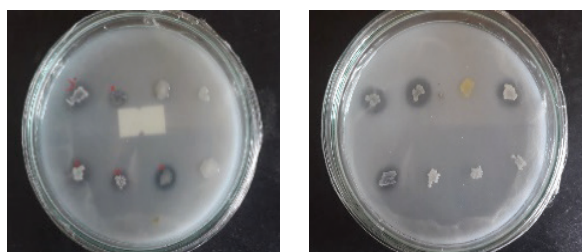
Khảo sát ảnh hưởng của pH và nhiệt độ môi trường: các chủng vi khuẩn tuyển chọn được nuôi lỏng lắc trong môi trường NBRIP lỏng, tốc độ 200 vòng/phút, tại các giá trị pH (4, 5, 6, 7, 8, 9) và nhiệt độ 25, 30, 37 và 40°C. Sau 4 ngày, dịch nuôi vi khuẩn được ly tâm 10.000 vòng/phút, trong 10 phút, ở 4°C. Hàm lượng PO_4^{3-} giải phóng vào môi trường được xác định theo phương pháp Xanh molybdate [7].

Định danh chủng HD3: chủng vi khuẩn HD3 được định danh theo phương pháp giải trình tự nucleotide 16S rRNA tại Công ty TNHH Phù Sa và so sánh với các trình tự nucleotide trên Genbank NCBI bằng phần mềm BLAST (www.ncbi.nlm.nih.gov/).

Kết quả và thảo luận

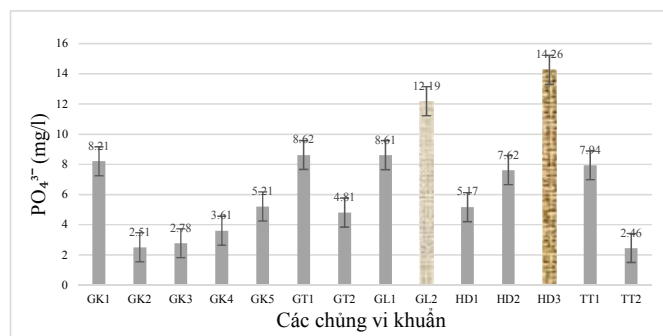
Phân lập chủng vi khuẩn phân giải phosphate

Từ các mẫu đất thu được tại các xã thuộc huyện Gia Lộc, Hải Dương, tiến hành pha loãng mẫu đất và cấy trải trên môi trường NBRIP. Sau 5 ngày, dựa trên vòng phân giải phosphate xuất hiện xung quanh khuẩn lạc, 14 chủng vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate khó tan đã được phân lập và cấy chuyển để làm thuần (hình 1).



Hình 1. Kết quả phân lập chủng vi sinh vật phân giải phosphate trên môi trường NBRIP.

Các chủng này được nuôi trong môi trường NBRIP lỏng để khảo sát hoạt độ phân giải phosphate khó tan. Sau 3 ngày, dịch nuôi vi khuẩn được ly tâm, thu phần dịch nổi để kiểm tra lượng PO_4^{3-} được giải phóng vào môi trường theo phương pháp được Ames (1966) mô tả [7]. Kết quả (hình 2) cho thấy, tất cả 14 chủng này đều có khả năng phân giải phosphate khó tan.



Hình 2. Hoạt độ phân giải phosphate của các chủng phân lập được.

Lượng phosphate được phân giải từ các chủng này dao động từ 2,46 đến 14,26 mg/l. Hai chủng biểu hiện khả năng phân giải phosphate khó tan mạnh nhất là HD3 và GL2 với hàm lượng tương ứng là 14,26 và 12,19 mg/l. Các chủng vi khuẩn vùng rễ thường có khả năng phân hủy nhiều loại cơ chất, trong đó có phosphate để cung cấp dinh dưỡng cho cây trồng. Baliah và cs (2016) [3] đã tuyển chọn được *Bacillus megaterium*, *P. putida* và *P. fluorescence* với hoạt độ phân giải phosphate cao. Islam và cs (2007) [9] đã thu nhận được một số chủng vi khuẩn từ vùng rễ lúa (*Oryza sativa* L. cv. BR29) có khả năng phân giải phosphate cao như *Acinetobacter* sp. BR-12, *Klebsiella* sp. BR-15, *Acinetobacter* sp. BR-25, *Enterobacter* sp. BR-26, *Microbacterium* sp. BRS-1 và *Pseudomonas* sp. BRS-2. Trong đất, P thường bị cố định bởi các ion nhôm, sắt dưới dạng phosphate nhôm và phosphate sắt, vì vậy sau khi đánh giá khả năng phân hủy phosphate canxi, 5 chủng có hoạt độ mạnh nhất được kiểm tra khả năng phân giải phosphate nhôm và sắt. Kết quả cả 5 chủng này đều không có khả năng hòa tan AlPO_4 hay FePO_4 khi các hợp chất này được sử dụng như nguồn P trong môi trường nuôi cấy. Islam và cs (2007) cũng thu được kết quả tương tự khi đánh giá khả năng phân

giải phosphate của các vi khuẩn phân lập được từ vùng rễ lúa [9]. Dựa trên hoạt độ phân giải phosphate canxi trong môi trường nuôi, chủng GL2 và HD3 được chọn để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

Khảo sát khả năng sinh IAA và siderophore

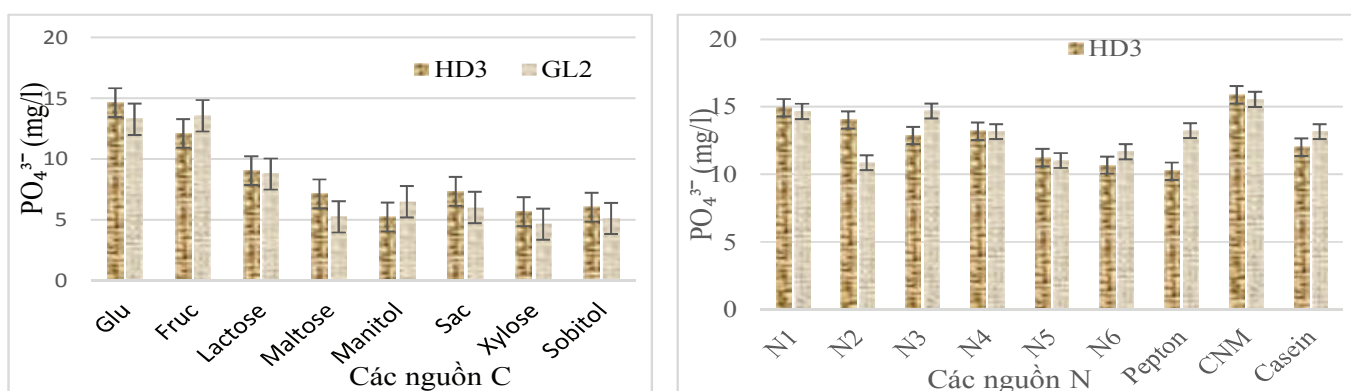
Các chủng vi sinh vật vùng rễ thường được xem như là các vi sinh vật kích thích sinh trưởng cây trồng, vì chúng không chỉ tiết ra các enzyme ngoại bào để phân hủy các cơ chất trong đất xung quanh rễ cây thành các chất dễ được cây hấp thụ, mà còn tổng hợp các chất kích thích sinh trưởng cây trồng, hợp chất vận chuyển sắt [10]. Hai chủng vi khuẩn GL2 và HD3 đã được khảo sát khả năng sinh tổng hợp IAA và siderophore. Kết quả cho thấy, hai chủng này trong điều kiện nuôi cấy *in vitro* đã tổng hợp IAA với hàm lượng 9,86 và 8,92 $\mu\text{g/ml}$ tương ứng với chủng HD3 và GL2. Cả hai chủng khi nuôi cấy trên môi trường CAS đều làm môi trường chuyển sang màu vàng chanh, chứng tỏ chúng đã tổng hợp được siderophore - một hợp chất quan trọng giúp vi sinh vật vùng rễ thu nhận sắt từ môi trường xung quanh. Một số nghiên cứu khác cũng đã khẳng định vi sinh vật phân giải phosphate được phân lập từ vùng rễ các loại cây lương thực đều có khả năng tổng hợp IAA ở các nồng độ khác nhau [11, 12].

Ảnh hưởng của nguồn carbon và nitơ

Hai chủng vi khuẩn GL2 và HD3 được đánh giá khả năng hòa tan phosphate sau 4 ngày nuôi trong môi trường NBRIP lỏng với các nguồn nitơ và carbon khác nhau. Kết quả (hình 3) cho thấy, chúng đều sử dụng được các nguồn carbon trong môi trường nuôi cấy và biểu hiện khả năng phân giải phosphate.

Hàm lượng PO_4^{3-} (mg/l) được giải phóng bởi chủng HD3 dao động trong khoảng 5,22 đến 14,26 mg/l, chủng GL2 trong khoảng 4,64 đến 13,56 mg/l. Nguồn carbon thích hợp với chủng HD3 là glucose, với chủng GL2 là fructose. Khi đánh giá ảnh hưởng của các nguồn carbon tới khả năng phân giải phosphate của các chủng vi khuẩn phân lập từ đất, Mujahid và cs (2015) [13] nhận thấy, glucose và fructose là nguồn carbon thích hợp nhất với các chủng này. Mardad và cs (2014) [14] đã báo cáo, các chủng vi khuẩn nghiên cứu đều có khả năng phân giải phosphate mạnh khi được nuôi trong môi trường có glucose. Baliah và cs (2016) lại kết luận rằng, các chủng vi khuẩn phân giải phosphate ưa thích sử dụng maltose và lactose, trong khi saccarose là nguồn carbon không thích hợp [3].

Khi được nuôi 4 ngày trong môi trường NBRIP có bổ sung các nguồn nitơ khác nhau, khả năng phân giải phosphate của hai chủng GL2 và HD3 có sự biến động tùy theo nguồn nitơ được sử dụng. Hàm lượng phosphate được giải phóng bởi chủng HD3 dao động trong khoảng 10,23 đến 15,9 mg/l, của chủng GL2 trong khoảng 10,86 đến 15,6 mg/l. Nguồn nitơ hữu cơ thích hợp với chủng HD3 và GL2



Hình 3. Ảnh hưởng của nguồn carbon và nitơ đến khả năng phân giải phosphate của hai chủng GL2 và HD3 (Glu: Glucose; Fruc: fructose; Sac: saccarose; N1: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; N2: NH_4Cl ; N3: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; N4: NH_4NO_3 ; N5: NaNO_3 ; N6: KNO_3 ; CNM: cao nấm men).

là cao nấm men, nguồn nitơ vô cơ là $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 . Các chủng vi khuẩn phân giải phosphate trong nghiên cứu của Baliah và cs (2016) lại ưa thích NH_4Cl , NH_4NO_3 , KNO_3 [3]. Ngược lại, theo báo cáo của Mujahid và cs (2015), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 là nguồn nitơ được các chủng phân giải phosphate ưa sử dụng [13]. Một số nghiên cứu công bố rằng nguồn nitơ dạng ammonia tốt hơn dạng nitrate [15].

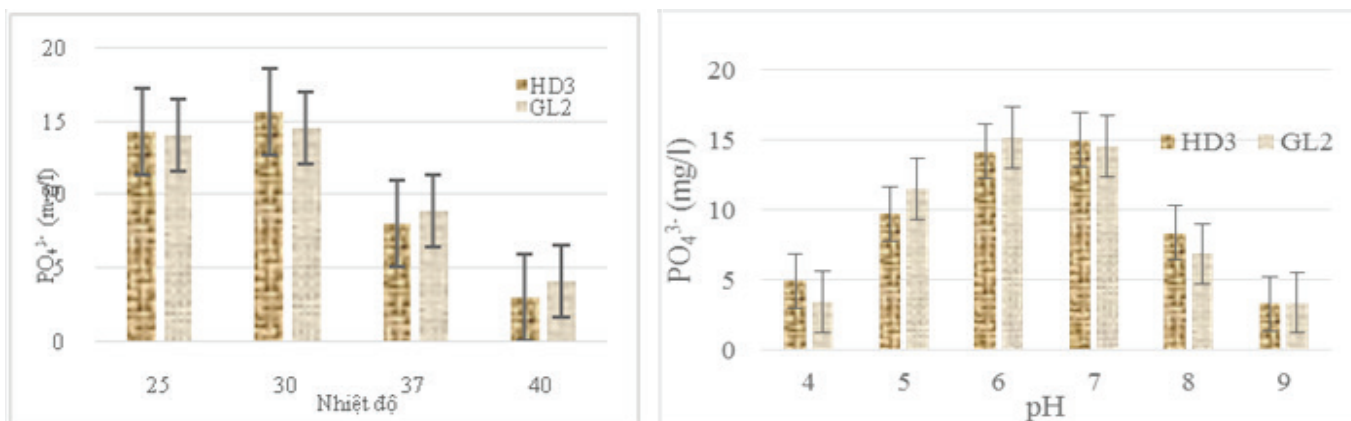
Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và pH môi trường

Nhiệt độ và pH môi trường là các thông số vật lý ảnh hưởng mạnh tới sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật, tới các hoạt động trao đổi chất, các phản ứng được xúc tác bởi các enzyme, vì nhiệt độ quá thấp hay quá cao có thể làm chậm quá trình tổng hợp enzyme hoặc làm enzyme bị biến tính. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH và nhiệt độ môi trường nuôi tới khả năng phân giải phosphate của hai chủng GL2 và HD3 được trình bày ở hình 4.

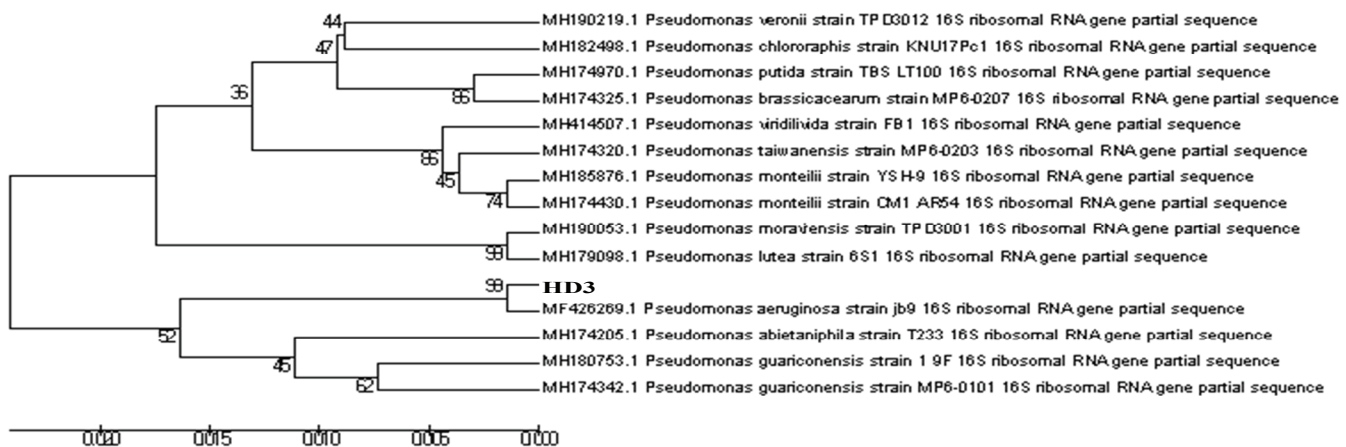
Khả năng phân giải phosphate của hai chủng vi khuẩn GL2 và HD3 tăng khi nhiệt độ thấp hơn 30°C. Khi tăng nhiệt độ cao hơn 30°C, khả năng phân giải phosphate giảm, chứng tỏ enzyme phân giải phosphate hoặc khả năng tổng hợp các acid hữu cơ của chủng vi khuẩn nghiên cứu giảm.

Mujahid và cs (2015) thông báo, các chủng vi khuẩn biểu hiện khả năng hòa tan phosphate mạnh ở 30°C, tăng nhiệt độ dẫn đến giảm khả năng phân giải phosphate [13]. Nhiệt độ tối ưu để các chủng vi khuẩn biểu hiện khả năng hòa tan phosphate được các nhà nghiên cứu công bố rất khác nhau. Theo Shahab và Ahmed (2009) [16], 25°C là nhiệt độ tối ưu cho các chủng vi khuẩn hòa tan phosphate, trong khi Kang và cs (2002) cho rằng nhiệt độ tối ưu là 28°C [17], Mardad và cs (2014) kết luận nhiệt độ thích hợp với chủng *Enterobacter hormaechei* là 37°C [14].

pH cũng là thông số ảnh hưởng mạnh tới sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật, thông qua tác động tới vận chuyển một số sản phẩm qua màng tế bào, mỗi chủng vi sinh vật sẽ phát triển tốt trong dải pH thích hợp. Trong thí nghiệm này, hai chủng GL2 và HD3 biểu hiện khả năng phân giải phosphate mạnh tại pH 5-7. Tại các giá trị pH khác, khả năng phân giải phosphate của hai chủng này không cao (hình 4). Kết quả thu được tương tự với kết quả đã được Mardad và cs (2014) công bố [14]. Mujahid và cs (2015) kết luận pH 5-7 rất thích hợp với các chủng vi khuẩn có khả năng hòa tan phosphate, khả năng này giảm khi pH thấp hơn 5 hoặc cao hơn 8 [13]. Các vi sinh vật như *B. subtilis*, *B. megaterium* và *P. aeruginosa* tổng hợp lượng lớn enzym phosphatase



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường và pH tới khả năng phân giải phosphate của chủng GL2 và HD3.



Hình 5. Kết quả định danh, phân loại chủng vi khuẩn HD3 dựa trên so sánh trình tự nucleotide 16S rRNA.

trong môi trường nuôi cấy để khoáng hóa phosphate hữu cơ. Phosphatase có nguồn gốc vi sinh vật đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân giải phosphate. Enzyme này được phân loại thành enzyme phosphatase kiềm và acid. Phosphatase acid thúc đẩy quá trình phân giải các cơ chất phosphate tổng hợp như p-nitrophenyl phosphate [3].

Định danh chủng vi khuẩn HD3

Kết quả so sánh trình tự nucleotide 16S rRNA của chủng HD3 với các trình tự nucleotide 16S rRNA trên Ngân hàng gen NCBI bằng chương trình BLAST và dựng cây phân loại được trình bày ở hình 5.

Chủng HD3 có quan hệ rất gần với chủng *P. aeruginosa* jb9, do đó chủng HD3 được ký hiệu là *P. aeruginosa* HD3.

Kết luận

Từ các mẫu đất thu thập ở các xã thuộc huyện Gia Lộc, Hải Dương, 14 chủng vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate khó tan đã được phân lập và tuyển chọn. Trong đó, hai chủng GL2 và HD3 biểu hiện hoạt tính phân giải phosphate cao nhất, có khả năng sinh tổng hợp IAA, siderophore, chúng đều sinh trưởng và biểu hiện hoạt tính phân giải phosphate mạnh nhất khi được nuôi trong môi trường NBRIP với nguồn carbon là glucose và fructose, nguồn nitơ là cao nấm men hoặc các muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 tại 30°C , pH 5-7. Chủng vi khuẩn HD3 được định danh và ký hiệu là *P. aeruginosa* HD3.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Alam, et al. (2002), "In vitro solubilization of inorganic phosphate by phosphate solubilizing microorganisms (PSM) from maize rhizosphere", *Int. J. Agri. Biol.*, **4**(4), pp.454-458.
 [2] <http://tnnn.hoingonddan.org.vn/sitespages/news/1093/46470/hieu-luc-su-dung-cac-loai-phan-lan-rat-thap-vi-sao>.
 [3] T. Baliah, et al. (2016), "Isolation, identification and characterization of phosphate solubilizing bacteria from different crop soils of Srivilliputtur Taluk, Virudhunagar District, Tamil Nadu", *Tropical Ecology*, **57**(3), pp.465-474.

[4] A. Dave, H.H. Patel (2003), "Impact of different carbon and nitrogen sources on phosphate solubilization by *Pseudomonas fluorescens*", *Indian Journal of Microbiology*, **43**, pp.33-36.

[5] H. Fankem, et al. (2006), "Occurrence and functioning of phosphate solubilizing microorganisms from oil palm tree (*Elaeis guineensis*) rhizosphere in Cameroon", *African Journal of Biotechnology*, **5**, pp.2450-2460.

[6] H. Chung, et al. (2005), "Isolation and characterization of phosphate solubilizing bacteria from the rhizosphere of crop plants of Korea", *Soil Biol. Biochem.*, **37**(10), pp.1970-1974.

[7] B.N. Ames (1966), "Assay of inorganic phosphate, total phosphate and phosphate", *Methods in Enzymology*, **8**, pp.115-118.

[8] TCVN10784:2015 (2015), *Vi sinh vật - Xác định khả năng sinh tổng hợp axit 3-indol acetic (IAA)*.

[9] T.M. Islam, et al. (2007), "Isolation and identification of potential Phosphate Solubilizing Bacteria from the Rhizoplane of *Oryza sativa* L. cv. BR29 of Bangladesh", *Z. Naturforsch. C.*, **62**(1-2), pp.103-110.

[10] P. Vejan, et al. (2016), "Role of plant growth promoting rhizobacteria in agricultural sustainability - a review", *Molecule*, **21**, doi: 10.3390/molecules21050573.

[11] J.M. Mulissa, et al. (2015), "Characterization of phosphate solubilizing rhizobacteria isolated from lentil growing areas of Ethiopia", *African Journal of Microbiology Research*, **9**(25), pp.1637-1648.

[12] S. Shahab, N. Ahmed, N.S. Khan (2009), "Indole acetic acid production and enhanced plant growth promotion by indigenous PSBs", *Afr. J. Agric. Res.*, **4**, pp.1312-1316.

[13] T.Y. Mujahid, et al. (2015), "Effects of different physical and chemical parameters on phosphate solubilization activity of plant growth promoting bacteria isolated from indigenous soil", *Journal of Pharmacy and Nutrition Sciences*, **5**, pp.64-70.

[14] I. Mardad, et al. (2014), "Effect of carbon, nitrogen sources and abiotic stress on phosphate solubilization by bacterial strains isolated from a moroccan rock phosphate deposit", *J. Adv. Chem. Eng.*, **4**(1), doi: 10.4172/2090-4568.1000102.

[15] P. Illmer, F. Schinner (1995), "Solubilization of inorganic calcium phosphates-solubilization mechanisms", *Soil Biol. Biochem.*, **27**, pp.257-263.

[16] S. Shahab, N. Ahmed (2009), "Effect of various parameters on the efficiency of zincphosphate solubilization by indigenous bacterial isolates", *Afr. J. Biotechnol.*, **7**, pp.1543-1549.

[17] S.C. Kang, et al. (2002), "Solubilization of insoluble inorganic phosphates by a soil-inhabiting fungus *Fomitopsis* sp. PS 102", *Curr. Sci.*, **82**, pp.439-442.

Hiện trạng quần thể Khỉ mặt đỏ (*Macaca arctoides*), Khỉ vàng (*Macaca mulatta*) và Khỉ mốc (*Macaca asamensis*) ở Khu bảo tồn thiên nhiên Xuân Liên, Thanh Hóa

Nguyễn Xuân Nghĩa^{1*}, Nguyễn Xuân Đặng¹, Nguyễn Vĩnh Thanh², Nguyễn Đình Hải³

¹*Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam*

²*Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

³*Ban Quản lý Khu bảo tồn thiên nhiên Xuân Liên, Thanh Hóa*

Ngày nhận bài 1/2/2018; ngày chuyển phản biện 7/2/2018; ngày nhận phản biện 12/3/2018; ngày chấp nhận đăng 29/3/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu này được thực hiện tại vùng lõi Khu bảo tồn thiên nhiên (KBTTN) Xuân Liên, tỉnh Thanh Hóa trong 2 năm (2015-2016). Kết quả nghiên cứu đã ghi nhận được sự hiện diện của ba loài Khỉ mặt đỏ, Khỉ vàng và Khỉ mốc trong KBTTN này. Khỉ mặt đỏ có vùng phân bố rộng nhất, bao gồm 13 trong tổng số 30 tiểu khu và 7 trong tổng số 8 sinh cảnh rừng của KBTTN Xuân Liên. Các sinh cảnh có Khỉ mặt đỏ phân bố gồm Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1), Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2), Rừng thường xanh nhiệt đới (SC3), Rừng thường xanh nhiệt đới sau khai thác (SC4), Rừng thường xanh nhiệt đới đang phục hồi (SC5), Rừng hỗn giao gỗ - giang, nửa (SC6) và Rừng giang, nửa thuần loại (SC7). Khỉ vàng cũng có vùng phân bố rộng trong KBTTN Xuân Liên, gồm 11 tiểu khu và 6 sinh cảnh rừng (SC1-SC6). Ngược lại, Khỉ mốc có vùng phân bố rất hẹp, gồm 8 tiểu khu với 3 sinh cảnh rừng (SC1-SC3). Chất lượng rừng và sự tác động của con người có ảnh hưởng đáng kể đến phạm vi sinh sống của các loài khỉ nghiên cứu. Tần suất bắt gặp các đàn khỉ trong KBT của Khỉ mặt đỏ là 0,0833 đàn/km, Khỉ vàng là 0,0625 đàn/km và Khỉ mốc là 0,03125 đàn/km, chứng tỏ số lượng của các loài Khỉ mặt đỏ, Khỉ vàng và đặc biệt là Khỉ mốc hiện còn trong KBTTN Xuân Liên là thấp. Nghiên cứu cũng xác định được 3 sinh cảnh có tầm quan trọng nhất đối với bảo tồn 3 loài khỉ nghiên cứu ở KBTTN Xuân Liên là: Rừng thường xanh trên núi đá vôi, Rừng thường xanh á nhiệt đới và Rừng thường xanh nhiệt đới. Cùng với đó, các khu vực quan trọng nhất cho bảo tồn 3 loài khỉ nghiên cứu gồm các tiểu khu: 484, 485, 489, 495, 497, 499, 500, 512, 516 là nơi tập trung 3 sinh cảnh nêu trên.

Từ khóa: *Arctoides*, *Assamensis*, Khu bảo tồn thiên nhiên Xuân Liên, linh trưởng, *Macaca*, *Mullata*, Primates.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Khu hệ thú linh trưởng (Primates) ở Việt Nam rất đa dạng với 24 loài và 2 phân loài, trong đó có 5 loài thuộc giống *Macaca* [1]. Tất cả các loài linh trưởng ở Việt Nam đều đang bị đe dọa tuyệt chủng trong nước và trên thế giới [2-4]. Tuy nhiên, các nghiên cứu phục vụ bảo tồn đối với các loài thuộc giống *Macaca* còn ít được chú ý so với các loài linh trưởng khác. Trong khi đó, các loài này thường dễ bị săn bắn, bẫy bắt, do chúng sống cả ở các sinh cảnh gần người và hoạt động cả trên cây và trên mặt đất. Các loài thuộc giống *Macaca* là những đối tượng thường gặp trong các vụ săn bắt, buôn bán trái phép động vật hoang dã ở Việt Nam [5].

Hệ thống các KBTTN được xem là công cụ quan trọng nhất cho bảo tồn các loài có nguy cơ tuyệt chủng, trong đó có các loài linh trưởng. KBTTN Xuân Liên có tổng diện tích

là 27.142 ha, trong đó, diện tích rừng đặc dụng là 26.322 ha, được quy hoạch thành 3 phân khu: Phân khu bảo vệ nghiêm ngặt (10.846 ha), Phân khu phục hồi sinh thái (12.363 ha) và Phân khu hành chính dịch vụ (3.095 ha). KBT hiện có 23.407 ha rừng, trong đó có gần 5.000 ha rừng thường xanh còn ít bị tác động. Theo "Báo cáo điều tra thăm thực vật rừng ở KBTTN Xuân Liên" của Ban quản lý KBTTN Xuân Liên và Phân viện Điều tra quy hoạch rừng Tây Bắc Bộ (2012) tại KBTTN Xuân Liên có 11 kiểu và kiểu phụ rừng. Dựa trên số liệu về các kiểu thăm rừng, có thể xác định ở KBTTN Xuân Liên có 8 kiểu sinh cảnh rừng chính như sau: Rừng thường xanh trên núi đá vôi (767 ha, ký hiệu: SC1), Rừng thường xanh á nhiệt đới (2.2569 ha, SC2), Rừng thường xanh nhiệt đới (2.801 ha, SC3), Rừng thường xanh nhiệt đới sau khai thác (1.372 ha, SC4), Rừng thường xanh nhiệt đới đang phục hồi (5.293 ha, SC5), Rừng hỗn giao gỗ - giang, nửa (6.617 ha, SC6), Rừng giang, nửa thuần loại (3.276 ha,

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

Current status of Stump-tailed macaque (*Macaca arctoides*), Rhesus macaque (*Macaca mulatta*) and Assamese macaque (*Macaca assamensis*) in Xuan Lien Nature Reserve, Thanh Hoa province

Xuan Nghia Nguyen^{1*}, Xuan Dang Nguyen¹
Vinh Thanh Nguyen², Dinh Hai Nguyen³

¹Institute of Ecology and Biological Resources, VAST

²University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Xuan Lien Nature Reserve, Thanh Hoa Province

Received 1 February 2018; accepted 29 March 2018

Abstract:

This study was conducted in Xuan Lien Nature Reserve (NR), Thanh Hoa Province during 2015-2016. The study results confirmed the appearances of Stump-tailed macaque, Rhesus macaque and Assamese macaque in Xuan Lien NR. Stump-tailed macaque has a large distribution range, covering 13 of total 30 forest sub-areas and 7 of total 8 forest habitats in Xuan Lien NR. The identified habitats of Stump-tailed macaques are Limestone evergreen forest (SC1), Subtropical evergreen forest (SC2), Tropical evergreen forest (SC3), Tropical evergreen forest affected by selective timber logging in the past (SC4), Regenerated evergreen forest (SC5), Mixed wood-bamboo forest (SC6), and Bamboo forest (SC7). Rhesus macaque also has a large distribution range, covering 11 forest sub-areas and 6 forest habitats (SC1-SC6). In contrast, Assamese macaque has a very small distribution range, covering only 8 forest sub-areas and 3 forest habitats (SC1-SC3). Forest quality and intensity of human impact on the forest habitats have a great influence on the occupancy area of the macaque species. The encounter rate of macaque troops in the forest is 0.0833 group/km for Stump-tailed macaque, 0.0625 group/km for Rhesus macaque, and 0.03125 group/km for Assamese macaque. These low encounter rates indicate low and very low abundances of the macaque species in Xuan Lien NR. The study also shows that the 3 most important forest habitats for macaque conservation in Xuan Lien NR are Limestone evergreen forest (SC1), Subtropical evergreen forest (SC2), and Tropical evergreen forest (SC3). Consequently, the most important areas for macaque species conservation in Xuan Lien NR are forest compartments as follows: 484, 485, 489, 495, 497, 499, 500, 512, and 516, which support the above 3 most important habitats.

Keywords: *Arctoides*, *Assamensis*, *Macaca*, macaque, *Mullata*, primates, Xuan Lien Nature Reserve.

Classification number: 1.6

SC7) và Trảng cỏ cây bụi (942 ha, SC8). Các hệ sinh thái rừng tự nhiên ở KBTTN Xuân Liên được xác định là có tính đa dạng sinh học rất cao [3, 6]. Có 7 loài linh trưởng đã được ghi nhận ở đây gồm: Cu li lớn (*Nycticebus bengalensis*), Cu li nhỏ (*Nycticebus pygmaeus*), Vượn má trắng (*Nomascus leucogenys*), Voọc xám (*Trachypithecus crepusculus*), Khi vàng (*Macaca mulatta*), Khi mốc (*Macaca assamensis*) và Khi mặt đỏ (*Macaca arctoides*).

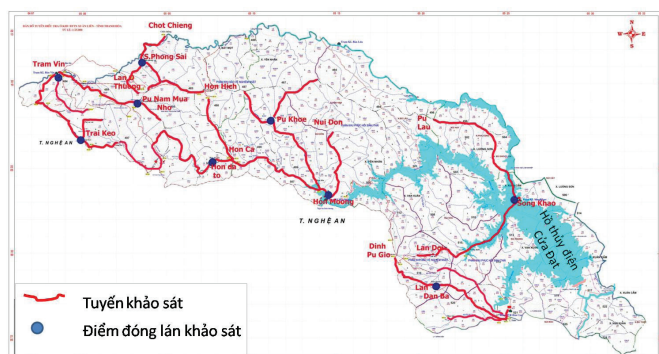
Để bảo tồn các loài thú nguy cấp, quý, hiếm cần có các thông tin, tư liệu cập nhật về hiện trạng quần thể, đặc điểm phân bố và các yêu cầu sinh thái của loài. Tại KBTTN Xuân Liên, các loài linh trưởng còn ít được nghiên cứu là trở ngại lớn cho việc xây dựng kế hoạch bảo tồn các loài thú linh trưởng ở đây. Vì vậy, trong các năm 2015-2016, chúng tôi đã tiến hành điều tra nghiên cứu về hiện trạng quần thể, sự phân bố và các yêu cầu sinh thái của 3 loài Khi mặt đỏ, Khi vàng và Khi mốc tại KBTTN Xuân Liên nhằm cung cấp các thông tin, tư liệu cần thiết cho công tác bảo tồn các loài. Bài báo này trình bày một số kết quả của nghiên cứu nêu trên.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Phỏng vấn người dân địa phương và cán bộ KBT: điều tra phỏng vấn được thực hiện vào tháng 11/2014 dưới hình thức nhóm hoặc đơn lẻ tùy thuộc điều kiện cho phép. Ảnh màu của các loài linh trưởng được sử dụng để hỗ trợ người dân khi xác định tên loài. Các địa điểm ghi nhận linh trưởng do người dân cung cấp được xác định và đánh dấu trên bản đồ địa hình của KBT. Các mẫu vật, di vật thú linh trưởng lưu trữ trong nhà dân cũng được xem xét kỹ lưỡng. Tổng số có 155 người dân và 26 kiểm lâm viên thuộc các trạm bảo vệ rừng đã được phỏng vấn.

Điều tra theo tuyến: điều tra theo tuyến được tiến hành trong 2 năm (2015-2016) với 6 đợt khảo sát thực địa vào các tháng 5/2015, 7/2015, 11/2015, 3/2016, 6/2016 và 11/2016. Nhân lực khảo sát gồm 2 cán bộ khoa học, 2 cán bộ của Ban quản lý KBTTN Xuân Liên và 2 người dân địa phương. Do địa hình của KBTTN Xuân Liên rất dốc và hiểm trở nên các tuyến điều tra được thiết lập dựa trên các đường mòn trước đây đã bỏ hoang. Các tuyến đi xuyên qua các sinh cảnh khác nhau và có chiều dài 2,5-5,0 km mỗi tuyến tùy thuộc vào điều kiện địa hình. Trên các tuyến, tiến hành quan sát trực tiếp các loài khi hoặc các dấu vết hoạt động của chúng (lối đi, phân, vết ăn, tiếng kêu...). Quan sát trực tiếp các đàn khi được thực hiện bằng mắt thường và ống nhòm. Toạ độ các khu vực điều tra và các điểm ghi nhận khi hoặc dấu vết của chúng được xác định bằng máy định vị GPS và bản đồ địa hình tỷ lệ 1/50.000. Do cả 3 loài khi nghiên cứu đều hoạt động ban ngày, nên khảo sát được tiến hành trong các khoảng thời gian từ 6-11h sáng và chiều từ 14-17h. Tất cả

có 27 tuyến khảo sát được thực hiện (hình 1), mỗi tuyến được khảo sát một lần, tổng chiều dài các tuyến thực tế đã khảo sát là 96 km. Tần suất gặp các đàn khi của mỗi loài được xác định bằng tổng số lần quan sát được các đàn của loài chia cho tổng số kilômét các tuyến khảo sát đã thực hiện (đàn/km).



Hình 1. Sơ đồ hệ thống các tuyến khảo sát chính.

Kết quả nghiên cứu

Quần thể Khi mặt đỏ (*Macaca arctoides*)

Hầu hết những người được phỏng vấn (165/181 người) đều nhận biết rất rõ về loài Khi mặt đỏ. Kết quả phỏng vấn đã thống kê được 36 lần gặp các đàn Khi mặt đỏ trong 5 năm từ 2010-2014. Mỗi đàn thường từ 10-20 cá thể, một số đàn có trên 20-30 cá thể, trung bình: 16,2 cá thể/đàn. Một cá thể Khi mặt đỏ non mới bị bắt về nuôi tại bản Lửa, xã Yên Nhân đã được chúng tôi ghi nhận vào ngày 9/11/2014. Trong quá trình khảo sát tại rừng, chúng tôi đã ghi nhận được sự hiện diện của Khi mặt đỏ tại 24 địa điểm khác nhau. Trong đó 16 địa điểm chỉ quan sát được dấu vết hoạt động của loài (vết bẻ măng ăn, quả cây ăn dở, phân...) và 8 địa điểm quan sát trực tiếp được các đàn Khi mặt đỏ (bảng 1).

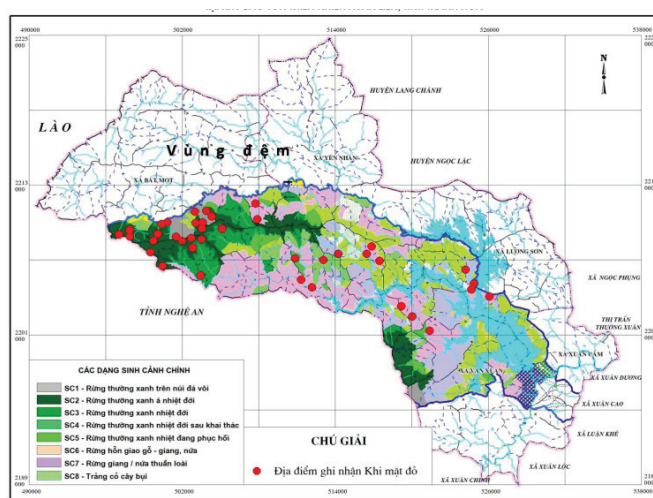
Bảng 1. Các địa điểm quan sát trực tiếp được đàn Khi mặt đỏ.

Ngày, tháng	Tiểu khu	Khu vực	Tọa độ (X; Y)	Số cá thể*
3/5/2015	497	Trại Keo, xã Bát Mọt	0500261; 2207287	20-25
6/7/2015	485	Phong Sai, xã Bát Mọt	0507547; 2212299	20-25
9/7/2015	486	Hón Hích, xã Bát Mọt	0507536; 2212281	20-25
11/11/2015	485	Lán ông Thường, xã Bát Mọt	0503700; 2211724	10-15
19/11/2015	497	Phà Lầm Nậm, xã Bát Mọt	0496848; 2209810	15-20
17/6/2016	505	Pù Khoé, xã Yên Nhân	0519732; 2199236	10-15
4/11/2016	499	Hón Cà, xã Yên Nhân	0512689; 2207923	20-25
12/11/2016	500	Núi Đôn, xã Yên Nhân	0513933; 2208096	15-20

(*): Ước tính dựa vào tiếng kêu và phạm vi khu vực đàn khi gây tiếng động.

Với 8 lần quan sát được đàn Khi mặt đỏ trên tổng số 96 km tuyến khảo sát, tần suất bắt gặp Khi mặt đỏ ở KBTNN Xuân Liên là 0,0833 đàn/km. Do rừng rậm khó quan sát, mỗi lần gặp đàn chúng tôi chỉ quan sát được không quá 10 cá thể, tuy nhiên, dựa vào số lượng tiếng kêu và độ lớn vùng gây tiếng động của đàn, chúng tôi ước tính số cá thể của mỗi đàn thấp nhất là 10-15 cá thể và nhiều nhất là 20-25 cá thể.

Tổng hợp số liệu các địa điểm đã ghi nhận được các đàn Khi mặt đỏ trong quá trình khảo sát và từ các thông tin phỏng vấn người dân địa phương, chúng tôi đã xác định được vùng phân bố của Khi mặt đỏ ở KBTNN Xuân Liên (hình 2) thuộc 13 tiểu khu (484, 485, 486, 489, 497, 495, 499, 500, 508, 502, 514, 512 và 516) và 7 sinh cảnh (SC1, SC2, SC3, SC4, SC5, SC6, SC7). Trong đó, Khi mặt đỏ phân bố tập trung nhất là ở các tiểu khu 484, 489, 495, 499 và 512 với 3 sinh cảnh: Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1), Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2) và Rừng thường xanh nhiệt đới (SC3).



Hình 2. Vùng phân bố của Khi mặt đỏ ở KBTNN Xuân Liên.

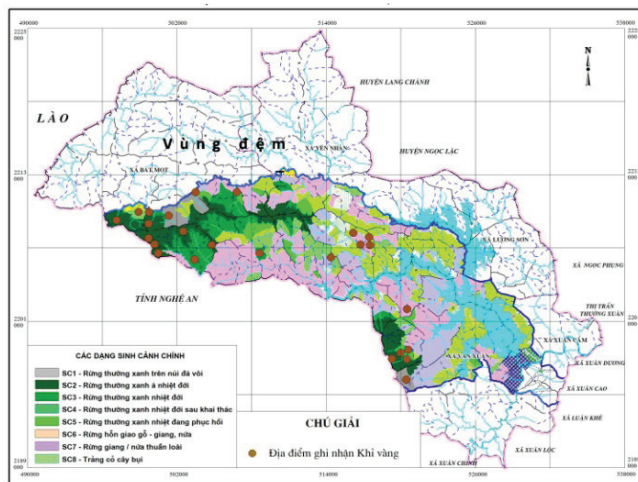
Quần thể Khi vàng (*Macaca mulatta*)

Hầu hết những người được phỏng vấn đều biết rõ về loài Khi vàng và khẳng định đã gặp chúng trong KBTNN Xuân Liên. Những người được phỏng vấn đã thông báo về 22 lần gặp các đàn Khi vàng trong 5 năm gần đây (2010-2014); mỗi đàn có số lượng từ 7-20 cá thể, thông thường 15-20 cá thể, trung bình 12,9 cá thể/đàn. Trong các đợt khảo sát thực địa tại các sinh cảnh rừng của KBTNN Xuân Liên, chúng tôi đã phát hiện 12 địa điểm có dấu vết (quả cây ăn dở, lá cây rơi, phân) có thể là của Khi vàng (vì rất khó phân biệt với dấu vết của Khi mốc) và 6 địa điểm trực tiếp quan sát được các đàn Khi vàng hoạt động (bảng 2). Tần suất bắt gặp của Khi vàng ở KBTNN Xuân Liên là 0,0625 đàn/km. Các hang đá nơi ngủ của Khi vàng cũng đã quan sát được ở khu vực Pù Gió (tiểu khu 516) và gần Trại kiểm lâm Hón Can (tiểu khu 521).

Bảng 2. Các lần quan sát trực tiếp được đàn Khỉ vàng.

Ngày, tháng	Tiểu khu	Khu vực	Tọa độ (X; Y)	Số cá thể
8/7/2015	485	Phong Sai, xã Bát Mọt	503820; 2211916	10-15
15/11/2015	497	Pù Nặm Mưa, xã Yên Nhân	499508; 2208576	10-15
16/11/2015	497	Pù Nặm Mưa, xã Yên Nhân	500113; 2208674	15-20
8/5/2015	484	Patsavoi, xã Vạn Xuân	499508; 2208576	15-20
5/11/2016	520	Thác Mù, xã Vạn Xuân	521806; 2197226	15-20
7/11/2016	516	Pù Giô, xã Vạn Xuân	519777; 2199197	15-20

Từ số liệu các địa điểm đã ghi nhận được các đàn Khỉ vàng trong quá trình khảo sát và các thông tin phỏng vấn người dân địa phương, chúng tôi đã xác định được vùng phân bố của Khỉ vàng ở KBTTN Xuân Liên (hình 3) thuộc 11 tiểu khu (484, 485, 486, 489, 495, 497, 498, 499, 500, 508 và 516) và 6 sinh cảnh rừng (SC1, SC2, SC3, SC4, SC5, SC6). Vùng phân bố tập trung nhất của loài là các tiểu khu 484, 485, 497, 500 và 516 với 3 sinh cảnh chính là: Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1); Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2); Rừng thường xanh nhiệt đới (SC3).

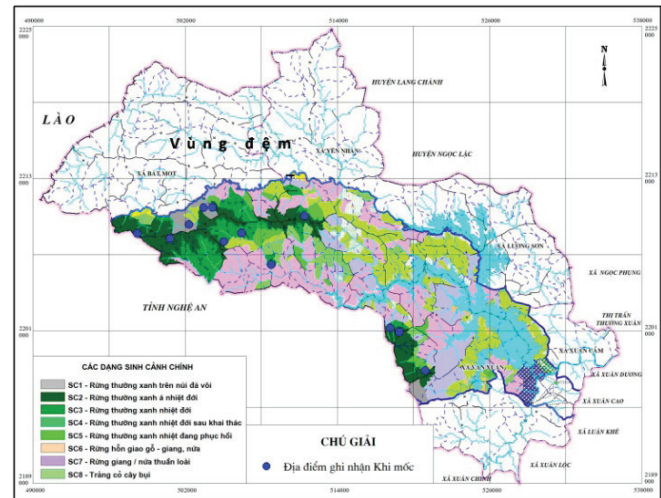


Hình 3. Phân bố theo sinh cảnh của Khỉ vàng tại KBTTN Xuân Liên

Quần thể Khỉ mốc (*Macaca assamensis*)

Thông tin phỏng vấn cho thấy, ở KBTTN Xuân Liên, Khỉ mốc có vùng phân bố hẹp và cũng ít gặp hơn nhiều so với Khỉ mặt đỏ và Khỉ vàng. Những người được phỏng vấn chỉ thông báo về 10 lần gặp các đàn Khỉ mốc trong 5 năm gần đây (2010-2014). Theo đó, số cá thể của mỗi đàn Khỉ mốc dao động từ 9-20 cá thể, thường từ 10-15 cá thể, trung bình 13,4 cá thể/đàn. Ngày 9/11/2014, chúng tôi đã phát hiện một cá thể khỉ mốc trưởng thành bị người dân bắt từ rừng về nuôi tại Bản Chiềng, xã Bát Mọt. Trong quá trình điều tra tại rừng, chúng tôi chỉ quan sát trực tiếp được 3 đàn Khỉ mốc vào các ngày: 7/5/2015, gặp 1 đàn khoảng 10-15 cá thể tại khu vực rừng núi đá thuộc tiểu khu 495 (506083; 2209026); 12/11/2015, gặp 1 đàn khoảng 15-20 cá thể tại

khu vực rừng núi đá thuộc tiểu khu 484 (500606; 2209053) và 20/6/2016, gặp 1 đàn khoảng 10-15 cá thể tại khu vực Pù Giô thuộc tiểu khu 516 (521237; 2198816). Tần suất bắt gặp của Khỉ mốc là 0,3125 cá thể/km. Khỉ mốc hoạt động ở 8 tiểu khu (484, 485, 489, 487, 495, 498, 512 và 516) thuộc 3 sinh cảnh rừng (SC1, SC2, SC3) (hình 4); nhưng tập trung hơn ở các tiểu khu 484, 485, 489 và 495 thuộc 2 sinh cảnh: Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1) và Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2).



Hình 4. Phân bố theo sinh cảnh của Khỉ mốc ở KBTTN Xuân Liên.

Nhận xét chung

Nghiên cứu này đã khẳng định sự hiện diện của 3 loài: Khỉ mặt đỏ (*Macaca arctoides*), Khỉ vàng (*Macaca mulatta*) và Khỉ mốc (*Macaca assamensis*) tại KBTTN Xuân Liên. Một số người dân ở xã Bát Mọt và xã Yên Nhân thông báo có gặp cả Khỉ đuôi lợn (*Macaca leolina*) ở KBTTN Xuân Liên và KBTTN Pù Hoạt (Nghệ An) liền kề. Tuy nhiên, trong suốt quá trình khảo sát chúng tôi không ghi nhận được sự hiện diện của Khỉ đuôi lợn ở KBTTN Xuân Liên. Tổng hợp các tư liệu về hiện trạng quần thể của 3 loài khỉ nghiên cứu được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Phân bố và tần suất gặp của 3 loài khỉ ở KBTTN Xuân Liên.

Loài	Phạm vi vùng phân bố	Số đàn dân gặp trong 5 năm*	Tần suất gặp trực tiếp	Khu vực phân bố tập trung
Khỉ mặt đỏ (<i>M. arctoides</i>)	13 tiểu khu, 7 sinh cảnh (SC1-SC7)	36	0,0833 đàn/km	TK: 484, 489, 495, 499, 512. Sinh cảnh: SC1, SC2, SC3
Khỉ vàng (<i>M. mulatta</i>)	11 tiểu khu, 6 sinh cảnh (SC1-SC6)	22	0,0625 đàn/km	TK: 484, 485, 497, 500, 516. Sinh cảnh: SC1, SC2, SC3
Khỉ mốc (<i>M. assamensis</i>)	8 tiểu khu, 3 sinh cảnh (SC1-SC3)	10	0,03125 đàn/km	TK: 484, 485, 489, 495. Sinh cảnh: SC1, SC2

*2010-2014 theo thông tin phỏng vấn, TK: Tiểu khu.

Khi mặt đỏ có vùng phân bố rộng nhất bao gồm 13 trong tổng số 30 tiểu khu và ở 7 trong tổng số 8 sinh cảnh rừng của KBTTN Xuân Liên. Khi vàng cũng có vùng phân bố rộng, gồm 11 tiểu khu và 6 sinh cảnh. Khi mốc có vùng phân bố hẹp nhất, chỉ ghi nhận được ở 8 tiểu khu với 3 sinh cảnh rừng. Chất lượng rừng và sự tác động quấy nhiễu của con người đối với sinh cảnh rừng có ảnh hưởng đáng kể đến phạm vi vùng sinh sống của các loài khỉ nghiên cứu. Nhìn chung, các đàn khỉ chủ yếu sinh sống ở những khu vực xa dân cư, ít sự xâm nhập của con người. Kết quả nghiên cứu cho thấy, mặc dù có thể sinh sống ở nhiều sinh cảnh rừng khác nhau trong KBTTN Xuân Liên, nhưng thực tế hai loài Khi mặt đỏ và Khi vàng chủ yếu sinh sống và hoạt động ở 3 sinh cảnh rừng còn nguyên sinh hoặc ít bị tác động: Rừng trên núi đá vôi (SC1), Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2) và Rừng thường xanh nhiệt đới (SC3). Khi mốc có sự lựa chọn sinh cảnh khắt khe hơn, thực tế, loài này sống chủ yếu ở 2 sinh cảnh: Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1) và Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2). Như vậy, ở KBTTN Xuân Liên hiện nay, ba sinh cảnh có tầm quan trọng nhất đối với bảo tồn 3 loài khỉ nghiên cứu là Rừng thường xanh trên núi đá vôi (SC1), Rừng thường xanh á nhiệt đới (SC2) và Rừng thường xanh nhiệt đới (SC3); cùng với đó, các khu vực quan trọng nhất cho bảo tồn 3 loài khỉ nghiên cứu gần các tiểu khu: 484, 485, 489, 495, 497, 499, 500, 512, 516 là nơi tập trung 3 sinh cảnh nêu trên.

Nghiên cứu đã xác định được tần suất bắt gặp các đàn khỉ trong KBT là thấp đối với Khi mặt đỏ (0,0833 cá thể/km) và Khi vàng (0,0625 cá thể/km) và rất thấp đối với Khi mốc (0,03125 cá thể/km). Điều đó cho thấy trữ lượng của các loài Khi mặt đỏ, Khi vàng và đặc biệt là Khi mốc hiện còn trong KBTTN Xuân Liên là thấp hoặc rất thấp, do vậy, vấn đề bảo tồn và phục hồi các quần thể của 3 loài khỉ nghiên cứu ở KBTTN Xuân Liên hiện nay đã trở nên rất cấp thiết. Kết quả điều tra phỏng vấn người dân địa phương cũng khẳng định, trữ lượng của 3 loài khỉ nghiên cứu trong KBTTN Xuân Liên hiện nay đã bị suy giảm đáng kể so với trước năm 2000. Các nguyên nhân làm suy giảm trữ lượng các loài khỉ nghiên cứu là: tình trạng săn bắn, bẫy bắt động vật hoang dã trong KBT và sự suy thoái sinh cảnh rừng do các hoạt động khai thác gỗ, lâm sản ngoài gỗ, chăn thả gia súc tự do còn phổ biến trong KBT. Trong quá trình khảo sát thực địa tại KBTTN Xuân Liên, mặc dù không ghi nhận được việc khai thác trộm các cây gỗ lớn nhưng chúng tôi đã ghi nhận được nhiều chứng cứ về săn bắt động vật hoang dã (lấn sắn, người đi sắn, bẫy cài đặt trong rừng), khai thác củi, giang, nứa và chăn thả trâu bò tự do trong KBT. Ngoài ra, chúng tôi cũng đã phát hiện một số cá thể Khi vàng và Khi mốc bị bắt về nuôi tại nhà dân ở các xã Bất Mọt, Yên Nhân và Vạn Xuân.

Kết luận

Nghiên cứu này đã khẳng định sự hiện diện của các loài Khi mặt đỏ (*Macaca arctoides*), Khi vàng (*Macaca mulatta*) và Khi mốc (*Macaca assamensis*) tại KBTTN Xuân Liên. Khi mặt đỏ có vùng phân bố rộng nhất, bao gồm 13 trong tổng số 30 tiểu khu và ở 7 trong tổng số 8 sinh cảnh rừng của KBTTN Xuân Liên. Khi vàng cũng có vùng phân bố rộng, gồm 11 tiểu khu và 6 sinh cảnh rừng. Khi mốc có vùng phân bố hẹp nhất, gồm 8 tiểu khu với 3 sinh cảnh rừng. Chất lượng rừng và sự tác động của con người đối với sinh cảnh rừng có ảnh hưởng đáng kể đến phạm vi vùng sinh sống của các loài khỉ nghiên cứu.

Tần suất bắt gặp các đàn khỉ trong khu bảo tồn của Khi mặt đỏ là 0,0833 cá thể/km, Khi vàng là 0,0625 cá thể/km và Khi mốc là 0,03125 cá thể/km, chứng tỏ trữ lượng của các loài Khi mặt đỏ, Khi vàng và đặc biệt là Khi mốc hiện còn trong KBTTN Xuân Liên là thấp hoặc rất thấp. Do vậy, vấn đề bảo tồn và phục hồi các quần thể của các loài này ở KBTTN Xuân Liên đã trở nên rất cấp thiết.

Ba sinh cảnh có tầm quan trọng nhất đối với bảo tồn các loài khỉ nghiên cứu ở KBTTN Xuân Liên là: Rừng thường xanh trên núi đá vôi, Rừng thường xanh á nhiệt đới và Rừng thường xanh nhiệt đới. Cùng với đó, các khu vực quan trọng nhất cho bảo tồn các loài khỉ nghiên cứu là các tiểu khu: 484, 485, 489, 495, 497, 499, 500, 512, 516 - nơi tập trung 3 sinh cảnh nêu trên.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi UBND tỉnh Thanh Hóa, Viện Sinh thái và Tài nguyên sinh vật, USA WWF/EFN Programme. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Roos (2014), "Phylogeny and taxonomy of Vietnamese primates", *Primates of Vietnam*, Endangered Primate Rescue Centre, Cuc Phuong National Park, Vietnam, pp.27-39.
- [2] Bộ Khoa học và Công nghệ, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (2007), *Sách Đỏ Việt Nam, Phần I. Động vật*, NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ.
- [3] Nguyễn Đình Hải, Đặng Huy Huỳnh (2013), "Hiện trạng Vượn đen má trắng (*Nomascus leucogenys*) ở KBTTN Xuân Liên, tỉnh Thanh Hóa", *Báo cáo Hội nghị khoa học toàn quốc về sinh thái và tài nguyên sinh vật*, NXB Nông nghiệp, tr.1320-1325.
- [4] IUCN (2016), *The IUCN Red List of Threatened Species*, vers. 215.4, <http://www.iucnredlist.org>.
- [5] T. Nadler (2014), "Habitat disturbance and loss, and the Primates in Vietnam", *Primate of Vietnam*, Endangered Primate Rescue Centre, Cuc Phuong National Park, Vietnam, pp.55-60.
- [6] Đặng Huy Phương, Lê Xuân Cảnh, Nguyễn Trường Sơn, Nguyễn Đình Hải (2013), "Các loài thú ghi nhận ở KBTTN Xuân Liên, tỉnh Thanh Hóa", *Tạp chí Sinh học*, **35(3se)**, tr.26-33.

Xây dựng hệ thống cảnh báo sớm lũ quét ở vùng núi, thử nghiệm tại huyện Thuận Châu, Sơn La

Lại Tuấn Anh¹, Nguyễn Ngọc Thạch^{2*}, Phạm Xuân Cảnh², Lê Như Ngà³, Vũ Đăng Cường⁴

¹Trường Đại học Thủy lợi

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

³Viện Cơ học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴Tổng cục 2, Bộ Quốc phòng

Ngày nhận bài 21/3/2018; ngày gửi phản biện 28/3/2018; ngày nhận phản biện 8/5/2018; ngày chấp nhận đăng 22/5/2018

Tóm tắt:

Mô hình cảnh báo lũ quét được xây dựng dựa trên tiếp cận thủy văn và địa mạo lưu vực, theo nguyên tắc là tai biến sẽ chỉ xảy ra ở nơi nào có nguy cơ tiềm ẩn cao và khi có lượng mưa lớn vượt ngưỡng. Trong mô hình xây dựng bản đồ nguy cơ lũ quét, các tham số của lưu vực được phân tích đánh giá định tính và trọng số được xác định theo phương pháp phân tích thứ bậc (Thomas Saaty - Analytic Hierarchy Process - AHP). Phần mềm cảnh báo sớm lũ quét được xây dựng trên cơ sở công cụ lập trình mã nguồn mở. Với module xử lý không gian hoạt động trực tuyến trên internet, lượng mưa dự báo sớm 1-6 ngày cho các trạm khí tượng tự động IMETOS sẽ được nội suy và đưa vào tính toán nhanh cùng với bản đồ nguy cơ tiềm ẩn. Kết quả xử lý sẽ xác định được sớm các vị trí có thể xảy ra tai biến với cấp độ nguy cơ khác nhau, tùy thuộc giá trị lượng mưa dự báo tại các trạm khí tượng. Hệ thống được xây dựng và áp dụng để cảnh báo sớm tai biến lũ quét cho huyện Thuận Châu, tỉnh Sơn La khi lượng mưa vượt quá ngưỡng 150 mm/ngày. Hệ thống bước đầu đã hỗ trợ tích cực trong việc đưa ra quyết định phù hợp cho việc phòng tránh, giảm thiểu thiệt hại do lũ quét.

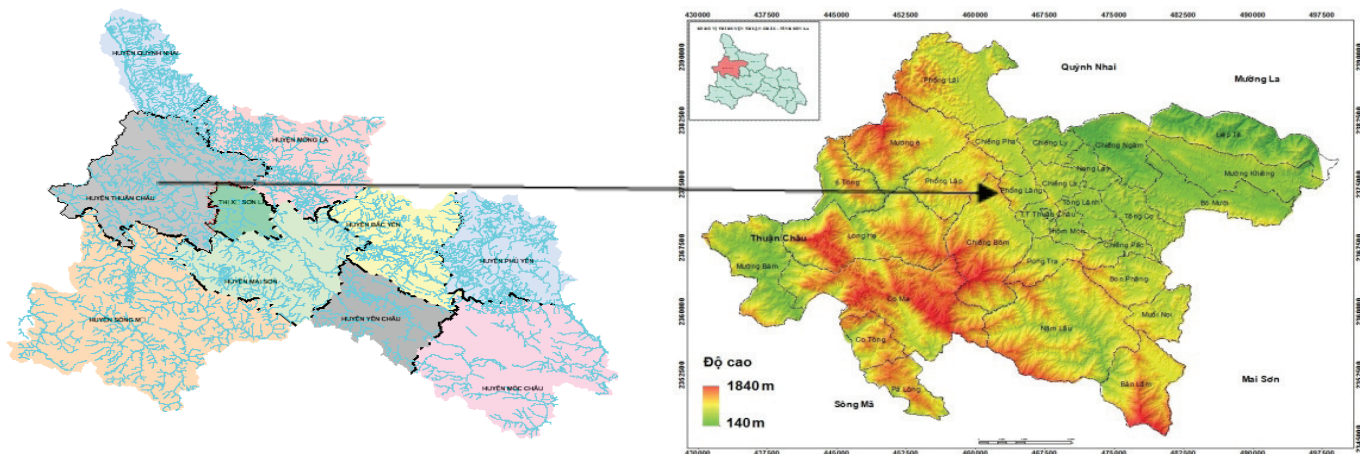
Từ khóa: cảnh báo sớm, lũ quét, mô hình, ngưỡng, phần mềm.

Chỉ số phân loại: 1.7

Đặt vấn đề

Thuận Châu là một huyện miền núi phía Tây Bắc của tỉnh Sơn La, có diện tích tự nhiên 154.126 ha, nằm dọc theo Quốc lộ 6, là nơi sinh sống của nhiều dân tộc thiểu số (Thái: 74,05%, H'Mông: 11,16%, Kinh: 9,32%, Kháng: 2,57%, các dân tộc khác: 2,94%).

Địa hình Thuận Châu cao và dốc, bị chia cắt mạnh: nơi cao nhất là đỉnh Cópia (1.817 m), nơi thấp nhất là sông Đà (200 m), so với mực nước biển. Vào mùa mưa, Thuận Châu là một trong những nơi có nhiều tai biến thiên nhiên như trượt lở và lũ quét. Trong những năm gần đây, do nhiều nguyên nhân (như biến đổi khí hậu, chặt phá rừng...) mà lũ



Hình 1. Vị trí của huyện Thuận Châu và mô hình DEM.

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

Building an early warning system for flash flood in the mountainous area, a case study in Thuan Chau district, Son La province

Tuan Anh Lai¹, Ngoc Thach Nguyen^{2*},
Xuan Canh Pham², Nhu Nga Le³, Dang Cuong Vu⁴

¹Thuy loi University

²University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Institute of Mechanism, Vietnam Academy of Science and Technology

⁴General Department 2, Ministry of Defense

Received 21 March 2018; accepted 22 May 2018

Abstract:

The early warning model for flash flood was based on the hydrological and geomorphological concept to the river basin, with the principle that flash flood will only occur where there is a high potential risk and when heavy rainfall exceeds a threshold. In the model to build flash floods map risk, the parameters of the basin were analysed and evaluated, and the weight was determined by the method of the hierarchical analysis (Thomas Saaty-Analytics Hierarchy Process - AHP). The flash flood early warning software was built on the basis of open source programming tools. With the spatial module and online processing in the internet, early predicted precipitation of 1-6 days for the IMETOS automatic meteorological stations would be interpolated, then processed with the potential risk maps. The processed results would determine the locations of flash flood at the several risk levels corresponding to the predicted rainfall values at the meteorological stations. The system was constructed and applied to flash floods disaster early warning for Thuan Chau district - Son La province when the rainfall exceeded the 150 mm/day threshold. The system has initially supported the positive decision making to prevent and minimize damages caused by flash floods.

Keywords: early warning, flash flood, model, software, threshold.

Classification number: 1.7

quét có xu hướng gia tăng cả về cường độ và tần suất, gây thiệt hại nặng nề cho người dân địa phương. Do đó, việc nghiên cứu xây dựng hệ thống cảnh báo sớm nguy cơ lũ quét ở mức độ chi tiết cấp huyện là yêu cầu thiết thực, cấp bách và có ý nghĩa thực tiễn lớn. Với hệ thống này, thông tin cảnh báo có thể được truyền tới từng người dân bằng nhiều phương thức khác nhau như bằng tin điện tử, tin nhắn SMS, trang web hoặc có thể chuyển thành các tín hiệu cảnh báo truyền thống (loa, kèng). Từ đó, người dân và các nhà quản lý có thể đưa ra những quyết định phù hợp trong việc phòng, chống tai biến xảy ra.

Đối tượng nghiên cứu

Tiếp cận lưu vực trong nghiên cứu lũ quét

Khác với lũ thông thường, lũ quét là một dạng lũ có tốc độ dòng chảy lớn, thường chứa nhiều vật chất rắn, xảy ra bất ngờ trong thời gian ngắn trên các lưu vực nhỏ, địa hình dốc nên chúng có sức tàn phá lớn. Sự hình thành lũ quét có liên quan mật thiết với cường độ mưa, điều kiện khí hậu, đặc điểm địa hình, các hoạt động của con người cũng như điều kiện tiêu thoát lũ của lưu vực. Lũ quét thường xuất hiện chỉ vài ba giờ sau khi có mưa với cường độ lớn vượt quá ngưỡng [1, 2]. Trong thực tế, dữ liệu về lũ quét luôn thiếu và không hệ thống, vì vậy thường khó có thể sử dụng các phương pháp thông dụng trong tính toán dự báo thủy văn - thủy lực để dự báo hoặc cảnh báo lũ quét [2, 3].

Cơ sở lý thuyết chủ đạo của nghiên cứu này là tiếp cận lưu vực [4, 5]. Theo tiếp cận này, lưu vực được coi là một hệ thống tương đối kín, bao gồm nhiều phụ lưu nhỏ và khi có mưa thì mọi thông số của mặt đệm sẽ quyết định đến chế độ vận chuyển và tích tụ của dòng chảy ở trong phạm vi lưu vực. Ở vùng núi, với độ dốc lưu vực lớn thì khi lượng mưa vượt quá ngưỡng, dòng chảy mặt sẽ tích tụ tạo thành lũ quét. Mỗi lưu vực sẽ có cơ chế phát sinh lũ quét riêng biệt.

Bản đồ nguy cơ phát sinh lũ quét

Bản đồ nguy cơ lũ quét thể hiện khả năng phát sinh lũ quét trong một thời gian tối thiểu là một chu kỳ khí hậu, thông thường chu kỳ này là 20-40 năm [1, 2]. Vì vậy, tùy theo sự phân bố mưa khác nhau theo không gian mà lũ quét có thể xuất hiện không đồng bộ ở nhiều vị trí khác nhau nhưng có thể lặp lại sau một thời gian [2, 6, 7]. Cho đến nay, việc lập bản đồ nguy cơ lũ quét vẫn còn nhiều cách tiếp cận, phương pháp và cho kết quả khác nhau. Có nhiều phương pháp (hoặc mô hình) thủy văn - thủy lực được áp dụng như NAM, HEC-RAS, SWAT... [4, 5]. Đa số các bản đồ lũ quét được xây dựng đều dựa vào việc tiếp cận lũ quét sườn [1]. Vì vậy, các bản đồ được xây dựng đều có những khoảng vùng rất lớn theo sườn dốc, thiếu tính chi tiết nên khả năng ứng dụng còn hạn chế [1].

Trong nghiên cứu này, các thông số của lưu vực được phân tích và xử lý bằng mô hình phân tích đa chỉ tiêu (MCA), toàn bộ không gian của lưu vực sẽ được đánh giá theo từng ô lưới (pixel) và bản đồ kết quả được thể hiện chi tiết, đáp ứng yêu cầu của tỷ lệ nghiên cứu cấp huyện (1:10.000) và cấp xã (1:5.000).

Xác định các tham số lưu vực trong việc hình thành lũ quét

Trong lưu vực sông suối, để xây dựng bản đồ nguy cơ lũ quét - lũ bùn đá, các yếu tố: nguy cơ trượt lở đất; lượng mưa ngày lớn nhất; giá trị tích lũy dòng chảy của bề mặt địa hình; đặc điểm lớp phủ của mặt đệm; đặc điểm thổ nhưỡng; vỏ phong hóa của mặt đệm; độ dốc trung bình của các phụ lưu là những dữ liệu đầu vào trong mô hình phân tích, được xây dựng với mức độ chi tiết theo tỷ lệ nghiên cứu [3, 4].

Mô hình lý thuyết trong cảnh báo sớm lũ quét

Nguyên lý chung của mô hình là tại biến lũ quét sẽ chỉ xảy ra ở nơi nào có nguy cơ tiềm ẩn cao và khi có lượng mưa vượt ngưỡng phát sinh lũ. Khái niệm đó được minh họa theo sơ đồ hình 2.

Như vậy, để cảnh báo sớm nguy cơ lũ quét, các công việc cần thực hiện là: 1) Xây dựng bản đồ nguy cơ lũ quét tiềm ẩn; 2) Xây dựng mô hình cảnh báo sớm lũ quét; 3) Thiết lập hệ thống trạm khí tượng tự động IMETOS. Các trạm này có bán kính hoạt động 10-15 km, có thể kết nối trực tiếp với mạng khí tượng toàn cầu www.meteoblue.com và nhận lại nhiều thông tin về điều kiện khí tượng của 30 ngày đã qua, thời tiết hiện tại và thời tiết dự báo 1-6 ngày cho chính vị trí đặt trạm. Đây là hệ thống trạm khí hậu chuyên dùng với nhiều tính năng mới [8-10] được Bộ Tài nguyên và Môi trường cho phép xây dựng theo Luật Khí tượng thủy văn ban hành năm 2016 [9]; 4) Xây dựng phần mềm WebGIS hoạt động trực tuyến trên môi trường Internet để xử lý nhanh các thông tin dự báo về lượng mưa và tích hợp với bản đồ nguy cơ lũ quét tiềm ẩn. Khi lượng mưa vượt quá ngưỡng thì có thể nhanh chóng xác định, cung cấp

kịp thời thông tin về thời gian sinh lũ và những vị trí có khả năng xảy ra tại biến lũ quét ở các mức độ khác nhau.

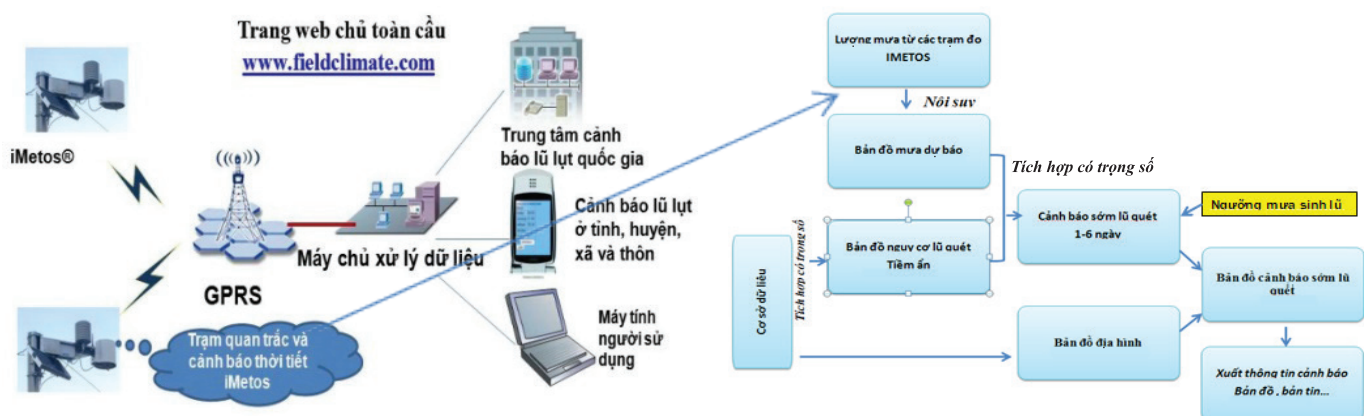
Phương pháp nghiên cứu

Mô hình tích hợp đa chỉ tiêu MCA

Đây là mô hình lồng ghép mô hình thủy văn và địa mạo lưu vực với sự trợ giúp của công nghệ GIS [11]. Áp dụng phương pháp này, nghiên cứu tập trung xác định các nhân tố gây lũ quét của lưu vực, bao gồm: tính chất của đất, thảm thực vật, độ dốc lưu vực, mật độ sông suối, dòng chảy tích lũy... và so sánh với các số liệu thống kê để phân cấp khả năng gây lũ quét của từng lớp thông tin. Ứng dụng GIS để xác định trọng số, tích hợp không gian các lớp nhân tố với trọng số, xây dựng được biểu đồ biến trình lưu lượng tại từng pixel của bản đồ tổng hợp dạng raster. Phương pháp này là định tính và mang nhiều tính chủ quan của người nghiên cứu, song thích hợp với điều kiện của các lưu vực vừa và nhỏ ở vùng núi, nơi còn thiếu số lượng các trạm đo khí tượng, thủy văn [11].

Xây dựng mô hình không gian trong cảnh báo sớm lũ quét

Ngưỡng gây lũ quét phục vụ cảnh báo là thông số rất quan trọng song rất khó xác định một cách chính xác [1, 6, 12, 13]. Các ngưỡng mưa gây lũ quét cũng biến đổi ở phạm vi rất lớn, từ 100 mm/giờ đến 220 mm/ngày và tùy theo điều kiện của mặt đệm lưu vực. Hầu hết các lưu vực phát sinh lũ quét đều có độ dốc bình quân lớn hơn 30% và độ che phủ của rừng thấp hơn 10% bề mặt lưu vực [1]. Các tác giả nghiên cứu về lũ quét ở Việt Nam đã phân chia khả năng xuất hiện lũ quét thành 4 cấp như sau: cấp I (có nguy cơ xuất hiện lũ quét rất cao), thuộc các lưu vực có điều kiện tự nhiên hội tụ đồng thời cả 4 yếu tố (xuất hiện tương đối thường xuyên lượng mưa tối thiểu 100 mm/ngày, độ dốc bình quân lớn hơn 30%, độ che phủ nhỏ hơn 10%, đất có tính thấm trung bình và kém); cấp II (có nguy cơ xuất hiện lũ quét cao), thuộc các lưu vực hội tụ đồng thời 3 yếu tố



Hình 2. Mô hình xử lý, tích hợp thông tin và xây dựng bản đồ cảnh báo sớm lũ quét.

(xuất hiện tương đối thường xuyên lượng mưa tối thiểu 100 mm/ngày, cùng với 2 trong 3 yếu tố còn lại của cấp I); cấp III (có nguy cơ trung bình), thuộc các lưu vực xuất hiện tương đối thường xuyên lượng mưa tối thiểu 100 mm/ngày và 1 trong 3 yếu tố còn lại; cấp IV (có ít nguy cơ xuất hiện lũ quét), không có các chỉ tiêu đã nêu ở trên. Do lũ quét thường xuất hiện rất nhanh và diễn biến trong thời gian ngắn nên thời gian dự báo hoặc cảnh báo lũ quét cũng rất ngắn, thậm chí không thể dự báo được. Phương pháp ngưỡng mưa gây lũ quét cho phép nhanh chóng xác định các vùng nguy cơ gây lũ quét theo mưa cục bộ.

Hàm tính cho mô hình cảnh báo sớm lũ quét:

$$Fr = \sqrt{f \cdot p} \quad (1)$$

Trong đó: Fr - bản đồ cảnh báo sớm nguy cơ lũ quét; f - lượng mưa cực đại dự báo; p - bản đồ nguy cơ lũ quét tiềm ẩn (với chỉ số nguy cơ lũ quét FFPI).

Dữ liệu dùng trong nghiên cứu

Tùy theo tỷ lệ bản đồ nghiên cứu mà số lượng các lớp thông tin được xem xét đánh giá sẽ khác nhau. Đối với tỷ lệ 1:10.000 cho cấp huyện, các lớp thông tin đưa vào đánh giá bao gồm: lượng mưa trung bình của cực đại nhiều năm (RM), chỉ số ẩm ướt địa hình (TWI), độ dốc trung bình của phụ lưu (SB), mật độ điểm trượt lở (LS), địa mạo (GM), đất (S), rừng (FR), mật độ sông suối (RD). Mức đánh giá được chia thành 5 cấp (cấp 1: rất thấp, cấp 2: thấp, cấp 3: trung bình, cấp 4: cao và cấp 5: rất cao) [11].

Các trọng số đánh giá cho từng lớp thông tin được xác định theo hệ số chuyên gia và phương pháp phân tích so sánh cặp (AHP) [14].

Bảng 1. Tư liệu sử dụng trong nghiên cứu.

Loại tư liệu	Đặc điểm	Nguồn dữ liệu
Bản đồ địa hình	Tỷ lệ 1: 10.000	Bộ Tài nguyên và Môi trường (MONRE)
Bản đồ rừng	Tỷ lệ 1: 10.000	Viện Quy hoạch và thiết kế lâm nghiệp (Phân tích từ ảnh SPOT và kiểm tra thực địa)
Bản đồ lớp phủ	Tỷ lệ 1: 10.000	Phân tích từ ảnh Landsat 8.OLI
Bản đồ thổ nhưỡng	Tỷ lệ 1: 10.000	Viện Nông hóa thổ nhưỡng, Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn
Bản đồ địa mạo	Tỷ lệ 1: 10.000	Xây dựng theo nguyên tắc hình thái nguồn gốc
Bản đồ nguy cơ trượt lở	Tỷ lệ 1: 10.000	Xây dựng bằng GIS
Dữ liệu mưa lịch sử	52 năm (từ 1960 đến 2015)	Viện Khoa học khí tượng thủy văn và biến đổi khí hậu (Bộ Tài nguyên và Môi trường)
Lượng mưa dự báo	Số liệu	Số liệu trạm IMETOS của đề tài
Dữ liệu lũ lịch sử từ 2000 đến 2016	Vị trí, mức độ	Thông kê và phỏng vấn thực địa

Kết quả nghiên cứu

Xây dựng bản đồ nguy cơ lũ quét huyện Thuận Châu

Tham khảo nhiều công trình đã công bố [7, 12], có thể đánh giá các lớp thông tin của mặt đệm lưu vực liên quan tới nguy cơ phát sinh lũ quét theo bảng sau (bảng 2, 3).

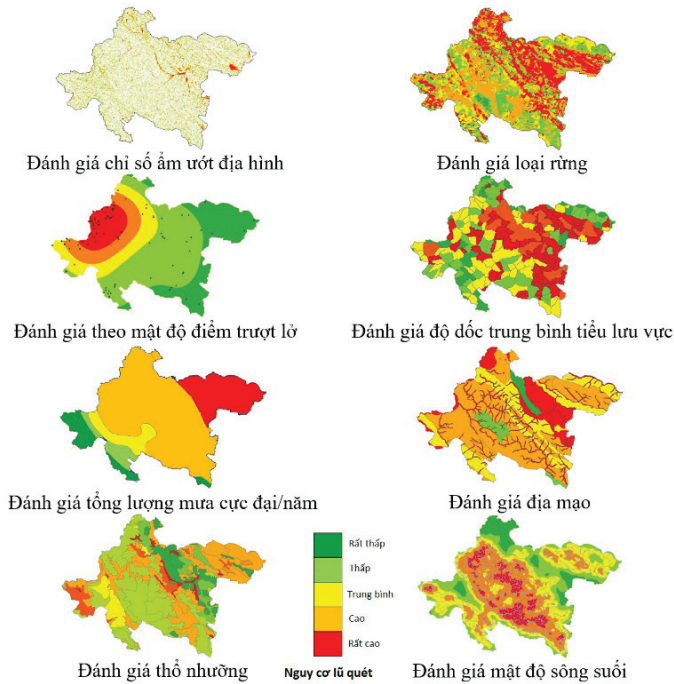
Bảng 2. Chỉ tiêu đánh giá nguy cơ lũ quét cho các lớp thông tin địa mạo (GM), đất (S), rừng (FR).

Mức đánh giá	FR	GM	S
Cấp 1	- Rừng hỗn giao tre nứa	- Bề mặt đỉnh cao trên 1.000 m; dạng lượn sóng; bóc mòn tổng hợp yếu - Bề mặt đỉnh có độ cao dưới 1.000 m; dạng vòm thoải; rìa trôi bề mặt	- Núi đá
Cấp 2	- Rừng lá rộng thường xanh trung bình - Rừng tre nứa	- Sườn vách dốc rửa lũa trên đá vôi; dốc, rất dốc; rửa lũa, đổ lở - Sườn vách bóc mòn rửa lũa trên đá vôi, vôi xen; rất dốc, đến dốc đứng, chân sườn tích tụ thoải hơn; rửa lũa, đổ lở	- Đất đỏ nâu trên đá vôi - Đất nâu đỏ trên đá macma bazơ và trung tính
Cấp 3	- Rừng lá rộng thường xanh nghèo - Rừng lá rộng thường xanh phục hồi - Rừng trên núi đá - Rừng trồng	- Sườn trượt lở khá mạnh; dạng hơi lồi, hoặc khúc khuỷu, phần trên dốc 25-30°, phần dưới 30-40°; đổ lở trên đá gốc, trượt lở - Sườn bóc mòn trên các đá khác nhau; dạng hơi lồi, dốc trung bình 15-25°, đôi nơi 20-25°; bóc mòn tổng hợp - Sườn trượt lở trung bình; dạng khá thẳng, hoặc hơi lồi, dốc trung bình 25-30°; trượt lở trên vỏ phong hóa dày, trượt trôi trên đá gốc	- Đất vàng trên đá cát kết
Cấp 4	- Dân cư - Đất khác	- Bề mặt tích tụ lũ tích, sườn tích; dải ven chân sườn, độ dốc 6-15°, thành phần hỗn độn; rửa trôi bề mặt, xâm thực rãnh xói, mương xói	- Đất đỏ vàng biến đổi do trồng lúa nước - Đất đỏ vàng trên đá sét
Cấp 5	- Đất trống - Mặt nước	- Máng trũng dòng chảy xâm thực; trắc diện ngang dạng chữ V, trắc diện dọc thẳng, hoặc có dạng bậc thể hiện các thềm xâm thực; xâm thực sâu mạnh - Máng trũng xâm thực - tích tụ; trắc diện ngang chữ V, chữ U hẹp; xâm thực - tích tụ	- Đất thung lũng do sản phẩm dốc tụ - Đất nâu vàng trên phù sa cổ

Bảng 3. Chỉ tiêu đánh giá nguy cơ lũ quét cho các lớp thông tin lượng mưa trung bình của cực đại nhiều năm (RM), chỉ số ẩm ướt địa hình (TWI), độ dốc trung bình của phụ lưu (SB), mật độ điểm trượt lở (LS), mật độ sông suối (RD).

Mức đánh giá	TWI	LS (điểm/km²)	SB (độ)	RM (mm)	RD (km/mm²)
Cấp 1	0,0-0,9	0,01-0,02	>40	<150	0,0-0,5
Cấp 2	0,9-1,3	0,02-0,04	30-40	150-250	0,5-1,5
Cấp 3	1,3-3,2	0,04-0,06	20-30	250-350	1,5-2,5
Cấp 4	3,2-5,4	0,06-0,08	10-20	350-450	2,5-3,5
Cấp 5	5,4-15,4	0,08-0,1	<10	>450	3,5-4,5

Kết quả đánh giá các lớp thông tin được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Các lớp thông tin đánh giá nguy cơ lũ quét tại huyện Thuận Châu.

Tính toán trọng số cho các lớp thông tin theo phương pháp AHP

Sử dụng phương pháp AHP để tính toán trọng số cho mỗi lớp [2, 3], kết quả được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Ma trận tính toán xác định trọng số của từng lớp thông tin.

Lớp thông tin	TWI	FR	LS	SB	RM	GM	S	RD	Tổng	Trọng số
TWI	0,33	0,26	0,23	0,25	0,45	0,34	0,18	0,22	2,27	0,28
FR	0,11	0,09	0,14	0,17	0,06	0,06	0,16	0,13	0,91	0,11
LS	0,07	0,03	0,05	0,03	0,04	0,04	0,11	0,09	0,44	0,05
SB	0,11	0,04	0,14	0,08	0,08	0,06	0,13	0,13	0,77	0,11
RM	0,16	0,35	0,28	0,25	0,23	0,34	0,18	0,22	2,02	0,25
GM	0,11	0,18	0,14	0,17	0,08	0,11	0,11	0,13	1,02	0,13
S	0,05	0,01	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	0,01	0,19	0,02
RD	0,07	0,03	0,02	0,03	0,05	0,04	0,11	0,04	0,38	0,05
Chỉ số nhất quán ngẫu nhiên (Random Consistency Index)									CI	0,08
Chỉ số ngẫu nhiên xác định theo n (số lượng nhân tố) (Random consistency Index by n)									RI	1,41
Chỉ số nhất quán chung (consistency index)									CR	0,056

Độ tin cậy CR của ma trận được xác định thông qua chỉ số nhất quán chung CR, Nếu giá trị của chỉ số CR nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 thì đảm bảo độ nhất quán giữa các nhân tố trong ma trận so sánh. Đối với 8 nhân tố đưa vào so

sánh trong nghiên cứu này, chỉ số nhất quán $CR = CI/RI = 0,08/1,41 = 0,056$ (chỉ số này $< 0,1$ cho thấy độ tin cậy là đảm bảo). Phương pháp tính toán các chỉ số được nêu trong các tài liệu của T.L. Saaty [11, 14].

Thành lập bản đồ nguy cơ lũ quét huyện Thuận Châu theo mô hình MCA

Bản đồ nguy cơ lũ quét tiềm ẩn được thành lập theo hàm sau [14-16]:

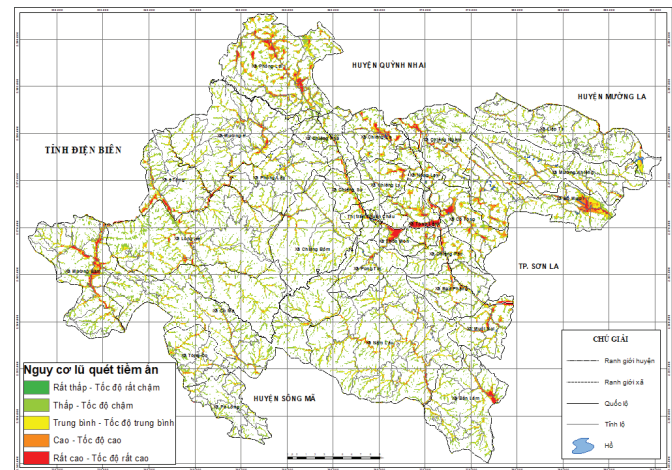
$$FFPI = \sum_{i=1}^n w_i x_i \quad (2)$$

Trong đó: FFPI là bản đồ nguy cơ lũ quét tiềm ẩn, w_i là trọng số của yếu tố thứ (i), x_i là yếu tố thứ (i), n là số yếu tố (từ 1 đến n - các lớp thông tin đã nêu ở trên)

Với trọng số được tính từ bảng 3, hàm được cụ thể hóa như sau:

$$FFPI = 0,28 * TWI + 0,11 * F + 0,05 * LS + 0,1 * SB + 0,25 * R + 0,13 * GM + 0,02 * S + 0,05 * DS \quad (3)$$

Kết quả thu được bản đồ nguy cơ lũ quét với các giá trị số khác nhau (hình 4). Ở dạng nguyên thủy, nó chưa đặc trưng cho một bản đồ cảnh báo sớm nguy cơ lũ quét.



		Thời gian xảy ra đỉnh lũ so với đỉnh mưa						
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0		
[Qmax] - [Qmax TS 2 năm]	1,0	1,0	1,6	2,2	2,8	3,4	Điểm tổng hợp	Nguy cơ lũ quét
	2,0	1,4	2,0	2,6	3,2	3,8		
	3,0	1,8	2,4	3,0	3,6	4,2		
	4,0	2,2	2,8	3,4	4,0	4,6		
	5,0	2,6	3,2	3,8	4,4	5,0		
		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0		
		[Qmax] / [Qmax TS 2 năm]						

< 1,75

1,75 - 2,5

2,5 - 3,25

3,25 - 4,0

4,0 - 5

Rất thấp

Thấp

Trung bình

Cao

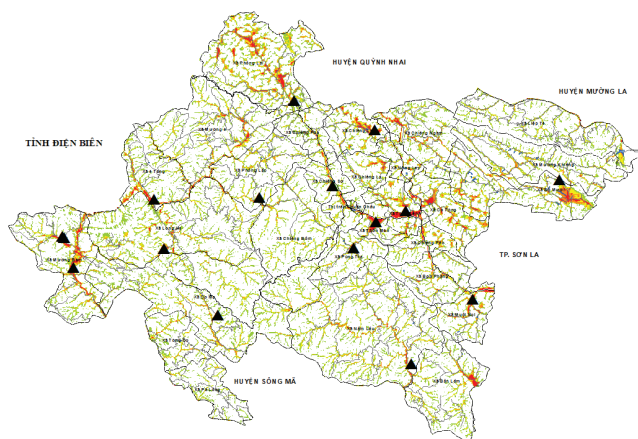
Rất cao

Hình 4. Bản đồ nguy cơ lũ quét tính và chi tiết mức nguy cơ lũ quét (FFPI) cho từng pixel.

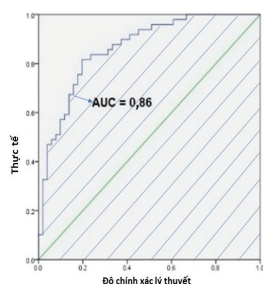
Khi so sánh với các số liệu và vị trí các điểm xảy ra lũ quét trong quá khứ từ năm 2000 tới nay, có sự phù hợp giữa thực tế và dự báo. Ở lưu vực suối Muội, huyện Thuận Châu, theo số liệu thống kê từ năm 2000 tới nay, lũ quét bắt đầu phát sinh khi lượng mưa đạt tới 150 mm/ngày. Ngay tại một dòng suối, cũng có nhiều vị trí có nguy cơ lũ quét khác nhau, điều đó được giải thích là do ảnh hưởng của các thông số khác nhau của mặt đệm.

Kiểm tra độ chính xác của bản đồ nguy cơ lũ quét huyện Thuận Châu

Hình 5 thể hiện sự tương đồng giữa những nơi có chỉ số nguy cơ lũ quét (FFPI) cao trên bản đồ nguy cơ so với những nơi đã từng xảy ra lũ quét cục bộ. Kết quả so sánh trên bản đồ cho thấy, các vị trí lũ quét xuất hiện trong quá khứ đều nằm trong các vùng có mức nguy cơ cao. Để kiểm tra đánh giá độ chính xác của kết quả nghiên cứu, phương pháp xây dựng đường cong thu nhận (receiver operating characteristic hay receiver operating curve - ROC) đã được áp dụng. Trong lý thuyết phát hiện tín hiệu [17, 18], tỷ lệ số tín hiệu nhận được (đúng) trên tổng số tín hiệu phát ra sẽ được sử dụng để đánh giá độ chính xác của hệ thống. Từ tín hiệu nhận được, phần mềm SPSS sẽ phân tích và vẽ một đường cong đặc điểm thu nhận tín hiệu (ROC) để xác định độ tin cậy của hệ thống. Mỗi điểm trên đường cong là tọa độ tương ứng với tần số tín hiệu thực trên trục thẳng đứng và tần suất tín hiệu lý thuyết trên trục ngang.



Hình 5. So sánh kết quả dự báo với các trận lũ lịch sử.

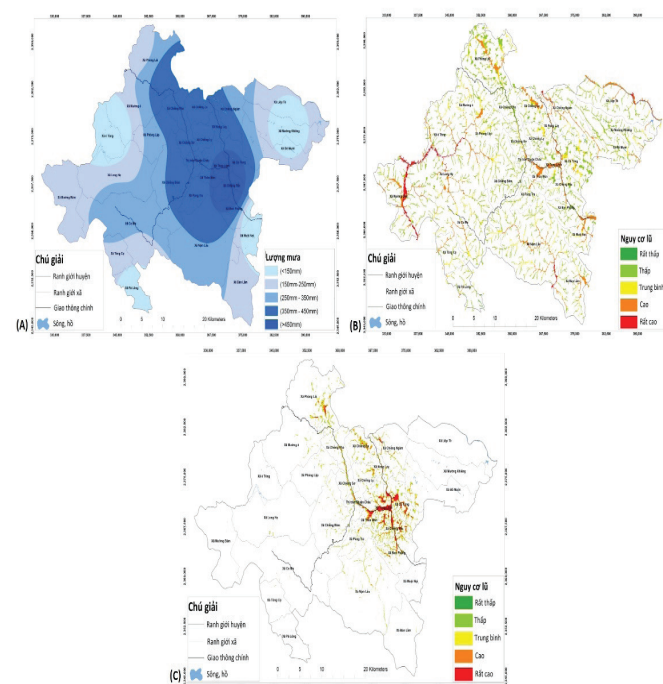


Hình 6. Đường cong ROC xây dựng từ hệ thống điểm kiểm tra lũ quét trong lịch sử so sánh với bản đồ nguy cơ lũ quét tại Thuận Châu.

Giá trị dưới đường cong (Area Under Curve - AUC) càng cao thì sự phân biệt giữa hai trạng thái chính xác (giá trị 1) và không chính xác (giá trị 0) là càng tốt. Khi giá trị AUC tăng lên thì đường cong sẽ tiến sát đến trục ngang phía trên có AUC = 1. Việc xác định mức độ chính xác dựa trên hệ thống điểm sau: 0,80-0,90 = rất tốt (A), 0,60-0,70 = tốt (B), 0,50-0,60 = sai (C). So sánh số liệu các điểm lũ quét đã xảy ra trong quá khứ và bản đồ nguy cơ lũ quét (hình 5), đường cong ROC được xây dựng trong hình 6 cho giá trị AUC = 0,86 cho thấy độ chính xác là khá tốt.

Xây dựng bản đồ cảnh báo sớm lũ quét cho huyện Thuận Châu

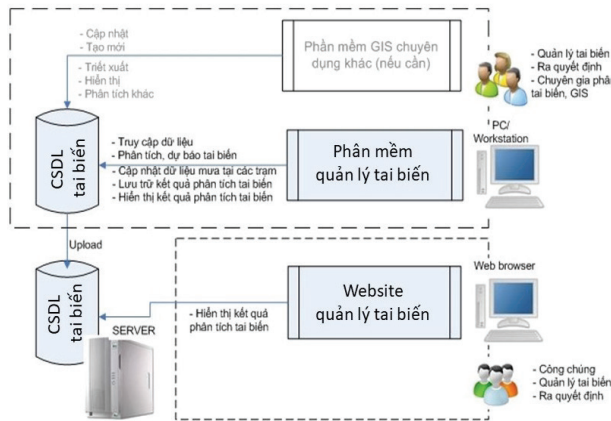
Hệ thống trạm thời tiết tự động chạy bằng năng lượng mặt trời được thiết lập cho mô hình 2 bao gồm 3 trạm IMETOS, có khả năng kết nối trực tuyến theo nguyên tắc “2 chiều” với trung tâm khí tượng toàn cầu Meteoblue của Thụy Sĩ. Áp dụng hàm tính (3), với lớp thông tin mưa dự báo 1 ngày (hoặc 2-6 ngày), bản đồ cảnh báo sớm được thành lập. Ở Thuận Châu, căn cứ vào số liệu thống kê trong giai đoạn 2000-2017 và để phù hợp với mô hình đánh giá, các ngưỡng mưa phát sinh lũ quét (Rmax) được phân chia chi tiết thành 5 cấp như sau: cấp 5: $R_{max} \geq 300$ mm/ngày; cấp 4: $250 < R_{max} < 300$ mm/ngày; cấp 3: $200 < R_{max} < 250$ mm/ngày; cấp 2: $150 < R_{max} < 200$ mm/ngày và cấp 1: $R_{max} < 150$ mm/ngày [19-21]. Ở những nơi có lượng mưa vượt quá ngưỡng, lũ sẽ xuất hiện (hình 7C).



Hình 7. Minh họa kết quả xử lý dự báo lũ quét theo lượng mưa dự báo tại Thuận Châu: (A) Bản đồ mưa theo dự báo, (B) Bản đồ nguy cơ lũ, (C) Bản đồ dự báo sớm lũ theo lượng mưa dự báo với ngưỡng phát sinh lũ quét là 150 mm/ngày [1].

Cấu trúc hệ thống cảnh báo sớm lũ quét

Quá trình xử lý thông tin mưa dự báo theo từng tọa độ của hệ thống trạm thời tiết tự động IMETOS [8-10] và tích hợp với bản đồ nguy cơ để cảnh báo sớm lũ quét được thực hiện bằng hệ thống WebGIS. Từ đó, thông tin được chuyển sang trang Web nhằm cung cấp thông tin cảnh báo sớm lũ quét tới người sử dụng [22-24]. Mô hình tổng quát và tính năng chính của hệ thống được thể hiện ở hình 8.



Hình 8. Mô hình tổng quát và tính năng chính của phần mềm cảnh báo sớm lũ quét.

Phần mềm được xây dựng dựa trên ngôn ngữ lập trình mã nguồn mở Python, PHP và cơ sở dữ liệu PostgreSQL/PostGIS [22]. Phần mềm được tổ chức đơn giản với các chức năng chính là: quản lý CSDL theo chuẩn ESRI, xử lý nội suy lượng mưa theo không gian, tích hợp các lớp thông tin để xây dựng bản đồ dự báo tai biến lũ quét và xuất dữ liệu dạng bản đồ và số liệu. Từ phần mềm, thông tin được

chuyển sang trang Web để cung cấp thông tin trực tuyến và chiết xuất bản tin SMS tới người sử dụng.

Kết luận

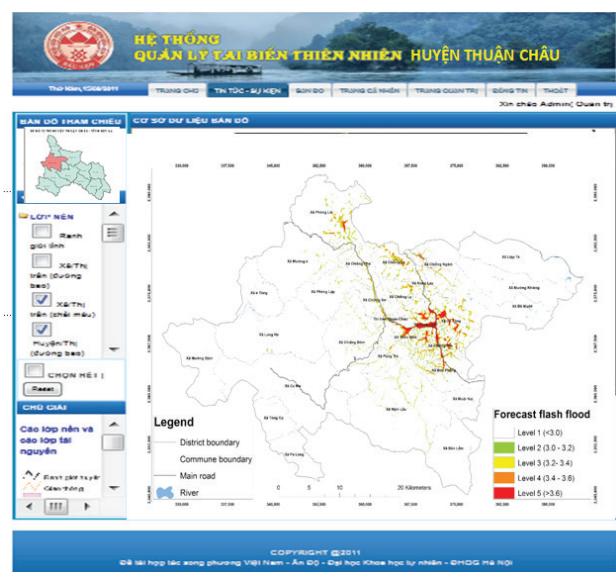
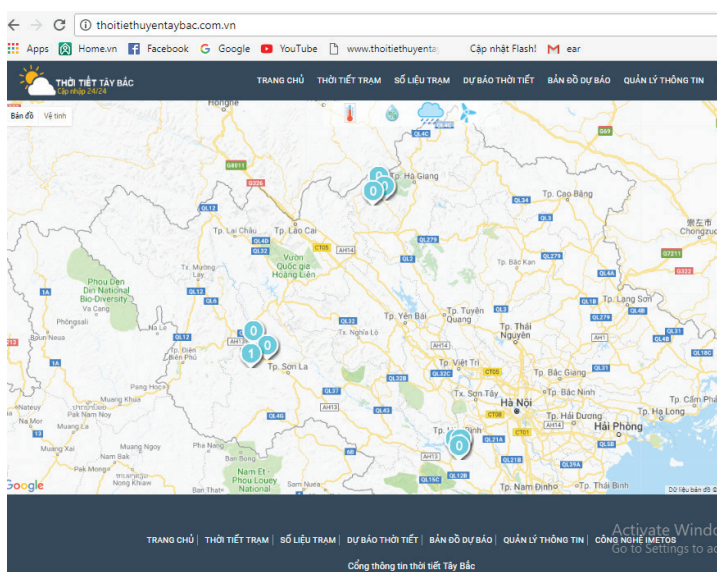
Trong điều kiện thiếu số liệu quan trắc hoặc rất hạn chế thì việc áp dụng viễn thám - GIS với tiếp cận lưu vực cho phép xây dựng bản đồ nguy cơ lũ quét ở vùng núi.

Trong quản lý tai biến, một hệ thống cảnh báo sớm lũ quét có thể là một phần mềm tích hợp duy nhất, song cũng có thể bao gồm cả phần mềm và trang Web hoạt động theo các công đoạn khác nhau (hình 9). Tuy nhiên, chúng phải đáp ứng được hai chức năng cơ bản là: xử lý nhanh thông tin mưa dự báo, cung cấp và truyền thông tin nhanh về vị trí có thể xảy ra tai biến cho những người quan tâm dạng bản tin SMS. Việc phát triển hệ thống cảnh báo sớm cần thiết đi theo cả hai hướng công nghệ và hướng ứng dụng [25]. Hiện nay, mô hình đã và đang được thử nghiệm, hiệu chỉnh để đưa ra những dự báo sát với thực tế.

Hệ thống đã và đang được sử dụng để phục vụ cảnh báo sớm nguy cơ tai biến lũ quét cho huyện Thuận Châu, Sơn La. Kết quả nghiên cứu đã và đang chuyển giao cho huyện và có thể áp dụng mở rộng cho những huyện khác ở vùng núi phía Bắc.

LỜI CẢM ƠN

Đây là sản phẩm của đề tài “Nghiên cứu xây dựng mô hình và hệ thống dự báo thời tiết tiểu vùng và cảnh báo nguy cơ lũ quét, cháy rừng và sâu bệnh nông nghiệp cấp huyện vùng Tây Bắc”, mã số KHCN-TB 13C/13-18. Đề tài được tài trợ bởi Chương trình KH&CN phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc, ĐHQGHN.



Hình 9. Giao diện chính của phần mềm (trái) và trang web cảnh báo tai biến (phải).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Cao Đăng Dư, Lê Bắc Huỳnh (2000), *Lũ quét, nguyên nhân và biện pháp phòng tránh*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [2] World Meteorological Organization (2007), *Flash Flood Guidance System*.
- [3] A. Matkan, A. Shakiba, H. Pourali, H. Azari (2009), "Flood early warning with integration of hydrologic and hydraulic models, RS and GIS (Case Study: Madarsoo Basin, Iran)", *World Applied Sciences Journal*, **6**(12), pp.1698-1704.
- [4] C.D. Mehmet, V. Anabela, K. Ercan (2009), "Flow forecast by SWAT model and ANN in Pracana basin, Portugal", *Advances in Engineering Software*, **40**, pp.467-473.
- [5] Y. Jie, D.T Ronald, D. Bahram (2006), "Applying the HEC-RAS model and GIS techniques in river network floodplain delineation", *Canadian Journal of Civil Engineering*, **33**(1), pp.19-28
- [6] Ministry of Land, Infrastructure and Transport - Japan (2014), *Guideline for Development of warning and evacuation system against seismic disasters in Developing countries*, pp.102.
- [7] Zhou Jinxing, Wang Yan, and Liu Yijun (2004), *A review of an early-warning technique of flash flood and debris flow disaster*, ISCO 2004 - 13th International Soil Conservation Organisation Conference, Brisbane, Australia, pp.5.
- [8] <https://www.meteoblue.com/en/weather/forecast/>
- [9] <http://www.thoitiethuyentaybac.com.vn>
- [10] <http://www.thoitiethanong.vn>
- [11] Nguyễn Ngọc Thạch, Dương Văn Khảm (2012), *Địa thông tin ứng dụng*, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, tr.67-83.
- [12] EU Associated Programme on Flood Management (APFM) (2007), *Guidance on flash flood management, recent experiences from Central and Eastern Europe*, pp.1-61.
- [13] Forestiera, D. Caracciolo, E. Arnonea, L.V. Noto (2016), *Derivation of rainfall thresholds for flash flood warning in a Sicilian basin using a hydrological model*, 12th International Conference on Hydroinformatics, HIC.
- [14] T.L. Saaty (1980), *The Analytic Hierarchy Process*, McGraw-Hill, New York, pp.1-6.
- [15] James Brewster (2009), *Development of the Flash Flood Potential Index*.
- [16] Jeffrey Zogg and Kevin Deitsch (2013), *The Flash Flood Potential Index at WFO Des Moines, Iowa*.
- [17] H. Stanislaw, N. Todorov (1999), "Calculation of signal detection theory measures", *Behavior Research Methods, Instruments, and Computers*, pp.137-149, PMID 10495845.
- [18] T.A. Schonhoff, A.A. Giordano (2006), *Detection and Estimation Theory and Its Applications*, New Jersey: Pearson Education (ISBN 0-13-089499-0).
- [19] Nguyễn Khanh Vân, Nguyễn Ngọc Thạch (2015), *Xây dựng cơ sở dữ liệu phân vùng khí hậu Tây Bắc*, Đề tài xây dựng cơ sở dữ liệu liên ngành vùng Tây Bắc - Chương trình KH&CN phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc - Việt Nam giai đoạn 2013-2018.
- [20] Nguyễn Đức Ngữ, Nguyễn Trọng Hiệu (2013), *Khí hậu và tài nguyên khí hậu Việt Nam*, NXB Khoa học và kỹ thuật.
- [21] Bộ Xây dựng (2008), *QCXDVN 02: 2008/BXD, Quy chuẩn xây dựng Việt Nam*, Sổ liệu dùng trong xây dựng.
- [22] Shabbir Challawala, et al. (2017), *MySQL 8 for Big Data*, Packt Publishing.
- [23] S. Jirapon, and O. Chaiwat (2011), "Real-time flood monitoring and warning system", *Songklanakarin J. Sci. Technology*, **33**(2), pp.227-235.
- [24] W. Joko (2010), "Flood early warning system develop at Garang River Semarang using information technology base on SMS and Web", *International Journal of Geomatics and Geosciences*, **1**(1), pp. 14-28.
- [25] Mark Jackson, Brian McInerney, and Greg Smith (2005), *Use of a GIS-based flash flood potential in the flash flood warning decision making process*, 21st International Conference on Interactive Information Processing Systems (IIPS) for Meteorology, Oceanography, and Hydrology.

Nguyên nhân suy thoái giếng khoan khu vực có thành tạo bờ rời vùng ĐBSCL và giải pháp phục hồi nâng cao hiệu suất giếng khoan

Lương Văn Thanh*, Phạm Văn Tùng

Viện Kỹ thuật biển, Viện Khoa học thủy lợi Việt Nam

Ngày nhận bài 26/1/2018; ngày chuyển phản biện 1/2/2018; ngày nhận phản biện 11/4/2018; ngày chấp nhận đăng 17/4/2018

Tóm tắt:

Vùng Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) có mật độ sông, rạch dày đặc, nhưng vào thời điểm mùa khô nguồn nước ngọt cung cấp cho sinh hoạt lại khá khan hiếm do ảnh hưởng của xâm nhập mặn (từ biển) và ô nhiễm từ nước phèn nội tại. Do nhu cầu cần sử dụng nước ngọt quanh năm nên trên địa bàn ĐBSCL có hàng nghìn giếng khoan công suất lớn đang hoạt động. Số lượng các giếng khoan ngày càng gia tăng hàng năm theo nhu cầu sử dụng nước. Tuy nhiên, dưới tác động của các yếu tố như ảnh hưởng của mặn, phèn, phèn sét... và các chất hóa học tồn tại trong nước ngầm, rất nhiều giếng khoan sau một thời gian đưa vào sử dụng đã bị suy thoái, làm ảnh hưởng rất lớn đến khả năng khai thác. Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về nguyên nhân gây suy thoái do nội tại bản thân các giếng khoan vùng địa chất có thành tạo bờ rời của ĐBSCL và đưa ra các giải pháp khoa học và công nghệ (KH&CN) phù hợp để xử lý nhằm nâng cao hiệu suất khai thác các giếng khoan này.

Từ khóa: cải tạo giếng khoan, hiệu suất khai thác, ô nhiễm nước ngầm, suy thoái giếng khoan, thành tạo bờ rời.

Chỉ số phân loại: 1.7

Mở đầu

Theo thống kê chưa đầy đủ từ nguồn tài liệu cấp phép khai thác của Cục Quản lý Tài nguyên nước, các Sở Tài nguyên và Môi trường, tài liệu khảo sát của Liên đoàn Điều tra và quy hoạch tài nguyên nước miền Nam, ở Đồng bằng Nam Bộ [1] có khoảng 2.420 lỗ khoan khai thác nước dưới đất trong các tầng chứa nước đá bờ rời, 116 giếng khai thác trong các tầng chứa nước bazan cùng đá cứng có đường kính và độ sâu khác nhau. Số lỗ khoan khai thác ở các tầng, phức hệ chứa nước được thống kê như sau: các tầng chứa nước Pleistocen (qp1 và qp2-3) có 432 lỗ khoan; các tầng chứa nước Pliocen (n2) có 1.840 lỗ khoan; tầng chứa nước Miocen thượng (n13) là 148 lỗ khoan; phức hệ chứa nước trong các thành tạo bazan là 66 lỗ khoan; phức hệ chứa nước trong các thành tạo Jura là 50 lỗ khoan. Trong thực tế, số lượng lỗ khoan khai thác có thể còn cao hơn nhiều lần do ở đây chưa tiến hành được công tác kiểm kê tài nguyên nước dưới đất.

Sau một thời gian đưa vào sử dụng, nhiều giếng khoan có tốc độ suy thoái rất nhanh, làm cho nguồn nước khai thác bị suy giảm. Hầu hết các giếng hư hỏng hay bị suy thoái nặng đều bị hủy bỏ và đơn vị quản lý thường khoan

giếng mới để thay thế, làm tốn kém thêm chi phí. Ngoài ra, các giếng bị suy thoái và không còn được sử dụng tiềm ẩn nguyên nhân gây ô nhiễm nguồn nước ngầm tầng sâu do có khả năng dẫn nguồn ô nhiễm từ mặt đất xuống.

Hiện chưa có một tiêu chuẩn, quy trình cụ thể nhằm phân tích nguyên nhân suy thoái của từng loại giếng khoan cũng như các giải pháp xử lý thích hợp. Các giải pháp mới chỉ dừng ở mức dùng máy nén khí súc rửa lại giếng khoan và sử dụng một số loại hóa chất để làm tan mảng bám trong các giếng khoan suy giảm hiệu suất khai thác do các nguyên nhân như ống lọc bị ăn mòn điện hóa, lấp nhét do sét, cát mịn, bị đóng cặn do sự tích tụ của các vi khuẩn hấp thụ sắt, mangan...

Phân tích hiện trạng, tìm nguyên nhân suy thoái do nội tại của bản thân giếng khoan khu vực ĐBSCL, từ đó đưa ra các giải pháp KH&CN để phục hồi nâng cao hiệu suất giếng khoan cho mỗi loại hình suy thoái khác nhau là mục tiêu hướng đến.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Địa hình của vùng ĐBSCL tương đối bằng phẳng, độ cao trung bình là 3-5 m, có khu vực chỉ cao 0,5-1 m so với

*Tác giả liên hệ: Email: thanhluong56@yahoo.com

The reasons for the deterioration of water wells in the unconsolidated areas of the Mekong River Delta and the solutions for restoring and improving the water wells

Van Thanh Luong*, Van Tung Pham

Institute of Coastal and Offshore Engineering, VAWR

Received 26 January 2018; accepted 17 April 2018

Abstract:

There is a high density of rivers and canals in the Mekong River Delta, but the lack of fresh water for domestic water supply due to the effects of salinity intrusion and acid water from the acid sulphate soils often occurs during the dry season. Due to the fresh water demand all year around, there are thousands of high productivity drilled wells in operation in the Mekong River Delta. The number of wells is increasing yearly according to the water demand. However, the effects of salinity, acid, clay, and chemical materials in the ground water cause the degradation of drilled wells. The paper has identified the reasons for the degradation, that is, the internal problems of wells themselves in the unconsolidated formations in the Mekong River Delta and provided the suitable scientific and technological solutions to improve the well performance.

Keywords: ground water pollution, unconsolidated formations, well deterioration, well improvement, well pumped productivity.

Classification number: 1.7

mực nước biển, được hình thành từ những trầm tích phù sa và bồi dần qua những kỷ nguyên thay đổi mực nước biển; qua từng giai đoạn kéo theo sự hình thành những giồng cát dọc theo bờ biển.

Những hoạt động hỗn hợp của sông và biển đã hình thành những vạt đất phù sa phì nhiêu dọc theo đê ven sông lẫn dọc theo một số giồng cát ven biển và đất phèn trên trầm tích đầm mặn trũng thấp như vùng Đồng Tháp Mười, Tứ giác Long Xuyên - Hà Tiên, Tây nam sông Hậu và Bán đảo Cà Mau.

Đặc điểm địa chất thủy văn (ĐCTV) và tài nguyên nước dưới đất

Theo [1], đặc điểm ĐCTV trong vùng đã được mô tả trong báo cáo thành lập bản đồ ĐCTV Việt Nam tỷ lệ 1:500.000; báo cáo lập bản đồ ĐCTV Đồng bằng Nam Bộ tỷ lệ 1:200.000 và báo cáo kết quả thực hiện dự án Neogen - Đệ tứ vùng Đồng bằng Nam Bộ. Báo cáo thứ nhất đã phân chia ra 4 tầng, phức hệ chứa nước trong trầm tích bờ rời là Holocen, Pleistocen, Pliocen và Miocen. Báo cáo thứ hai phân chia mặt cắt ĐCTV trầm tích bờ rời thành 5 tầng chứa là: Holocen, Pleistocen giữa - muộn, Pleistocen sớm, Pliocen và Miocen muộn. Trong báo cáo phân chia địa tầng Neogen - Đệ tứ dựa vào cấu trúc địa chất Đồng bằng Nam Bộ bổ sung thêm các tài liệu nghiên cứu mới, các tác giả đã phân chia chi tiết hơn các trầm tích bờ rời thành 8 tầng chứa nước: Holocen, Pleistocen thượng, Pleistocen trung - thượng, Pleistocen hạ, Pliocen trung, Pliocen hạ, Miocen thượng và Miocen trung - thượng.

Nhìn chung, những cách phân tầng ĐCTV nêu trên là giống nhau vì cùng căn cứ vào địa tầng, địa chất để phân chia ranh giới các tầng chứa nước. Sự khác nhau chủ yếu là vạch ranh giới các tầng chứa nước, người thì gộp lại, người thì chia nhỏ địa tầng chứa nước ra làm nhiều tầng chứa nước khác nhau; khác nhau về cách thể hiện độ giàu nước, chất lượng nước trên bản đồ. Trên cơ sở các phân chia địa tầng ĐCTV như đã trình bày ở trên, các đơn vị chứa nước trong vùng Đồng bằng Nam Bộ được mô tả chi tiết trong báo cáo, trong đó có 6 tầng chứa nước đang được khai thác sử dụng nhiều nhất và được quan trắc thường xuyên bằng mạng lưới quan trắc quốc gia và địa phương

Và cũng theo kết quả đề tài KC08.06/11-15 [1], tổng lượng tài nguyên nước dưới đất Đồng bằng Nam Bộ (65.615.503,33 m³/ngày) được hình thành chủ yếu từ nguồn tích chứa trong tầng chứa nước (60.527.608,33 m³/ngày), nguồn bổ cập tự nhiên không đáng kể (5.087.895,00 m³/ngày gồm: từ nước mưa, dòng chảy tự nhiên qua ranh giới và tổng lượng bổ cập từ hồ Dầu Tiếng). Vì vậy, trữ lượng khai thác an toàn phải dựa vào nguồn thấm xuyên giữa các tầng chứa nước trong quá trình khai thác (bảng 1).

Bảng 1. Trữ lượng khai thác nước an toàn khu vực Nam Bộ theo tầng chứa nước [1].

Theo tầng chứa nước

Tầng chứa nước	Khối lượng nước tính trọng lực, V_d (m ³)	Khối lượng nước tính dân hồi, V_{dh} (m ³)	Khối lượng nước tính $V_n = V_d + V_{dh}$	Tải nguyên tính, Q_n (m ³ /ngày)	Lượng bổ cấp, Q_{bc} (m ³ /ngày)	Tiềm năng tải nguyên, Q_{nn} (m ³ /ngày)	Trữ lượng khai thác an toàn, Q_{ktat}
Qp3	53.675.687.559,72	1.261.378.657,65	54.937.066.217,37	5.493.706,62	-	5.493.706,62	1.648.111,99
Qp2-3	127.601.346.230,95	145.587.873,31	127.746.934.104,26	12.774.693,41	2.907.000,00	15.681.693,41	4.704.508,02
Qp1	86.261.089.278,22	1.437.684.821,30	87.698.774.099,52	8.769.877,41	1.803.000,00	10.572.877,41	3.171.863,22
n_2^1	115.592.772.351,33	192.654.620,59	115.785.426.971,91	11.578.542,70	468.000,00	12.046.542,70	3.613.962,81
n_1^1	150.510.559.246,49	44.267.811,54	150.554.827.058,03	15.055.482,71	10.000,00	15.065.482,41	4.519.644,81
n_1^3	69.620.257.381,14	23.206.752,46	69.643.464.133,60	6.964.346,41	-	6.964.346,41	2.089.303,92
Tổng	603.261.712.047,84	3.104.780.536,85	606.366.492.584,69	60.636.649,26	5.188.000,00	65.824.649,26	19.747.394,78

Theo địa phương

TT	Tầng chứa nước	Khối lượng nước tính trọng lực, V_d (m ³)	Khối lượng nước tính dân hồi, V_{dh} (m ³)	Khối lượng nước tính $V_n = V_d + V_{dh}$	Tải nguyên tính, Q_n (m ³ /ngày)	Nguồn bổ cấp, Q_{bc} (m ³ /ngày)	Tiềm năng tải nguyên, Q_{nn} (m ³ /ngày)	Trữ lượng khai thác an toàn, Q_{ktat} (m ³ /ngày)
1	An Giang	14.833.857.522,04	102.935.583,80	14.935.557.590,41	1.493.555,76	-	1.493.555,76	448.066,73
2	BR-VT	2.922.998.576,71	36.206.951,76	2.959.205.528,47	295.920,55	338.258,00	634.178,55	291.730,97
3	Bạc Liêu	71.197.045.131,70	673.072.734,23	71.616.314.293,14	7.161.631,43	-	7.161.631,43	2.148.489,43
4	Bến Tre	5.746.776.177,61	9.389.260,63	5.755.035.598,37	575.503,36	-756.703,00	575.503,36	172.651,01
5	Bình Dương	5.556.331.786,47	7.201.732,54	5.563.092.343,19	556.309,23	-	1.313.012,23	620.914,57
6	Cà Mau	54.388.718.074,47	556.915.611,66	54.708.737.643,40	5.470.873,76	-	5.470.873,76	1.641.262,13
7	Cần Thơ	41.362.892.714,91	538.785.099,82	41.752.539.729,65	4.175.253,97	1.509.685,00	4.175.253,97	1.252.576,19
8	Đồng Nai	2.966.488.134,18	13.820.150,08	2.970.695.063,60	297.069,51	-	1.806.754,51	994.931,85
9	Đồng Tháp	65.504.003.106,31	257.803.515,14	65.687.036.545,99	6.658.703,65	-	6.568.703,65	1.970.611,10
10	Hậu Giang	38.428.109.639,34	454.131.929,18	38.729.811.133,11	3.872.981,11	-	3.872.981,11	1.161.894,33
11	Kiên Giang	71.372.517.547,96	763.294.282,87	71.871.971.577,20	7.187.197,16	-	7.187.197,16	2.156.159,15
12	Long An	71.645.590.018,72	257.907.532,59	71.861.121.325,78	7.186.112,13	-	7.186.112,13	2.155.833,64
13	Sóc Trăng	48.797.768.659,38	581.673.520,50	49.239.934.727,93	4.923.993,47	-	4.923.993,47	1.477.198,04
14	Tiền Giang	43.365.829.527,36	135.176.868,60	43.492.898.533,47	4.349.289,85	-	4.349.289,85	1.304.786,96
15	TP Hồ Chí Minh	27.957.269.918,60	177.729.281,55	28.104.978.129,75	2.810.497,81	451.339,00	3.261.836,81	1.113.952,74
16	Trà Vinh	30.842.051.118,78	474.390.731,54	31.218.845.319,98	3.121.884,53	-	3.121.884,53	936.565,36
17	Vĩnh Long	4.788.219.201,05	41.134.315,59	4.823.809.207,66	482.380,92	-	482.380,92	144.714,28
Toàn DBXB		601.676.466.855,60	5.081.569.102,09	605.276.083.324,84	60.527.608,33	5.087.895,00		19.991.873,50

Ghi chú: BR-VT là Bà Rịa - Vũng Tàu.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu được tiến hành trên hệ thống các giếng khoan trong thành tạo bờ rời khu vực Nam Bộ được thực hiện trong đề tài KH&CN cấp nhà nước mã số ĐTĐL.CN-66/15 [2]. Chúng tôi đã tiến hành đánh giá đặc điểm ĐCTV, đặc điểm tầng chứa nước, cấu trúc giếng khoan, hiện trạng suy giảm lưu lượng, hiệu suất của các giếng khoan khai thác. Những phương pháp sau đây được sử dụng trong quá trình thực hiện:

Khảo sát thu thập thông tin, thông số kỹ thuật các giếng khoan ngoài thực tế khu vực nghiên cứu.

Sử dụng phương pháp đo camera trong các lỗ khoan điển hình bị suy giảm nguồn nước.

Phân tích nguyên nhân suy thoái giếng khoan và căn cứ

các biện pháp kỹ thuật mới đề xuất các giải pháp xử lý cải tạo các giếng khoan đã bị suy thoái.

Kết quả và thảo luận

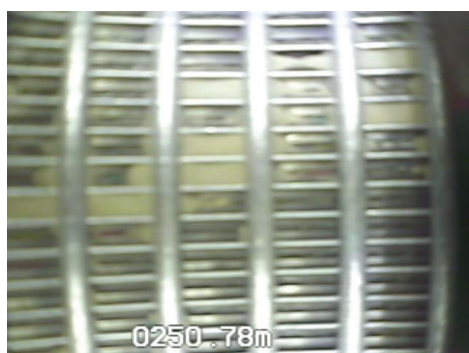
Các nguyên nhân suy thoái do nội tại bản thân giếng khoan

Suy thoái do tác động của vi sinh vật: nơi có nguồn nước dưới đất nhiễm phèn, trong nước có chứa sắt, chất hữu cơ, N và P là thức ăn tốt và là môi trường thuận lợi để một số loại vi khuẩn phát triển như vi khuẩn hấp thụ sắt, vi khuẩn hấp thụ mangan và các loại vi khuẩn hữu cơ khác. Các loại vi khuẩn này trong quá trình hoạt động sống tạo ra các sản phẩm hỗn hợp gắn kết các hạt bùn bẩn vô cơ và hữu cơ có trong nước, làm tắc, chít các khe rỗng của tầng chứa nước quanh ống lọc và gây hiện tượng ăn mòn, rỉ sét, làm thoái hóa kết cấu giếng. Các hiện tượng suy thoái giếng do đặc tính của tầng chứa nước được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Một số hiện tượng suy thoái giếng do đặc tính tầng chứa nước [3].

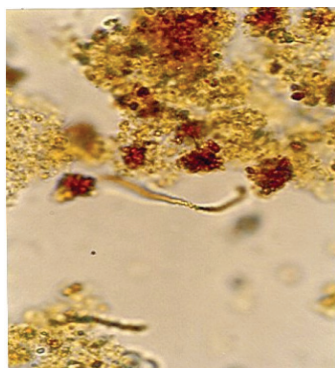
Cấu tạo địa chất tầng chứa nước	Các hiện tượng thường xuất hiện	Chu kỳ làm sạch
Cát bồi lắng	Tắc do lắng đọng cát mịn sét, lắng đọng và mảng bám do hợp chất sắt, mangan và bit tắ do vi khuẩn làm giảm công suất giếng, hư hại kết cấu giếng	2-5 năm
Cát sạn sỏi	Bit tắ các khe rỗng của lớp chứa nước, hư hại kết cấu giếng, tăng lượng cát lọt vào giếng	6-10 năm
Đá vôi nứt nẻ	Bit tắ do cặn hóa học và sinh học bám vào các khe nứt và mạch hở, nước đục do sét, phù sa, lắng đọng cặn carbonnat	6-12 năm
Nham thạch	Bit tắ do cặn bám, sét	6-12 năm
Lớp vỏ định hình	Bit tắ các khe rỗng do lắng đọng sét, bùn, sản phẩm khoáng hóa	12-15 năm
Trầm tích rắn	Bit tắ do sắt và mangan hòa tan giảm công suất giếng	6-8 năm
Trầm tích bờ rời	Lọt cát mịn, phù sa, sét bit tắ sinh học, dính bám, làm tắc lỗ rỗng do lắng đọng hóa học, phá hoại kết cấu giếng	5-8 năm

Vấn đề về vi khuẩn hấp thụ sắt hay mảng bám rỉ sét được biết đến là một vấn đề phức tạp và có phạm vi rộng. Đó là một hiện tượng tự nhiên, các vi sinh vật tương tác với các kim loại và khoáng chất trong môi trường xung quanh. Các mảng bám rỉ sét ảnh hưởng đến giếng khoan, hệ thống cấp nước trên toàn thế giới. Ở một số địa điểm nó có thể gây ra những thiệt hại lớn nhưng ở những vùng khác tác hại là không đáng kể. Kết quả khảo sát đo đạc bằng camera trong các giếng khoan khu vực ĐBSCL thuộc đề tài KH&CN mã số ĐTĐL.CN66/15 [2] đã phát hiện ra hầu hết các giếng khoan đều bị tác động của vi sinh vật làm suy giảm khả năng khai thác của giếng khoan ở các mức độ khác nhau (hình 1).

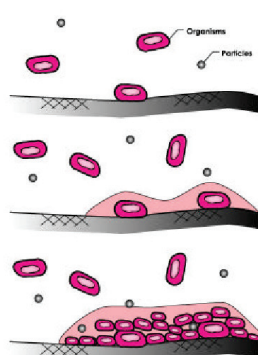


Hình 1. Một phần của ống lọc đã bị lấp nhét [2].

Theo International School of Well Drilling, vi khuẩn hấp thu sắt là một loại mảng bám trong số rất nhiều loại, bao gồm tính chất bùn nhớt từ màu vàng nhạt cho đến màu trắng của gốc lưu huỳnh. Mảng bám mangan, thậm chí nhôm cũng được tìm thấy trong một số hệ thống cung cấp nước ngầm. Mảng bám sắt và các loại mảng bám khác chứa các màng sinh học mà ở đó có các vi sinh vật còn hoạt động hoặc đã chết, phần vỏ, thân của chúng, các chất thải bài tiết cùng các chất khác của quá trình trao đổi chất cũng như các phân tử oxit, hydroxit kết dính chặt vào nhau (hình 2 và 3).



Hình 2. Mảng bám sắt và các loại khác qua kính hiển vi [4].



Hình 3. Quá trình tạo thành mảng bám vi sinh [4].

Các phân tử sắt thường được bao phủ bởi các cấu trúc vi khuẩn bên ngoài. Tuy nhiên, các dạng vi khuẩn hiện nay bao gồm rất nhiều loại và việc xác định cụ thể chủng loại là rất khó, thậm chí một số loại còn chưa được đề cập trong các tài liệu. Những mảng sinh học này là sản phẩm tự nhiên và thông thường chúng không có hại. Những mảng bám sắt tự nhiên thường hoạt động như một lớp lọc sắt sơ bộ bên trong giếng, do đó cũng có thể có tác dụng tích cực trong một số trường hợp.

Các yếu tố gây ra mảng bám sắt một cách tự nhiên và biến đổi theo chiều hướng xấu đi bao gồm: việc thiết kế và lựa chọn vật liệu giếng, ống dẫn, ống lọc hoặc do biện pháp xử lý nước không đảm bảo và quá trình khai thác giếng.

Việc thiết kế, lựa chọn vật liệu không phù hợp hoặc sai sót trong quá trình thi công có thể dẫn đến sự ăn mòn, tăng tính chất oxy hóa hoặc hạn chế sự làm việc của ống lọc, ống dẫn, khóa van và sự thâm nhập của các loại vi sinh vật không mong muốn.

Suy thoái do các chất hóa học: trong nước ngầm có chứa sắt và mangan hòa tan, do vận tốc và áp lực nước quanh giếng thay đổi, dẫn đến hiện tượng lắng đọng hợp chất sắt và mangan. Trong thời gian dài sử dụng giếng khoan, nước có độ cứng cao sẽ lắng đọng CaCO_3 , các vật liệu kết tủa này sẽ bám quanh hạt cát - sỏi ở thành khe rỗng ống lọc gây bít - tắc giếng, làm suy giảm hiệu suất khai thác của giếng khoan. Sự ảnh hưởng của các thông số thủy hóa đến quá trình suy thoái giếng được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Sự thay đổi các thông số thủy hóa làm tăng quá trình suy thoái giếng [5].

Thay đổi các chỉ số	Nguyên nhân và hậu quả
Độ hòa tan của sắt và mangan	Thay đổi điều kiện oxy hóa khử, áp lực khí nước.
pH	Thay đổi cân bằng động của các hợp chất carbonnat.
Bicarbonnat HCO_3^-	Gây thay đổi áp lực khí giải phóng CO_2 do xâm nhập mặn, do nước rỉ qua ống vách từ tầng trên xuống.
Độ dẫn điện của nước	Do môi trường thay đổi.
Nhiệt độ nước	

Một nguyên nhân khác xảy ra khá phổ biến ở khu vực ĐBSCL mà đề tài ĐTĐL.CN66/15 [2] đã khảo sát bằng camera và phát hiện ra được là ống chống bị thủng, xảy ra với các giếng khoan có ống chống bằng thép tráng kẽm. Trong nước ngầm có nhiều tầng nước nhiễm mặn, các ống khi chống bắt buộc phải nối với nhau theo chiều dài và các điểm nối bằng đường hàn là nơi dễ bị ăn mòn nhất, mặc dù đã có các giải pháp hạn chế ăn mòn. Qua thời gian, ống bị ăn mòn tạo thành lỗ thủng và nước mặn xâm nhập vào tầng chứa nước ngọt (thông tầng) cũng như lẫn vào nước khai thác. Khi lỗ thủng đủ lớn (thường xảy ra nhiều nơi trên ống chống dọc chiều sâu giếng) và nước nhiễm mặn vượt quá tiêu chuẩn cho phép thì người sử dụng bắt buộc phải hủy bỏ giếng mà khó có thể cải tạo được (hình 4 và 5).



Hình 4. Vết nứt tại độ sâu 20,90 m [2].



Hình 5. Vết thủng tại mối hàn nối ống ở độ sâu 44,92 m [2].

Ở đới chứa nước nằm gần mặt đất thì thành phần lớp cặn hóa học thường liên quan đến sự lắng đọng các hợp chất của sắt như Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$... Nguyên nhân là do khí CO_2 tách rời khỏi nước dưới đất và sự bão hòa khí O_2 được cung cấp từ không khí. Người ta phân biệt được cặn sắt bởi đặc điểm màu vàng, làm bẩn tay. Sự có mặt của nó ở trong nước được thể hiện bằng các mảng cặn bám ở ống thu nước và máy bơm.

Suy thoái do nguyên nhân cơ học: nguyên nhân cơ bản do lựa chọn không phù hợp kích thước ống lọc so với các đới xung quanh. Nếu kích thước của lỗ đục trên ống lọc quá lớn và hạt sỏi lọc ngược sẽ dẫn đến sự cát hóa giếng khoan. Ngược lại, nếu kích thước lỗ đục ống lọc nhỏ quá sẽ xảy ra cặn cơ học. Theo thời gian những hạt cát được tích đọng lại ngày càng nhiều, tạo thành lớp cặn bao quanh bề mặt ống lọc, gây cản trở sự vận động của nước đến giếng khoan. Để thiết kế ống lọc và chọn kích thước sỏi lọc ngược hợp lý, thì việc thử nghiệm để xác định thành phần hạt của đới chứa nước là rất cần thiết.

Dưới tác dụng cơ học, nước sẽ đi qua lớp cát sỏi bao quanh ống lọc vào giếng có tác dụng như quá trình lọc cơ học, làm chặt các hạt cát lại do tác dụng của dòng chảy và giữ các hạt bùn bần trên bề mặt, làm giảm kích thước lỗ rỗng, sau thời gian dài sẽ làm giảm hiệu suất khai thác.

Một số nguyên nhân khác cũng thường xảy ra ở khu vực ĐBSCL mà đề tài ĐTĐL.CN66/15 [2] đã khảo sát bằng camera và phát hiện ra được là ống bị vỡ (thường là ống nhựa uPVC), có thể do nhiều nguyên nhân như: i) Việc đặt bơm khai thác ở một vị trí lâu ngày, bơm hoạt động có độ rung cọ vào thành giếng làm hư hỏng ống chống; ii) Ống bị vỡ có thể do quá trình thi công hay trong khi vận hành, đặc biệt là các điểm nối làm vỡ ống; iii) Máy bơm chìm hoạt động quá tải tạo ra nhiệt độ cao xung quanh bơm trong khi nước không kịp làm mát gây biến dạng ống chống thành giếng.

Đề xuất các giải pháp xử lý suy thoái nâng cao hiệu suất giếng khoan

Các bước xử lý suy thoái

Sau khi xác định được nguyên nhân gây suy thoái giếng khoan sẽ đưa ra các giải pháp xử lý suy thoái phù hợp với từng trường hợp. Mỗi giải pháp xử lý nâng cao hiệu suất giếng khoan đều cần trải qua quy trình xử lý theo các bước như sau:

Bước 1: xác định các thông số thiết kế và khảo sát hiện trạng đặc trưng của giếng (đường kính ống chống, ống lọc; độ sâu giếng; kết cấu giếng, vật liệu kết cấu, lưu lượng, chất lượng nước, mực nước tĩnh - động...).

Bước 2: tháo dỡ các thiết bị khai thác bên trong giếng,

chuẩn bị không gian xử lý thông thoáng nhưng tách biệt, mương dẫn nước.

Bước 3: bơm vét nước ô nhiễm, vật liệu lắng cặn, tạp chất khỏi giếng khoan. Vận hành bơm giếng để đảm bảo làm sạch các vật liệu lơ lửng có thể có trong nước giếng. Có thể khử trùng khi biết nước đã bị nhiễm khuẩn.

Bước 4: khôi phục sửa chữa các hư hại lòng giếng.

Bước 5: xử lý giếng (tùy thuộc và phương pháp được chọn).

Bước 6: tái trám lấp miệng giếng, sử dụng sét sạch và xây lấp hệ thoát nước xung quanh giếng.

Xử lý do lớp sỏi và cát quanh giếng bị đóng cặn, lèn chặt

Mục đích phương pháp này là dùng tác động vật lý để lấy đi các chất cặn bám trên ống giếng, ống lọc, trong lớp sỏi lọc ngược và trong các khe rỗng của lớp cát, sạn quanh giếng để phục hồi lại khả năng dẫn nước ban đầu của giếng. Phương pháp này chính là phương pháp cơ học.

Trước tiên, dùng chổi quét để làm sạch cặn bám phía trong ống lọc khi có các hạt cát mắc vào khe hở của ống lọc hoặc sỏi chen lấp bên ngoài khe ống lọc. Sau khi dùng chổi quét làm thông mạch rỗng trong lớp cát, sét thì dùng piston để tạo xung, phương pháp này cũng được đưa từ trên miệng giếng xuống nhằm gây sự xáo động làm co giãn lớp sỏi và cát quanh ống lọc. Sau đó, bơm rút nước tăng cường qua ống lọc để kéo cặn bám trong các lớp sỏi cát đi vào ống lọc. Gắn 2 mặt bích, một phía trên và một phía dưới của khoảng bơm hút để cho vận tốc nước đi qua khe ống lọc tăng gấp 5 lần khi bơm bình thường. Khoảng cách giữa hai mặt bích L_b và lưu lượng bơm lên Q_b tính theo công thức:

$$L_b = \frac{L_{\text{ống lọc}}}{5} \times \frac{Q_b}{Q_{kt}}$$

Trong đó: L_b là chiều dài đoạn được rửa (m); $L_{\text{ống lọc}}$ là chiều dài toàn bộ của ống lọc (m); Q_{kt} là lưu lượng giếng đang khai thác ổn định (m^3/h); Q_b là lưu lượng của bơm chìm dùng để làm sạch giếng (m^3/h).

Cuối cùng là bơm nước vào và rút nước ra trên từng đoạn ống lọc. Nước hoặc dung dịch hóa học được bơm vào buồng dưới, đi vào tầng sạn và được rút ra ở buồng trên. Để thực hiện quá trình rửa cần có 2 bơm (bơm đưa nước sạch vào buồng dưới và bơm rút nước bẩn từ buồng trên ra). Nước sạch bơm vào buồng dưới có thể lấy ngay nước giếng đó hoặc nước của giếng bên cạnh, nước bẩn bơm lên được đo độ đục để đánh giá kết quả làm sạch. Thời gian bơm kéo dài đến lúc nước rút ra có độ đục bằng độ đục của nước khi bơm bình thường thì chuyển sang đoạn khác. Công suất của bơm đẩy và bơm hút tính theo công thức:

$$Q_b = \frac{Q_{kt}}{d_1} \times d_2$$

Trong đó: Q_b là công suất bơm cần chọn (m^3/h); Q_{kt} là công suất đang khai thác của đoạn ống lọc (m^3/h); d_1 là đường kính ngoài của ống lọc (m); d_2 là đường kính hình trụ tạo bởi lớp sỏi cát bao quanh ống lọc cần phải rửa (m).

$$Q_{kt} = L_{đoạn} \times \frac{Q_0}{L_{ống lọc}}$$

Với Q_0 là lưu lượng giếng đang được khai thác (m^3/h); $L_{đoạn}$ là chiều dài đoạn ống được rửa (m); $L_{ống lọc}$ là chiều dài toàn bộ của ống lọc (m).

Bơm cấp nước hoặc hóa chất xuống nên dùng bơm piston vì áp lực đẩy thường không dự đoán trước được.

Xử lý suy thoái do tác động của hóa học và sinh học

Để xử lý nâng cao hiệu suất giếng khoan bị suy thoái do tác động của hóa học và sinh học, giải pháp truyền thống là sử dụng phương pháp hóa chất để tẩy rửa. Ngoài ra có thể sử dụng phương pháp tác dụng nhiệt và CO_2 .

Phương pháp sử dụng hóa chất: các loại axit mạnh thường được sử dụng nhiều hơn so với các hợp chất hóa học khác do tính chất khử mạnh. Biện pháp này phù hợp cho các giếng bị suy giảm hiệu suất do các nguyên nhân như mảng bám rỉ sắt, đóng cặn trên các bộ phận giếng khoan. Việc sử dụng axit cần phải xem xét đến các khía cạnh khác nhau về mức độ an toàn khi sử dụng, hướng dẫn sử dụng, quy trình sử dụng các sản phẩm đó sao cho đảm bảo các yêu cầu đặt ra. Việc không tuân thủ các quy định đặt ra khi sử dụng các sản phẩm này có thể gây ra nguy hiểm cho chính người sử dụng các chất hóa học đó, cho người sử dụng nước giếng khoan vào sinh hoạt và cho môi trường nước dưới đất.

Đã có nhiều tài liệu trong và ngoài nước nghiên cứu tác dụng của các loại hóa chất khác nhau đến quá trình hòa tan, phân tán các loại cặn bẩn trong giếng. Các chất hóa học được sử dụng là khác nhau cho từng loại mảng bám, với các nồng độ và cách thức sử dụng cũng như quy định an toàn phù hợp với các hóa chất đó. Một số loại hóa chất đã được sử dụng ở các nước trên thế giới như Anh, Pháp, Đức, Mỹ và phù hợp với điều kiện sử dụng ở Việt Nam như sau:

- Cặn lắng dính bám là phù sa, nhôm kết tủa với lẫn cặn sinh vật: dùng các hợp chất muối của axit photphoric (H_3PO_4) như $Na_2H_2P_2O_4$ và $Na_4P_2O_7$, nồng độ dung dịch 15%, thời gian tiếp xúc 6-12 giờ.

- Cặn dính bám là sắt, mangan và cặn sinh học: dùng axit HCl nồng độ 0,1M, pH ≤ 1 , thời gian tiếp xúc 4-6 giờ, sau đó phải bơm rửa ngay, nếu để pH ≥ 2 có khả năng gây

đính bám lại.

- Cặn lắng dính bám có nguồn gốc từ sunphat của kim loại, sản phẩm của H_2S : có thể dùng các loại axit như H_2SO_4 và HCl.

- Trong nước có chứa sắt, mangan: có thể sử dụng một trong ba hợp chất của polyphosphat là pyrophosphat, tripolyphosphat và metaphosphat natri. Trong 3 hợp chất này, tripolyphosphat là tốt hơn cả vì có hiệu quả cao hơn và chỉ cần dùng với liều lượng ít hơn so với 2 loại còn lại.

- Cặn lắng dính bám có nguồn gốc từ $CaCO_3$, $CaSO_4$ do nước cứng sinh ra dùng axit HCl, nếu tầng ngậm nước là đá vôi phải dùng axit hữu cơ như photphoric hoặc citric ($C_6H_8O_7$), sunphamic (NH_2SO_3H) vì axit H_2SO_4 và HCl có khả năng hòa tan đá vôi.

- Trong tầng chứa nước cuội sỏi là đá nứt nẻ, không có sắt, mangan, có chất hữu cơ hòa tan, thường cặn dính bám làm bít tắc ống lọc là các loại cặn vi sinh: dùng chất tẩy rửa là nước zaven NaClO với nồng độ 2 gam clo hoạt tính cho 1 lít dung dịch. Thời gian tác dụng tiếp xúc là 4-6 giờ, sau đó phải bơm rửa với lưu lượng gấp 1,5 lần lưu lượng khai thác.

Phương pháp sử dụng tác dụng nhiệt: phương pháp này đã và đang được sử dụng tại Mỹ (đã được cấp bằng sáng chế tại Mỹ, hay còn được gọi là phương pháp OH).

Tác dụng nhiệt có thể được sử dụng để làm tăng hiệu quả của các phương pháp xử lý bằng các hợp chất hóa học. Nước trong giếng được bơm lên, gia nhiệt, sau đó đưa trở lại giếng để làm tăng khả năng hoạt động của các hợp chất hóa học. Nó có thể được dùng như một phần của phương pháp hỗn hợp bao gồm nhiều giai đoạn trong việc khôi phục hiệu suất của giếng khoan. Tác dụng nhiệt có thể được sử dụng hiệu quả trong việc loại bỏ mảng bám sinh học khi mà các giải pháp hóa học không thể sử dụng do các nguyên nhân về môi trường. Tuy nhiên, nhiệt sẽ dồn về các kết cấu của giếng khi được truyền vào (theo nguyên lý truyền nhiệt cũng giống như đối với truyền lạnh) thì chỉ tác dụng trong phạm vi bị sốc nhiệt.

Phương pháp sử dụng khí CO_2 : bản chất của phương pháp này là dùng khí CO_2 lạnh để làm mở rộng các mạch ngậm chứa nước và loại bỏ các mảng bám, các chất đóng cặn trong giếng khoan khai thác nước ngầm. Nó còn được biết đến với cái tên “phương pháp đóng băng”.

Quá trình sử dụng đá khô (CO_2 ở dạng rắn) để xử lý các giếng khoan đã có từ rất lâu ở các nước Bắc Mỹ, việc kiểm soát liều lượng và cách thức áp dụng vẫn còn là một vấn đề cần giải quyết. Phương pháp Aqua-Freed (được mô tả tại Hội nghị Mansuy năm 1999) đã được phát triển như một phương pháp mới trong việc sử dụng hiệu quả hỗn hợp khí CO_2 lạnh theo một cách có thể kiểm soát được.

Về tổng thể, phương pháp này bao gồm 4 bước cơ bản sau: i) Phun hỗn hợp khí CO_2 để tạo thành axit cacbonic; ii) Tiếp tục phun hỗn hợp CO_2 ở dạng lỏng đã được đông lạnh vào giếng, bắt đầu quá trình khuấy động và làm đóng băng; iii) Để hỗn hợp xâm nhập và lan truyền vào trong nước giếng theo thời gian và bắt đầu các phản ứng; iv) Sau một khoảng thời gian cần thiết, các phản ứng đã hoàn tất, tiến hành loại bỏ các phần đóng băng và làm tan chảy, làm thông thoáng và giảm áp suất trong giếng. Cuối cùng có thể áp dụng thêm các biện pháp cơ học để làm tăng khả năng cải tạo giếng.

Kết luận

Có nhiều nguyên nhân gây suy thoái các giếng khoan ở khu vực địa chất có thành tạo bờ rời vùng ĐBSCL. Các nguyên nhân điển hình về suy thoái có thể kể đến như: i) Suy thoái do tác động của vi sinh vật tạo ra các mảng bám rỉ sắt, các sản phẩm hỗn hợp gắn kết các hạt bùn bẩn vô cơ và hữu cơ; ii) Suy thoái do tác động của hóa học, làm ống chống bằng thép bị thủng; iii) Suy thoái do tác động của cơ học gây vỡ ống, hỏng thiết bị...

Nghiên cứu sâu các nguyên nhân suy thoái và dựa trên các kỹ thuật được ứng dụng hiện tại, để xử lý nâng cao hiệu suất giếng khoan trong khu vực có tầng nước ngầm nằm sâu và trong đới thành tạo bờ rời có thể sử dụng các biện pháp như: xử lý lớp sỏi và cát quanh giếng bị rỉ sét, đóng cặn, lèn chặt bằng chổi quét; piston tạo xung động mạnh của nước; bơm hút nước tăng cường; hóa chất; gia nhiệt; khí CO_2 . Một số giếng bị hư hỏng quá nặng khó có thể xử lý được hoặc xử lý quá tốn kém về kinh phí và khai thác không bền vững

thì nên chọn giải pháp hủy - trám lấp giếng và khoan giếng mới thay thế.

Với kết quả nghiên cứu và khảo sát bước đầu các giếng khoan ở khu vực địa chất có thành tạo bờ rời vùng ĐBSCL, các tác giả đã xác định các nguyên nhân chính gây suy thoái giếng khoan và đề xuất được những giải pháp kỹ thuật phù hợp nhằm cải thiện lưu lượng phục vụ cấp nước sinh hoạt cho những vùng khó khăn về nguồn nước của ĐBSCL. Kết quả bài báo là cơ sở tham khảo cho các cơ quan quản lý và đơn vị cấp nước tập trung trong công tác duy tu, bảo dưỡng và khai thác nguồn nước ngầm vùng ĐBSCL cho cấp nước sinh hoạt và góp phần thực hiện tốt các tiêu chí của Chương trình mục tiêu quốc gia về xây dựng nông thôn mới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Đoàn Văn Cảnh và cs (2015), *Nghiên cứu đề xuất các tiêu chí và phân vùng khai thác bền vững, bảo vệ tài nguyên nước dưới đất vùng Đồng bằng Bắc Bộ và Đồng bằng Nam Bộ*, Số đăng ký: 11955/KQNC, ngày 1/2/2016.
- [2] Lương Văn Thanh và cs (2015-2018), *Nghiên cứu công nghệ và giải pháp kỹ thuật để xử lý các giếng khoan có hiệu suất thấp và mực nước động nằm sâu phục vụ cấp nước sạch bền vững cho các vùng khan hiếm nước khu vực Nam Bộ*, Đề tài KH&CN cấp nhà nước mã số ĐTĐL.CN-66/15.
- [3] Trịnh Xuân Lai (2012), *Quản lý vận hành và thiết kế nâng cấp Nhà máy nước*, Nhà xuất bản Xây dựng.
- [4] Environmental Security and Technology Certification Program (ESTCP) Project ER-0429 (2005), *A review of biofouling controls for enhanced in situ bioremediation of groundwater*.
- [5] Đặng Ngọc Quý (2017), “Đặc trưng của giếng khoan thân nhỏ và các yếu tố ảnh hưởng đến thời gian, chi phí khoan và hoàn thiện giếng”, *Tạp chí Dầu khí*, 4, tr.14-17.

Nghiên cứu sử dụng PIN photodiode đo phóng xạ gamma liều cao

Nguyễn Văn Sỹ*

Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội

Ngày nhận bài 16/2/2018; ngày chuyển phản biện 19/2/2018; ngày nhận phản biện 19/3/2018; ngày chấp nhận đăng 23/3/2018

Tóm tắt:

Bài báo trình bày việc sử dụng PIN photodiode để đo phóng xạ gamma liều cao với mục đích thay thế cho ống đếm Geiger-Muller (GM) trong phát triển các thiết bị đo phóng xạ nhỏ gọn và tiết kiệm năng lượng. Sản phẩm thương mại PIN photodiode BPW34 của hãng VISHAY đã được lựa chọn sử dụng. Một mạch điện tử nhiễu thấp sử dụng IC Max4477 và IC Max988 được thiết kế để ghi nhận và xử lý tín hiệu từ đầu đo BPW34. Kết quả thực nghiệm với nguồn phóng xạ cho thấy, BPW34 đủ độ nhạy cho các ứng dụng đo đếm bức xạ gamma và số đếm xung tín hiệu đầu ra của mạch ghi nhận tỷ lệ với suất liều phóng xạ gamma.

Từ khóa: BPW34, photodiode, phóng xạ gamma.

Chỉ số phân loại: 2.3

Đặt vấn đề

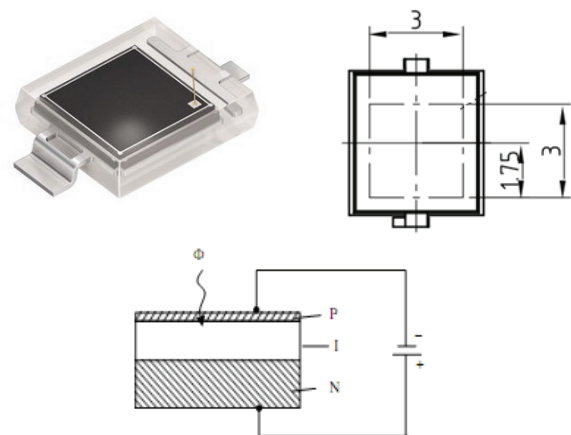
Ống đếm Geiger-Muller (GM) thường được lựa chọn cho mục đích ghi đo bức xạ gamma. Những ống đếm này có giá thành cao và cần một điện áp hoạt động cỡ vài trăm vôn, điều đó làm cho mạch ghi nhận, xử lý tín hiệu phức tạp và dòng điện tiêu thụ lớn. Hiện nay, khi các ứng dụng công nghiệp đòi hỏi sự gọn nhẹ, tiêu thụ dòng nhỏ và giá thành thấp của các thiết bị ghi nhận bức xạ thì việc lựa chọn sử dụng PIN photodiode thay thế cho ống đếm GM để đo đếm bức xạ gamma cần được nghiên cứu và triển khai sử dụng trong thực tế.

PIN photodiode là một loại diode bán dẫn thực hiện chuyển đổi photon thành điện tích theo hiệu ứng quang điện. Các photon có thể là vùng phổ ánh sáng nhìn thấy, vùng phổ hồng ngoại, tử ngoại, vùng tia X hay tia gamma. Tùy vào chất bán dẫn mà chế tạo ra các photodiode có vùng nhạy bước sóng khác nhau. BPW34 là PIN photodiode được chế tạo từ chất bán dẫn Silicon, có độ nhạy rất cao đối với bức xạ ánh sáng và tia hồng ngoại, tuy nhiên chúng cũng có thể ghi nhận tia X và bức xạ gamma năng lượng thấp với độ nhạy đủ cho các ứng dụng đo đếm phóng xạ [1-4].

Nghiên cứu này trình bày nguyên lý ghi nhận bức xạ của PIN photodiode BPW34 và thiết kế chế tạo mạch ghi nhận bức xạ sử dụng đầu dò để thay thế cho ống đếm GM trong các ứng dụng đo đếm phóng xạ có suất liều cao.

Đối tượng và phương pháp

BPW34 đã được nhiều nghiên cứu sử dụng trong ghi nhận bức xạ gamma [5]. Vùng nhạy của nó là tấm silicon kích thước 3x3 mm được đóng gói trong một lớp vỏ nhựa (hình 1) [6]. Cấu trúc của vùng nhạy gồm có lớp bán dẫn I đặt giữa hai lớp N và P, lớp này là vùng bắt giữ các photon để tạo ra dòng quang điện khi có điện áp ngược đặt lên nó.



Hình 1. Cấu tạo PIN photodiode BPW34.

PIN photodiode rất nhạy với ánh sáng nên khi sử dụng để ghi đo bức xạ thì phải che chắn tốt ánh sáng nhằm giảm thiểu hoặc triệt tiêu nhiễu với tín hiệu bức xạ [7]. Vật liệu che chắn nên chọn là vật liệu phản xạ hoặc vật liệu tương tự để che chắn ánh sáng nền [7].

*Email: vansybn@gmail.com

Study into using PIN photodiode for measurement of high dose gamma radiation

Van Sy Nguyen

Hanoi Irradiation Center

Received 16 February 2018; accepted 23 March 2018

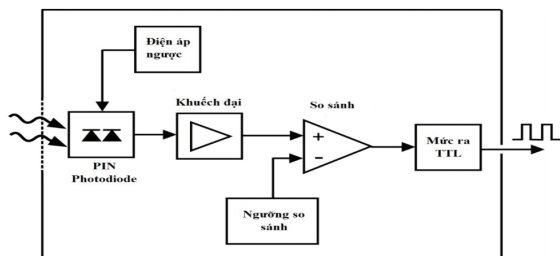
Abstract:

This paper presents the use of PIN photodiode for high dose gamma radiation measurement in order to replace the Geiger-Muller (GM) tube in the development of compact and energy-saving radiation measurement devices. The commercial product PIN photodiode BPW34 of VISHAY was selected for this study. A low-noise electronic circuit using Max4477 IC and Max988 IC was designed to record and process signals from the BPW34 probe. Experimental results with radiation sources showed that BPW34 is sensitive enough for gamma radiation measurement applications, and the output pulse counts of the circuit is proportional to the dose rate of gamma radiation.

Keywords: BPW34, gamma radiation, photodiode.

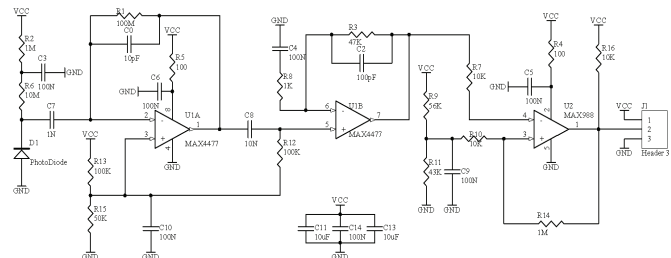
Classification number: 2.3

Khi bức xạ tương tác vào PIN photodiode sẽ sinh ra một điện tích theo hiệu ứng quang điện, điện tích này được sinh ra giống như ánh sáng của PIN photodiode [8]. Một bộ khuếch đại nhạy điện tích được sử dụng để chuyển đổi điện tích này thành xung điện áp. Thông thường, một bộ khuếch đại hoạt động với một tốc độ lớn nhưng dòng định thiên nhỏ sẽ được lựa chọn sử dụng [9]. Tiếp theo xung tín hiệu được truyền tới bộ so sánh để tạo thành xung vuông dạng TTL (hình 2). Tín hiệu mức TTL này được đưa tới bộ đếm, số đếm xung tín hiệu sẽ tỷ lệ với số xung bức xạ rơi vào vùng nghèo của PIN photodiode. Bằng cách hiệu chuẩn ta sẽ tìm được mối tương quan giữa giá trị suất liều và số xung ghi nhận được.



Hình 2. Sơ đồ khối ứng dụng PIN photodiode để ghi nhận bức xạ.

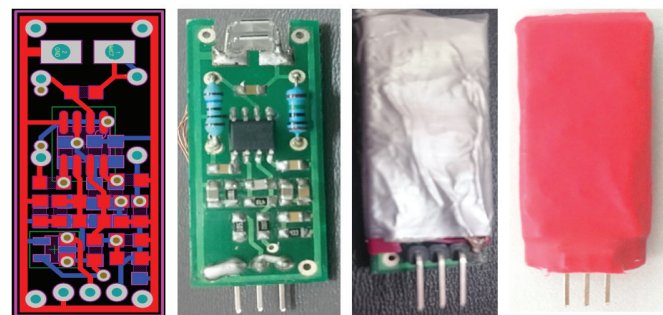
Mạch ghi nhận bức xạ sử dụng BPW34 được thiết kế như trong hình 3. Bộ khuếch đại được chọn trong thiết kế là Max4477, đây là bộ khuếch đại có độ nhiễu thấp, độ méo thấp và băng thông rộng. Max4477 có độ nhiễu điện áp đầu vào thấp $4.5nV/\sqrt{Hz}$ ở 1 kHz và $3.5nV/\sqrt{Hz}$ ở 30 kHz [10]. Độ nhiễu dòng đầu vào không đáng kể $0.5fA/\sqrt{Hz}$ do biên độ nhỏ của nó [10]. Điện dung đầu vào (C_{in}) cho bộ khuếch đại là 10 pF và trở kháng đầu vào (R_{in}) là 1000 GΩ [10]. Với các thông số như vậy, bộ khuếch đại này được sử dụng làm mạch tiền khuếch đại nhạy điện tích để chuyển đổi điện tích thành điện thế.



Hình 3. Sơ đồ mạch ghi nhận bức xạ gamma.

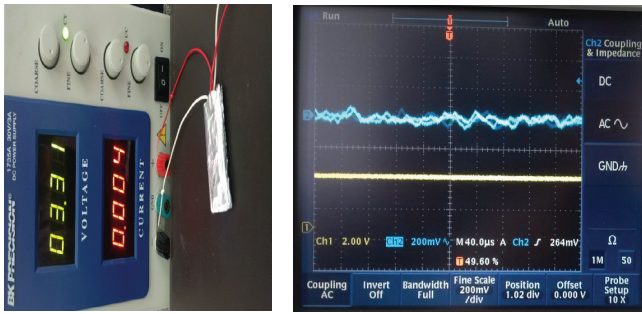
Kết quả và thảo luận

Mạch ghi nhận bức xạ sử dụng PIN photodiode BPW34 với một bộ khuếch đại và hình thành xung tín hiệu dạng TTL được thiết kế với kích thước 35x18 mm (hình 4). BPW34 được che chắn ánh sáng bằng lá nhôm mỏng và đồng thời tạo vỏ bọc chống nhiễu cho toàn bộ mạch điện. IC MAX4477 và MAX988 đều có dải điện áp hoạt động từ 2,7 đến 5,5 V, do đó mạch ghi nhận bức xạ gamma được thiết kế cũng có thể hoạt động trong dải điện áp đó với dòng tiêu thụ cỡ vài mA.



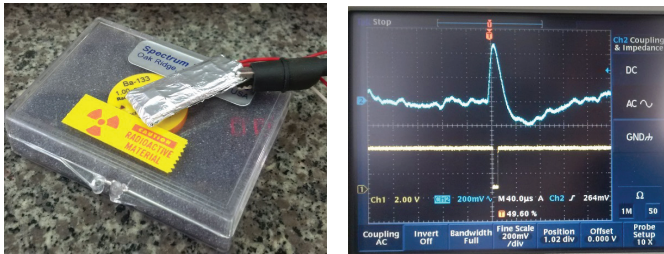
Hình 4. Sơ đồ mạch in và lắp ráp linh kiện mạch ghi nhận bức xạ.

Thử nghiệm mạch đo lấy tín hiệu sau khuếch đại và tín hiệu xung TTL với trường hợp không có nguồn phóng xạ gamma, kết quả cho thấy tại đầu ra mạch khuếch đại không xuất hiện tín hiệu và độ mập mờ đầu ra chỉ cỡ vài chục mV, do đó không có tín hiệu xung đếm TTL tại đầu ra của mạch ghi nhận. Như vậy có thể thấy, với một lá nhôm mỏng đã che chắn được ánh sáng tương tác vào BPW34 và loại bỏ được hoàn toàn tín hiệu do ánh sáng tạo ra (hình 5).



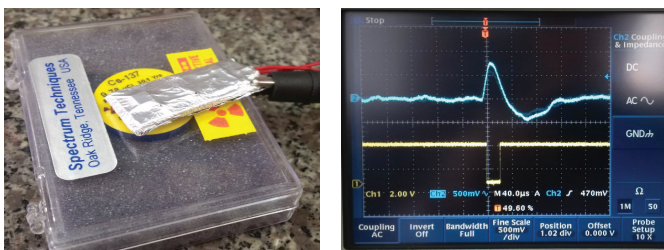
Hình 5. Xung tín hiệu của mạch đo trường hợp không có nguồn phóng xạ.

Thử nghiệm mạch đo lấy tín hiệu sau khuếch đại và tín hiệu xung TTL với trường hợp có nguồn phóng xạ $1\text{ }\mu\text{Ci}$ ^{133}Ba (81 keV và 356 keV), kết quả cho thấy tại đầu ra mạch khuếch đại xuất hiện tín hiệu có biên độ cỡ 500 mV và có tín hiệu xung TTL tại đầu ra của mạch ghi nhận (hình 6).



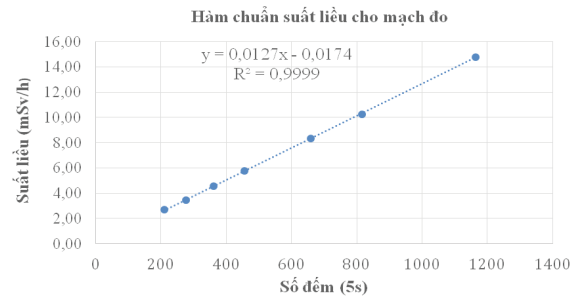
Hình 6. Xung tín hiệu mạch đo trường hợp có nguồn gamma ^{133}Ba .

Thử nghiệm mạch đo lấy tín hiệu sau khuếch đại và tín hiệu xung TTL với trường hợp có nguồn phóng xạ $10\text{ }\mu\text{Ci}$ ^{137}Cs (662 keV), kết quả cho thấy tại đầu ra mạch khuếch đại xuất hiện tín hiệu có biên độ cỡ 800 mV và có tín hiệu xung TTL tại đầu ra của mạch ghi nhận (hình 7).



Hình 7. Xung tín hiệu mạch đo trường hợp có nguồn gamma ^{137}Cs .

Để khảo sát độ tuyến tính giữa số đếm xung tín hiệu với suất liều phóng xạ và chuẩn liều cho mạch đo, chúng tôi đã sử dụng nguồn gamma chuẩn ^{137}Cs với hoạt độ 740 GBq tại phòng chuẩn cấp II của Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân. Đặt mạch đo trong trường chiếu xạ của nguồn chuẩn đó tại 7 vị trí suất liều xác định và ghi lại số đếm trên mạch đo tại mỗi suất liều trong khoảng thời gian 5 giây. Kết quả ta thu được hàm tương quan giữa suất liều và số đếm trình bày trong hình 8.



Hình 8. Đồ thị hàm chuẩn suất liều cho mạch đo.

Theo đồ thị hình 8 ta có được hàm tương quan tỷ lệ tuyến tính giữa suất liều phóng xạ y và số đếm x của hệ đo là: $y = 0,0127 \cdot x - 0,0174$.

Với $R^2 = 0,9999$ cho ta thấy, số đếm xung tín hiệu đầu ra tỷ lệ tuyến tính với suất liều gamma tương tác vào PIN photodiode.

Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã nghiên cứu sử dụng PIN photodiode BPW34 để ghi nhận bức xạ trong chế độ đếm. Thiết kế mạch khuếch đại nhiễu thấp sử dụng MAX4477 và bộ so sánh MAX988 để hình thành xung tín hiệu đếm TTL. Kết quả thực nghiệm cho thấy, PIN photodiode có khả năng phát hiện phóng xạ gamma, số đếm xung tín hiệu đầu ra tỷ lệ tuyến tính với suất liều gamma tương tác vào PIN photodiode. Như vậy, PIN photodiode là một sự lựa chọn tin cậy để thay thế cho các ống đếm GM với mục đích phát triển các thiết bị đo phóng xạ nhỏ gọn và tiết kiệm năng lượng ứng dụng trong các thiết bị y tế và trong công nghiệp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Beckers (2011), "Verification of radiation meter", *Elektor Magazine*, No.10, pp.44-45.
- [2] Iran Jose Oliveira Da Silva (2000), "Low energy X-ray and gamma spectrometry using silicon photodiodes", *INIS*, 35(5), p.94.
- [3] F.J. Ramírez-Jiménez, L. Mondragón-Contreras, P. Cruz-Estrada (2006), "Application of PIN diodes in Physics Research", *AIP Conf. Proc.*, Vol.857, pp.395-406.
- [4] M.A. Khazhmuradov, N.A. Kochnev, D.V. Fedorchenko (2012), "PIN Photodiodes For Gamma Radiation Measurements", *R&I*, No.4, pp.74-77.
- [5] D.H. Son, H.J. Hyun, D.H. Kah, H.D. Kang, H.J. Kim, H.O. Kim, et al. (2008), "Performance test of the silicon PIN diode with radioactive sources", *Nuclear Science Symposium Conference Record*, NSS '08. IEEE, pp.281-284.
- [6] Vishay Intertechnology (2017), *BPW34 Silicon PIN Photodiode*, <https://www.vishay.com/docs/81521/bpw34.pdf>, accessed May 13, 2017.
- [7] B. Kainka (2011), "Measure Gamma Rays with a Photodiode Radiation detector using a BPW34", *Elektor Magazine*, No.6, pp.22-26.
- [8] Centronic (2017), *Silicon Photodiode Theory*, <http://www.centronic.co.uk/get/aa6d204a-697e-4791-9640-d5915ec8e0c1.pdf>, accessed May 11, 2017.
- [9] B. Kainka (2011), *Measure Gamma Rays With a Photodiode*, <https://www.electormagazine.com/magazine/elektor-201106/19601>, accessed May 13, 2011.
- [10] M. Integrated (2012), "MAX4475-MAX4478 SOT23, Low-Noise, Low-Distortion, Wide-Band, Rail-to-Rail Op Amps", *Rev.*, 7, pp.11-15.

Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 trong dung dịch nước

Lê Viết Hải^{1*}, Nguyễn Thị Trúc Quyên¹, Cổ Thanh Thiện¹, Trần Văn Mẫn^{1,2}

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

²Phòng 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 2/4/2018; ngày chuyển phản biện 6/4/2018; ngày nhận phản biện 4/5/2018; ngày chấp nhận đăng 10/5/2018

Tóm tắt:

Vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC được tổng hợp từ muối kim loại Zr(IV) và cầu nối hữu cơ là acid azobenzene-4,4'-dicarboxylic (AzBDC) bằng phương pháp nhiệt - dung môi. Cấu trúc và tính chất quang của vật liệu Zr-AzBDC được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và UV-Vis. Độ xốp của Zr-AzBDC được khảo sát và phân tích bằng phương pháp đo hấp phụ khí N_2 ở 77K. Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch K_2CO_3 0,5M (pH 11,5). Kết quả nhận được cho thấy vật liệu Zr-AzBDC có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng khử CO_2 .

Từ khóa: khử CO_2 , vật liệu khung hữu cơ kim loại, vật liệu xốp, xúc tác điện hoá.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Carbon dioxide (CO_2) là thủ phạm chính gây biến đổi khí hậu với tổng lượng phát thải toàn cầu năm 2014 là 36,2 tỷ tấn [1]. Ngày nay, cùng với các nỗ lực cắt giảm phát thải khí CO_2 thông qua thỏa thuận và cam kết của các chính phủ (cắt giảm 50% vào năm 2050 và 100% vào năm 2100 theo Hội nghị COP22, Paris - Pháp năm 2015) [2], việc phát triển các vật liệu có khả năng bắt giữ, cố định và/hoặc chuyển hoá khí CO_2 thành nguyên - nhiên liệu có ích là giải pháp hàng đầu thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới [3]. Có nhiều giải pháp đã được đề xuất bao gồm bắt giữ/lưu trữ CO_2 trong các vật liệu xốp, lưu giữ dưới lòng đất, cố định lên các hợp chất hữu cơ hoặc chuyển hoá thành các dạng nhiên liệu. Trong đó, chuyển hoá CO_2 thành nhiên liệu vừa giúp cắt giảm phát thải, vừa tạo ra sản phẩm có giá trị kinh tế được quan tâm hơn cả. Hiện nay, việc chuyển hoá khí CO_2 có thể thực hiện bằng phương pháp khử hoá học, quang xúc tác và xúc tác điện hoá [4-6]. Trong đó, xúc tác điện hoá có nhiều ưu thế vượt trội như dễ kiểm soát và dễ áp dụng ở quy mô công nghiệp, ít phát thải và có thể tận dụng năng lượng tái tạo từ mặt trời, gió nhằm giảm thiểu phát thải CO_2 [4]. Tuy nhiên, việc áp dụng phương pháp khử điện hoá vẫn còn nhiều thách thức liên quan đến hoạt tính khử của vật liệu và độ chọn lọc sản phẩm tạo thành. Theo đó, phản ứng khử CO_2 đòi hỏi thế khử lớn và cơ chế khử

phức tạp [4, 6].

Sản phẩm phản ứng khử điện hoá CO_2 có thể diễn ra ở các quá trình khác nhau tạo ra các sản phẩm khác nhau, chủ yếu gồm CO , $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_2O , CH_3OH , CH_4 , CH_2CH_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ tùy thuộc vật liệu, môi trường, thế áp đặt và số điện tử trao đổi. Có nhiều vật liệu đã được nghiên cứu khảo sát hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 , gồm kim loại chuyển tiếp và oxit kim loại chuyển tiếp, kim loại quý, kim loại kiềm và kiềm thổ, polymer dẫn... [4, 6].

Gần đây, MOFs (Metal-organic frameworks) - vật liệu xốp trên cơ sở tâm kim loại (cluster) và cầu nối hữu cơ (linker) với độ xốp cao, linh hoạt trong thiết kế và tổng hợp đã được phát triển cho nhiều ứng dụng khác nhau như hấp phụ, lưu trữ và phân tách khí và xúc tác. Nhiều nghiên cứu cho thấy, một số vật liệu MOFs cấu trúc từ các muối kim loại Zr, Cr có độ bền môi trường cao và có hoạt tính xúc tác tốt đối với phản ứng khử CO_2 trong môi trường nước [7-10].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp/phân tích cấu trúc vật liệu MOF từ muối kim loại Zr và cầu nối hữu cơ là azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (AzBDC) và khảo sát hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử CO_2 trong dung dịch điện ly K_2CO_3 .

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

Synthesis of Zr-AzBDC metal-organic framework and its electrocatalytic activity for CO₂ reduction in water solution

Viet Hai Le^{1*}, Thi Truc Quyen Nguyen¹,
Thanh Thien Co¹, Van Man Tran^{1,2}

¹VNUHCM-University of Science
²Applied Physical Chemistry Laboratory, VNUHCM-University of Science

Received 2 April 2018; accepted 10 May 2018

Abstract:

Zr-AzBDC was synthesized from Zr(IV) salt and azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (AzBDC) linker by solvent-thermal method. The structure and optical properties of Zr-AzBDC were studied by Powder X-Ray Diffraction (PXRD) and UV-Vis spectroscopy methods. The porosity of Zr-AzBDC was evaluated by N₂ adsorption isotherm measurement/analysis at 77K. Its electro-catalytic properties was examined by typical electrochemical methods in 0.5 M K₂CO₃ (pH 11.5) aqueous solution. The results showed that the Zr-AzBDC have a great potential to be applied in electrocatalytic CO₂ reduction.

Keywords: CO₂ reduction, electrocatalytic, metal-organic frameworks, porous materials.

Classification number: 2.5

Hoá chất và phương pháp

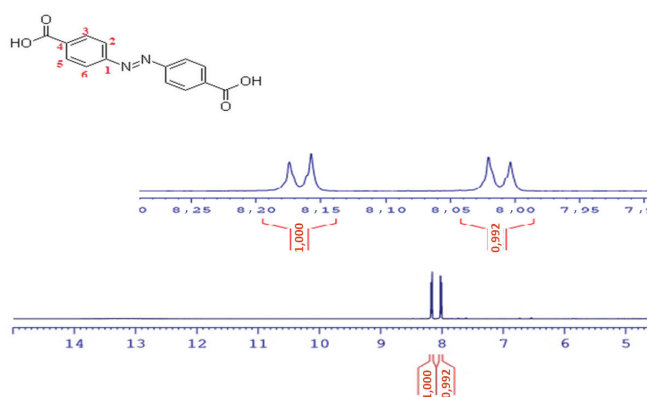
Hoá chất

4-nitrobenzoic acid, glucose monohydrate được cung cấp bởi Công ty Merck Chemical, zirconium(IV) oxychloride octahydrate (ZrOCl₂·8H₂O), potassium carbonate, sodium hydroxide, N,N-dimethylformamide (DMF), sodium sulfate, acetic acid, hydrochloric acid và dichloromethane (DCM) được cung cấp bởi Công ty Sigma Aldrich.

Phương pháp tổng hợp

Tổng hợp linker AzBDC: linker AzBDC được tổng hợp theo quy trình như sau [11]: hoà tan 10,0 g 4-nitrobenzoic acid vào 200 ml nước cất sử dụng bình cầu ba cổ có gắn hệ thống hoàn lưu và gia nhiệt khuấy từ làm bình phản ứng.

Gia nhiệt bình phản ứng lên 80°C và thêm dung dịch 33,5 g NaOH hoà tan trong 20 ml nước cất đã chuẩn bị trước đó vào hỗn hợp trên. Tiếp theo, cho từ từ dung dịch 61,5 g D-glucose hoà tan trong 120 ml nước nóng đã chuẩn bị trước đó vào bình phản ứng trong điều kiện khuấy trộn ở nhiệt độ trên (80°C) và duy trì phản ứng trong 3 giờ. Kết thúc phản ứng, để hỗn hợp phản ứng nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng và acid hoá bằng HCl đậm đặc đến pH 1, làm lạnh bằng nước đá và lọc lấy kết tủa rắn, làm sạch sản phẩm bằng cách rửa nhiều lần với nước, sấy khô chân không ở 60°C thu được sản phẩm màu vàng, hiệu suất 75%. Kết quả phân tích ¹H-NMR và so sánh với kết quả công bố cho thấy đã tổng hợp thành công linker AzBDC (hình 1).



Hình 1. Phổ ¹H NMR của linker AzBDC δH (DMSO-d₆, 500 MHz), 8,00 (d, 4H), 8,15 (d, 4H).

Tổng hợp vật liệu Zr-AzBDC: vật liệu Zr-AzBDC được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt dung môi theo quy trình sau [11]: hoà tan 129 mg muối ZrOCl₂·8H₂O và 108 mg linker AzBDC vào 4 ml hỗn hợp DMF/acetic acid (v/v = 4,0/1,2), 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 về nhiệt độ phòng, tiến hành rửa/ngâm sản phẩm với dung môi DMF (ba ngày, ba lần mỗi ngày với 10 ml dung môi) và trao đổi với dung môi DCM (ba ngày, ba lần mỗi ngày với 10 ml dung môi). Sản phẩm rắn thu được sau khi trao đổi dung môi được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và hoạt hoá ở 120°C, áp suất thấp trong 12 giờ thu được vật liệu Zr-AzBDC. Sản phẩm được phân tích cấu trúc, độ xốp và tính chất quang trước khi kiểm tra hoạt tính xúc tác bằng phương pháp điện hoá.

Phân tích cấu trúc và hoạt tính xúc tác điện hoá

Phân tích cấu trúc: vật liệu Zr-AzBDC 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 Kα (λ = 1,54178 Å), đặc tính hấp thụ quang được phân tích trên thiết bị JASCO V-670 UV-Vis spectrophotometer, độ xốp được phân tích bằng thiết bị Autosorb iQ

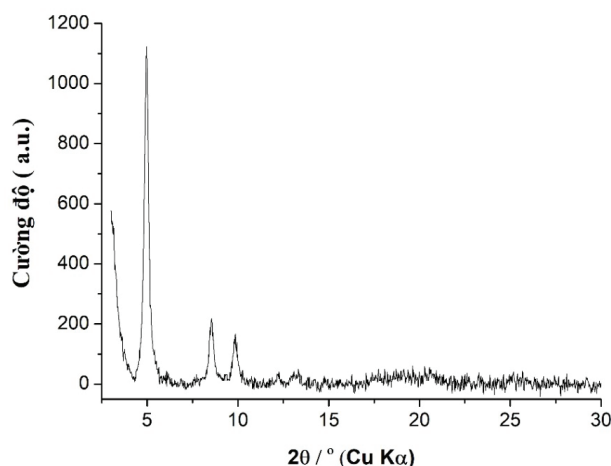
(Quantachrome) sử dụng khí N_2 có độ tinh khiết 99,999%.

Hoạt tính xúc tác điện hoá: hoạt tính xúc tác của vật liệu đối với phản ứng khử CO_2 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 Zr-AzBDC được phủ lên đế thủy tinh dẫn FTO theo quy trình như sau: phân tán 5,0 mg Zr-AzBDC vào 2 ml isopropanol trong bể siêu âm (15 phút), lấy 10 μ l huyền phù trên nhô lên mặt dẫn của tấm FTO (1 cm $\times$ 5 cm) với diện tích màng phủ là 1,0 cm², sấy mẫu ở 120°C trong 1 giờ để loại bỏ dung môi trước khi đi điện hoá. Dung dịch điện ly là K_2CO_3 0,5M (pH 11,5), phép đo được thực hiện trong điều kiện bão hoà khí N_2 (99,999%) hoặc CO_2 (99,999%).

Kết quả và bàn luận

Phân tích cấu trúc của vật liệu Zr-AzBDC

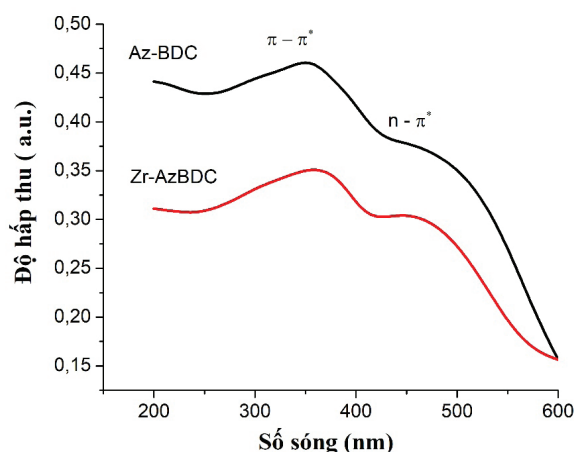
Kết quả phân tích PXRD của vật liệu Zr-AzBDC được trình bày ở hình 2. Vật liệu tổng hợp được có màu vàng nhạt đặc trưng cho màu sắc của linker AzBDC, giản đồ PXRD xuất hiện mũi ở vùng 2θ dưới 10 với cường độ mạnh đặc trưng cho vật liệu MOFs. Kết quả phân tích PXRD nhận được cũng cho thấy các mũi chính ở góc 2θ 5,1°; 8,5° và 9,8° đặc trưng cho vật liệu Zr-AzBDC (hình 2) [11].



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

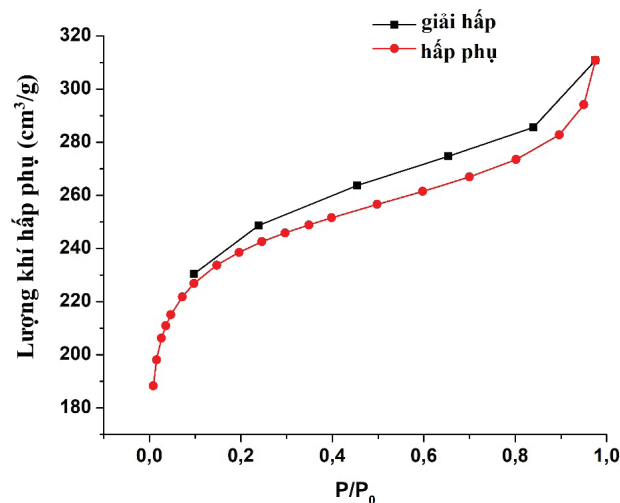
Ngoài ra, để chứng minh sự hiện diện của linker AzBDC trong vật liệu Zr-AzBDC, chúng tôi phân tích đặc tính hấp thụ quang của vật liệu Zr-AzBDC so sánh với linker AzBDC. Kết quả được trình bày trên hình 3. Có thể thấy, đặc trưng hấp thụ của vật liệu Zr-AzBDC giống của linker AzBDC với mũi hấp thụ ở 350 nm và 450 nm đặc trưng cho

các mức chuyển $\pi-\pi^*$ và $n-\pi^*$ của linker AzBDC [12]. Điều này cho phép khẳng định có sự hiện diện của linker AzBDC trong thành phần của vật liệu Zr-AzBDC (hình 3). Ngoài ra, với đặc trưng hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến, vật liệu Zr-AzBDC rất có triển vọng cho các ứng dụng làm vật liệu quang xúc tác trong vùng ánh sáng khả kiến [13].



Hình 3. Phổ hấp thụ UV-Vis của vật liệu Zr-AzBDC so sánh với linker AzBDC.

Độ xốp là tham số đặc trưng quan trọng của vật liệu xốp và là ưu điểm của vật liệu MOFs trong các định hướng ứng dụng làm chất xúc tác dị thể. Theo đó, bề mặt riêng lớn của vật liệu MOFs mang lại hiệu quả xúc tác cao hơn những vật liệu thông thường (không có độ xốp, hoặc độ xốp thấp).



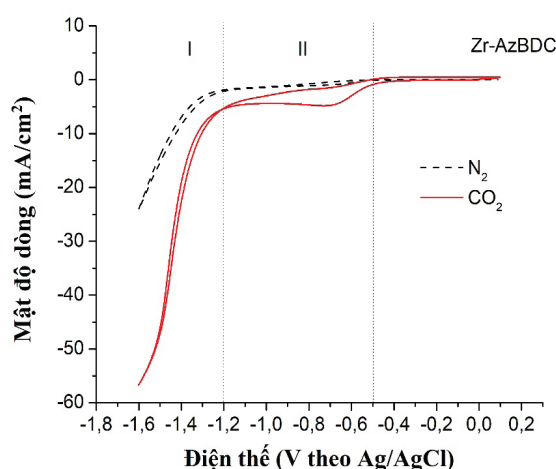
Hình 4. Đường hấp phụ - giải hấp khí N_2 của vật liệu Zr-AzBDC đo ở 77K.

Ngoài ra, thành phần linker và tâm kim loại có ảnh hưởng quan trọng đối với hoạt tính xúc tác và độ chọn lọc của vật liệu. Đối với vật liệu Zr-AzBDC, tâm kim loại Zr có cấu trúc $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ khá bền trong môi trường nước,

linker mang nhóm azo có ái lực tốt với các phân tử CO_2 , hứa hẹn khả năng xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 . Kết quả phân tích độ xốp của vật liệu Zr-AzBDC được trình bày trên hình 4. Kết quả phân tích theo mô hình hấp phụ BET cho kết quả độ xốp $909 \text{ m}^2/\text{g}$.

Hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2

Hoạt tính xúc tác điện hoá của vật liệu Zr-AzBDC được khảo sát trên cơ sở so sánh đường cong CV của vật liệu trong môi trường điện ly K_2CO_3 0,5M bão hoà khí trơ N_2 và bão hoà khí CO_2 (hình 5). Trong môi trường bão hoà khí N_2 , đường CV đặc trưng bởi hai vùng thế, vùng I với thế âm hơn -1,2 V đặc trưng cho phản ứng khử H^+ thành H_2 và vùng II có mật độ dòng gần như bằng 0 đặc trưng cho quá trình tích điện lớp kép. Trong môi trường bão hoà khí CO_2 , đặc trưng CV trong vùng I có xu hướng không thay đổi ngoại trừ mật độ dòng khử tăng mạnh hơn (tăng gần 2,5 lần ở thế -1,6 V), có thể nhận thấy trong vùng II xuất hiện mũi khử rộng trong vùng thế -0,5 V đến -1,2 V (dòng khử cực đại đạt $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$) đặc trưng cho phản ứng khử của CO_2 (hình 5). So sánh với môi trường bão hoà N_2 cho thấy quá thế khử CO_2 là -0,5 V so với điện cực so sánh Ag/AgCl (hay -0,3 V so với điện cực hydrogen tiêu chuẩn - SHE) cho phép dự đoán sản phẩm là HCOOH (phản ứng $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{HCOOH}$ có thể khử -0,25 V/SHE theo tính toán lý thuyết từ các tham số nhiệt động học [14]).



Hình 5. Đường CV của vật liệu Zr-AzBDC phủ trên đế FTO trong môi trường K_2CO_3 0,5M (pH 11,5) bão hoà khí N_2 và CO_2 , tốc độ quét thế $100 \text{ mV}/\text{s}$.

Kết luận

Vật liệu MOF Zr-AzBDC tổng hợp từ muối kim loại Zr và linker azobenzene AzBDC có hoạt tính xúc tác tốt cho phản ứng khử CO_2 trong môi trường kiềm (pH 11,5) với quá thế khử -0,3 V/SHE tương ứng vùng thế khử của CO_2 thành HCOOH. Kết quả nhận được cho thấy vật liệu Zr-AzBDC

có triển vọng ứng dụng làm vật liệu xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO_2 .

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số B2014-50-01; hỗ trợ phân tích kết quả từ Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR) và 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] <https://data.worldbank.org/indicator/EN.ATM.CO2E.KT>.
- [2] <http://cop22.ma/en/#whatscop/post/164>.
- [3] D.P. Schrag (2007), "Preparing to Capture Carbon", *Science*, **315**, pp.812-813.
- [4] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, and J. Zhang (2014), "A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels", *Chem. Soc. Rev.*, **43**, pp.631-675.
- [5] K. Li, B. Peng, and T. Peng (2016), "Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO_2 Conversion to Solar Fuels", *ACS Catal.*, **6**, pp.7485-7527.
- [6] J. Kou, C. Lu, J. Wang, Y. Chen, Z. Xu, and R.S. Varma (2017), "Selectivity Enhancement in Heterogeneous Photocatalytic Transformations", *Chem. Rev.*, **117**, pp.1445-1514.
- [7] N. Kornienko, Y. Zhao, C.S. Kley, C. Zhu, D. Kim, S. Lin, C.J. Chang, O.M. Yaghi and P. Yang (2015), "Metal-Organic Frameworks for Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, pp.14129-14135.
- [8] K.M. Choi, D. Kim, B. Rungtaweivoranit, C.A. Trickett, J.T. Deniz Barmanbek, A.S. Alshammari, P. Yang, and O.M. Yaghi (2017), "Plasmon-Enhanced Photocatalytic CO_2 Conversion within Metal-Organic Frameworks under Visible Light", *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, pp.356-362.
- [9] J.L. Wang, C. Wang and W. Lin (2012), "Metal-Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis", *ACS Catal.*, **2**, pp.2630-2640.
- [10] L. Zeng, X. Guo, C. He and C. Duan (2016), "Metal-Organic Frameworks: Versatile Materials for Heterogeneous Photocatalysis", *ACS Catal.*, **6**, pp.7935-7947.
- [11] L.T.M. Hoang, L.H. Ngo, H.L. Nguyen, H.T.H. Nguyen, C.K. Nguyen, B.T. Nguyen, Q.T. Ton, H.K.D. Nguyen, K.E. Cordova, and T. Truong (2015), "An azobenzene-containing metal-organic framework as an efficient heterogeneous catalyst for direct amidation of benzoic acids: synthesis of bioactive compounds", *Chem. Commun.*, **51**, pp.17132-17135.
- [12] Z. Wang, L. Heinke, J. Jelic, M. Cakici, M. Dommaschk, R.J. Maurer, H. Oberhofer, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, K. Reuter, and C. Wöll (2015), "Photoswitching in nanoporous, crystalline solids: an experimental and theoretical study for azobenzene linkers incorporated in MOFs", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, pp.14582-14587.
- [13] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, and Z. Li (2012), "An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO_2 Reduction", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, pp.3364-3367.
- [14] A.J. Bard, R. Parsons and J. Jordan (1985), *Standard potentials in aqueous solutions*, CRC press.

Tổng hợp Fe_2O_3 bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho pin sắt - khí

Phạm Thị Thủy Triều, Bùi Thị Hằng*

Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 4/5/2018; ngày chuyển phản biện 10/5/2018; ngày nhận phản biện 11/6/2018; ngày chấp nhận đăng 15/6/2018

Tóm tắt:

Để tìm ra vật liệu phù hợp làm điện cực âm cho pin sắt - khí, bột Fe_2O_3 đã được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ nguyên vật liệu ban đầu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và axit oxalic $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sản phẩm thu được có cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ với dạng hạt tự do kích thước nanomet được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM). Vật liệu Fe_2O_3 chế tạo được đã được đo đặc trưng điện hóa để đánh giá khả năng ứng dụng của nó trong pin sắt - khí. Phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) chỉ ra vật liệu Fe_2O_3 chế tạo được có các đỉnh oxy hóa - khử sắc nhọn hơn so với bột nano Fe_2O_3 thương mại, đặc biệt các đỉnh khử của nó được tách biệt khỏi đỉnh sinh khí hydro trong quá trình nạp. Acetylene black cacbon (AB) được sử dụng làm chất phụ gia điện cực đã làm tăng tốc độ phản ứng oxy hóa của sắt, dẫn đến tăng cường độ dòng oxy hóa - khử, do vậy cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$. Bột nano Fe_2O_3 tổng hợp bằng phương pháp sol-gel thể hiện đặc trưng điện hóa tốt hơn hẳn bột Fe_2O_3 thương mại.

Từ khóa: điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$, nano Fe_2O_3 , phương pháp sol-gel, pin sắt - khí.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Pin kim loại/khí sạc lại đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu do chúng có năng lượng lý thuyết cao hơn các loại pin khác [1]. Trong số các loại pin kim loại/khí, pin sắt - khí đã nhận được sự chú ý đáng kể vì dung lượng riêng lý thuyết cao (960 mAh/g), tuổi thọ dài, độ ổn định điện hóa cao, chi phí thấp và thân thiện với môi trường [2-5]. Mặc dù có những lợi thế như vậy, nhưng khả năng ứng dụng vào thực tế của pin sắt - khí vẫn bị giới hạn bởi tính không ổn định nhiệt động lực học của sắt trong môi trường kiềm [6], tốc độ phóng thấp, phản ứng sinh khí hydro xảy ra đồng thời với phản ứng khử sắt trong quá trình nạp, dẫn đến hiệu suất phóng - nạp của pin thấp [7-16]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, việc bổ sung một số phụ gia cho điện cực và dung dịch điện ly giúp cải thiện các tồn tại nêu trên của pin sắt - khí [17-26].

Trong pin sắt - khí, điện cực sắt đóng vai trò quan trọng, quyết định dung lượng, hiệu suất của pin. Việc tìm ra phương pháp chế tạo nguyên liệu oxit sắt giá thành thấp, độ sạch cao, chất lượng tốt... là khâu quan trọng giúp sớm thương mại hóa sản phẩm. Vì vậy mục tiêu của nghiên cứu này là sử dụng phương pháp sol-gel để tổng hợp bột Fe_2O_3 có kích thước nanomet từ nguyên

vật liệu ban đầu sắt nitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ và axit oxalic $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27]. Đây là một phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, rẻ tiền và có thể tạo ra một lượng lớn oxit sắt trong mỗi lần chế tạo. Bột Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp này sẽ khắc phục những hạn chế của điện cực sắt, giúp giảm chi phí sản xuất pin sắt - khí.

Thực nghiệm

Bột $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel như sau: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), axit oxalic $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) được hòa tan trong dung môi ethanol. Tiếp đến, dung dịch axit được nhỏ giọt vào dung dịch muối sắt. Hỗn hợp dung dịch sau đó được duy trì ở nhiệt độ 60°C cho đến khi gel được hình thành. Các gel này được lọc rửa sạch, sấy khô ở 60°C và ủ ở nhiệt độ 400°C để thu được bột oxit sắt. Cấu trúc hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sau khi tổng hợp được xác định bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD); hình thái học của chúng được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM).

Để xác định tính chất điện hoá của oxit sắt vừa tổng hợp được, lá điện cực được chế tạo bằng cách nghiền trộn 90% bột $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ và 10% chất kết dính polytetrafluoroethylene (PTFE; Daikin Co.), sau đó cán mỏng ra với độ dày khoảng 1 mm. Để so sánh tính chất điện hóa của điện cực $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vừa tổng hợp được với sản

*Tác giả liên hệ: Email: hang@itims.edu.vn

Sol-gel synthesised Fe_2O_3 applying for iron - air battery

Thi Thuy Trieu Pham, Thi Hang Bui*

International Training Institute for Material Science,
Hanoi University of Science and Technology

Received 4 May 2018; accepted 15 June 2018

Abstract:

To find the suitable materials for Fe-air battery cathode, Fe_2O_3 powder was synthesised by the sol-gel method from the precursors $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and oxalic acid $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The obtained product were $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with free shape nanoparticles determined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic scan (SEM). The fabricated Fe_2O_3 powder was gone through the electrochemical measurement to evaluate their applicability in the Fe-air batteries. The Cyclic voltammetry (CV) showed that the prepared Fe_2O_3 had sharper redox peaks than those of commercial Fe_2O_3 products, especially their reduction peaks were separated from hydrogen evolution peaks during charging. Acetylene black carbon (AB) used as an electrode additive enhanced the oxidation reaction rate of iron, leading to increase the redox current, thereby improving the cyclability of the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ electrode. The Fe_2O_3 nanopowder synthesised by sol-gel method presented the better electrochemical properties than commercial products.

Keywords: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ electrode, Fe_2O_3 nanoparticles, iron-air battery, sol-gel method.

Classification number: 2.5

phẩm thương mại, lá điện cực Fe_2O_3 sử dụng bột Fe_2O_3 thương mại kích thước nanomet của hãng Wako cũng được chế tạo theo cách tương tự. Các điện cực Fe_2O_3 được cắt từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn mỏng có đường kính 1 cm. Đĩa điện cực sau đó được ép lên vật liệu dẫn dòng là lưới Titanium với lực ép khoảng 150 kg/cm² để gắn chặt điện cực vào lưới Titanium.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của chất phụ gia AB đến đặc trưng điện hóa của của điện cực Fe_2O_3 , điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ được chế tạo bằng phương pháp tương tự với tỷ lệ % khối lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{AB}:\text{PTFE} = 45:45:10$. Các điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ này cũng được cắt ra từ lá điện cực thành dạng đĩa tròn có đường kính 1 cm, sau đó ép lên lưới

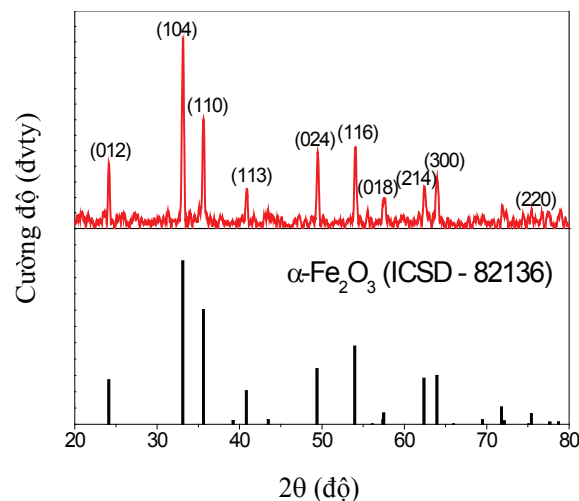
Titanium với lực ép khoảng 150 kg.

Các phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện trong cell 3 điện cực với Fe_2O_3 hoặc $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ là điện cực làm việc (WE), Pt là điện cực đối (CE) và Hg/HgO là điện cực so sánh (RE). Dung dịch điện ly là KOH 8M. Các phép đo CV được thực hiện với tốc độ quét 5 mV/s và thế quét trong khoảng từ -1,3 đến -0,1 V.

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc tinh thể và hình thái học vật liệu

Để xác định cấu trúc vật liệu oxit sắt tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel, phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) được thực hiện, kết quả được thể hiện trên hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện ở các góc $2\theta = 24,13^\circ; 33,11^\circ; 35,61^\circ; 40,83^\circ; 49,41^\circ; 53,99^\circ; 57,49^\circ; 62,38^\circ$ và $63,96^\circ$ thể hiện cho các mặt (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214) và (300) tương ứng. So sánh với dữ liệu chuẩn, các đỉnh này đặc trưng cho cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ theo ICSD - 82136. Ngoài các đỉnh đặc trưng cho cấu trúc $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không có bất kỳ đỉnh lạ nào xuất hiện trong phổ nhiễu xạ XRD, chứng tỏ bột $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp sol-gel và có độ sạch cao.

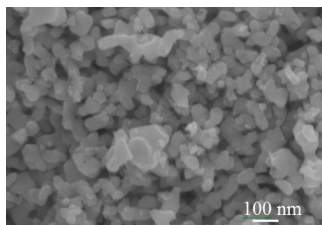


Hình 1. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

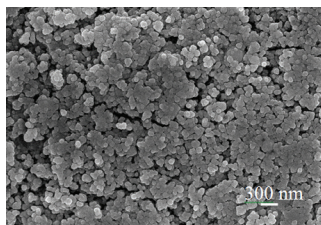
Để quan sát được hình dạng, kích thước của các hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel, phép đo SEM của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đã được thực hiện và kết quả được biểu diễn trên hình 2. Từ ảnh SEM ta quan sát thấy hạt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có dạng tự do, không đồng đều, kích thước từ vài chục đến vài trăm nanomet.

Để đánh giá được khả năng ứng dụng của vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo, các phép đo đặc với bột Fe_2O_3 thương mại cũng được thực hiện để so sánh với mẫu chế tạo. Ảnh SEM

của sản phẩm Fe_2O_3 thương mại được biểu diễn trên hình 3. Khác với $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo được, các hạt Fe_2O_3 thương mại có dạng hình tròn, kích thước khoảng 100 nm, các hạt tương đối đồng đều. Kích thước và hình dạng khác nhau của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo được và Fe_2O_3 thương mại sẽ ảnh hưởng khác nhau đến tính chất điện hóa của điện cực Fe_2O_3 .



Hình 2. Ảnh SEM của mẫu Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

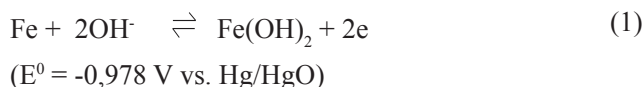


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu Fe_2O_3 thương mại.

Đặc trưng điện hóa

Để thu được đặc trưng điện hóa của vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tổng hợp bằng phương pháp sol-gel, phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) được thực hiện cho năm chu kỳ đầu, kết quả được biểu diễn trên hình 4. Khi quét thế theo chiều thuận từ -1,3 đến -0,1 V đường CV có hai đỉnh oxy hóa xuất hiện ở thế khoảng -0,85 V (a_1) và -0,5 V (a_2) và 2 đỉnh khử tương ứng ở khoảng -0,95 V (c_1) và -1,1 V (c_2) theo chiều quét ngược lại. Ngoài ra, còn có đỉnh oxy hóa a_0 xuất hiện ở thế -1,0 V và đỉnh sinh khí hydro c_3 ở thế khoảng -1,2 V.

Cặp đỉnh oxy hóa - khử a_1/c_2 tương ứng với cặp oxy hóa - khử $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ theo phương trình (1):



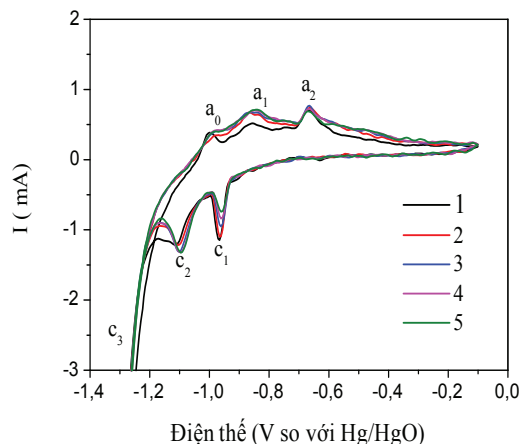
Đỉnh a_0 xuất hiện ở thế tương đối thấp, khoảng -1,2 V được cho là sự oxy hóa của Fe thành Fe(I) do sự hấp phụ của nhóm OH^- tạo thành $\text{Fe(OH)}_{\text{ad}}$ theo phương trình (2) trước khi Fe(OH)_2 được hình thành theo phương trình (3). Như vậy phương trình (1) gồm hai bước riêng biệt (2) và (3) do sự hấp phụ của ion OH^- :



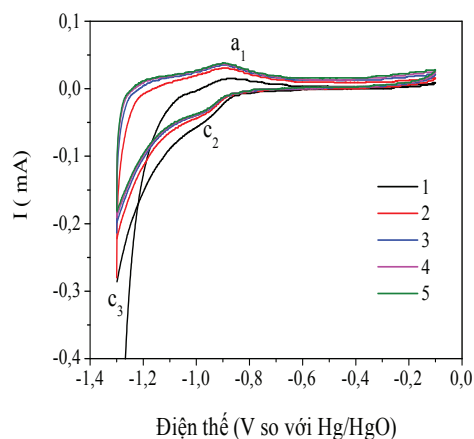
Cặp đỉnh a_2/c_1 tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử của $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ theo phương trình phản ứng (4) và/hoặc (5):



Như vậy, các đỉnh khử c_1 của $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ và c_2 của $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ đều tách biệt hoàn toàn khỏi đỉnh sinh khí hydro (c_3). Đây là đặc trưng có lợi đối với quá trình chu trình hóa của điện cực sắt.



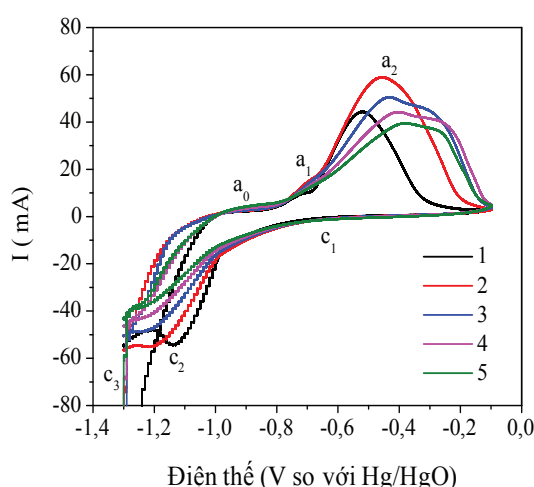
Hình 4. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3 sử dụng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel.



Hình 5. Đặc trưng CV của điện cực Fe_2O_3 sử dụng Fe_2O_3 thương mại.

Để đánh giá đặc trưng điện hóa của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo được, phép đo CV của mẫu thương mại cũng được thực hiện cho năm chu kỳ đầu nhằm so sánh với mẫu chế tạo, kết quả biểu diễn trên hình 5. Khác với mẫu chế tạo được, CV của mẫu Fe_2O_3 thương mại chỉ có 1 cặp đỉnh a_1, c_2 của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ xuất hiện ở thế khoảng -0,85 V (a_1) và -0,9 V (c_2). Cặp đỉnh oxy hóa khử này của mẫu thương mại thấp hơn mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tổng hợp được. Cặp đỉnh oxy hóa - khử a_2/c_1 tương ứng với cặp phản ứng oxy hóa - khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ không quan sát được. Đó có thể do lớp thụ động Fe(OH)_2 hình thành tại đỉnh a_1 làm cản trở phản ứng oxy hóa của lớp sắt bên trong và giảm tốc độ phản ứng oxy hóa Fe(II) thành Fe(III) tại a_2 . So sánh CV của mẫu Fe_2O_3 tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel và Fe_2O_3 thương mại ta dễ dàng nhận thấy đường CV của điện cực Fe_2O_3 chế tạo (hình 4) có

các đỉnh oxy hóa - khử xuất hiện rõ ràng hơn, cao hơn, đặc biệt các đỉnh khử tách biệt khỏi đỉnh sinh khí hydro so với điện cực Fe_2O_3 thương mại (hình 5). Kết quả này chứng tỏ khả năng chu trình hóa của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo được tốt hơn mẫu thương mại. Như vậy, hình dạng, kích thước hạt Fe_2O_3 có ảnh hưởng đáng kể đến đặc trưng điện hóa của điện cực Fe_2O_3 .



Hình 6. Đặc trưng CV của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ sử dụng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.

Để đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo được, ảnh hưởng của chất phụ gia cacbon AB đến tính chất điện hóa của điện cực $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ được khảo sát thông qua phép đo CV, kết quả được thể hiện trên hình 6. Khi quét thế theo chiều thuận, có sự xuất hiện của đỉnh oxy hóa $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ (a_1) ở thế khoảng $-0,7\text{ V}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ (a_2) ở thế khoảng $-0,5\text{ V}$. Với chiều quét ngược lại chỉ có một đỉnh khử $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ (c_2) xuất hiện ở thế khoảng $-1,1\text{ V}$ cùng với đỉnh sinh khí hydro c_3 . Đỉnh khử $\text{Fe(II)}/\text{Fe}$ (c_1) không quan sát được do bị che phủ bởi đỉnh sinh khí hydro c_3 . Dòng oxy hóa tại đỉnh a_2 rất lớn so với dòng oxy hóa tại đỉnh a_1 chứng tỏ đỉnh a_2 bao gồm cả hai phản ứng oxy hóa của $\text{Fe}/\text{Fe(II)}$ và $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$. Khi có cacbon AB trong điện cực (hình 6), đường CV của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ có các đỉnh oxy hóa cao hơn và cường độ dòng oxy hóa khử lớn hơn đường CV của mẫu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ không có cacbon AB (hình 5). Kết quả này đã khẳng định vai trò quan trọng của AB trong việc cải thiện khả năng chu trình hóa của điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$. Nguyên nhân chính là do AB có độ dẫn điện cao, kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt lớn, khi có mặt trong điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$, một mặt nó làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác làm tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực, dẫn đến tăng tốc độ phản ứng oxy hóa - khử và do vậy làm tăng dung lượng, hiệu suất phóng - nạp của $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$. Bằng việc sử dụng AB làm chất phụ gia điện cực, khả năng chu trình hóa của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ sử dụng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chế tạo bằng phương pháp sol-gel đã được cải thiện đáng kể. Với việc tối

ưu hóa điều kiện chế tạo và cải thiện hơn nữa khả năng chu trình hóa của $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vật liệu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tổng hợp được bằng phương pháp sol-gel rất có tiềm năng ứng dụng làm điện cực âm trong pin sắt - khí.

Kết luận

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kích thước nanomet đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Kích thước, hình thái học của hạt Fe_2O_3 ảnh hưởng mạnh đến đặc trưng điện hóa của nó. Phép đo CV chứng tỏ rằng Fe_2O_3 được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel có khả năng chu trình hóa tốt hơn mẫu Fe_2O_3 thương mại. Ảnh hưởng của chất phụ gia cacbon AB đến tính chất điện hóa của điện cực $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$ đã được khảo sát. Sự có mặt của AB trong điện cực Fe_2O_3 một mặt làm tăng độ dẫn điện của điện cực, mặt khác cải thiện khả năng chu trình hóa và dung lượng điện cực $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AB}$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Linden, T.B. Reddy (2002), "Iron electrode batteries", *Handbook of Batteries*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, pp.251-253.
- [2] S.V. Falk, A.J. Salking (1969), *Alkaline Storage Batteries*, **1**, Wiley, New York.
- [3] A. Ito, L. Zhao, S. Okada, J. Yamaki (2011), "Synthesis of nano- Fe_3O_4 -loaded tubular carbon nanofibers and their application as negative electrodes for Fe/air batteries", *J. Power Sources*, **196**, pp.8154-8159.
- [4] A. Inoishi, T. Sakai, Y. Wan, S. Ida, T. Ishihara (2014), "Improved cycle stability of Fe-air solid state oxide rechargeable battery using LaGaO_3 -based oxide ion conductor", *J. Power Sources*, **262**, pp 310-315.
- [5] Q. Fang, C.M. Berger, N.H. Menzler, M. Bram, L. Blum (2016), "Electrochemical characterization of Fe-air rechargeable oxide battery in planar solid oxide cell stacks", *J. Power Sources*, **336**, pp.91-98.
- [6] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1993), "Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode", *J. Power Sources*, **41**, pp.99-105.
- [7] L. Öjefors (1976), "Self-discharge of the alkaline iron electrode", *Electrochim. Acta.*, **21**, pp.263-266.
- [8] L. Öjefors, L. Carlsson (1977-1978), "An iron - air vehicle battery", *J. Power Sources*, **2**, pp.287-296.
- [9] N. Jayalakshmi, V.S. Muralidharan (1990), "Electrochemical behaviour of iron oxide electrodes in alkali solutions", *J. Power Sources*, **32**, pp.277-286.
- [10] N. Jayalakshmi, S. Muralidharan (1990), "Developmental studies on porous iron electrodes for the nickel-iron cell", *J. Power Sources*, **32**, pp.341-351.
- [11] C. Chakkaravarthy, P. Perasamy, S. Jegannathan, K.I. Vasu (1991), "The nickel/iron battery", *J. Power Sources*, **35**, pp.21-35.
- [12] P. Periasamy, B.R. Babu, and S.V. Iyer (1996), "Cyclic voltammetric studies of porous iron electrodes in alkaline-solutions

used for alkaline batteries”, *J. Power Sources*, **58**, pp.35-40.

[13] J. Černý and K. Míka (1989), “Voltammetric study of an iron electrode in alkaline electrolytes”, *J. Power Sources*, **25(2)**, pp.111-122.

[14] J. Černý, J. Jindra, K. Míka (1993), “Comparative study of porous iron electrodes”, *J. Power Sources*, **45**, pp.267-279.

[15] K.C. Huang, K.S. Chou (2007), “Microstructure changes to iron nanoparticles during discharge/charge cycles”, *Electrochemistry Communications*, **9**, pp.1907-1912.

[16] H. Wang, Y. Liang, M. Gong, Y. Li, W. Chang, T. Meford, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai (2012), “An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials”, *Nature Communications*, **3**, p.917.

[17] K. Vijayamohan, T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1991), “Rechargeable alkaline iron electrodes”, *J. Power Sources*, **34**, pp.269-285.

[18] T.S. Balasubramanian, A.K. Shukla (1993), “Effect of metal-sulfide additives on charge/discharge reactions of the alkaline iron electrode”, *J. Power Sources*, **41**, pp.99-105.

[19] A.K. Shukla, M.K. Ravikumar, T.S. Baasubramanian (1994), “Nickel iron batteries”, *J. Power Sources*, **51**, pp. 29-36.

[20] C.A. Caldas, M.C. Lopes, I.A. Carlos (1998), “The role of FeS and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ additives on the pressed type Fe electrode”, *J. Power Sources*, **74**, pp.108-112.

[21] C.A.C. Souza, I.A. Carlos, M.C. Lopes, G.A. Finazzi, M.R.H. de Almeida (2004), “Self-discharge of Fe-Ni alkaline batteries”, *J.*

Power Sources, **132**, pp.288-290.

[22] B.T. Hang, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, S.H. Yoon, I. Mochida (2005), “The effect of carbon species on the properties of Fe/C composite for metal-air battery anode”, *J. Power Sources*, **143**, pp.256-264.

[23] B.T. Hang, T. Watanabe, M. Egashira, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki (2006), “The effect of additives on the electrochemical properties of Fe/C composite for Fe/air battery anode”, *J. Power Sources*, **155**, pp.461-469.

[24] B.T. Hang, S.H. Yoon, S. Okada, J. Yamaki (2007), “Effect of metal-sulfide additives on electrochemical properties of nano-sized Fe_2O_3 -loaded carbon for Fe/air battery anodes”, *J. Power Sources*, **168**, pp.522-532.

[25] H. Kitamura, L. Zhao, B.T. Hang, S. Okada, J. Yamaki (2012), “Effect of Charge Current Density on Electrochemical Performance of Fe/C Electrodes in Alkaline Solutions”, *J. Electrochemical Society*, **159(6)**, pp.A720-A724.

[26] A. Sundar Rajan, M.K. Ravikumar, K.R. Priolkar, S. Sampath, and A.K. Shukla (2014), “Carbonyl-Iron Electrodes for Rechargeable-Iron Batteries”, *Electrochemistry Energy Technology*, **1**, pp.2-9.

[27] M.M. Ba-Abbad, M.S. Takriff, A. Benamor A.W. Mohammad (2017), “Size and shape controlled of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles prepared via sol-gel technique and their photocatalytic activity”, *J. Sol-Gel Science and Technology*, **81(3)**, pp.880-893.

Phân lập và tuyển chọn các chủng vi khuẩn axit lactic và vi khuẩn axit acetic tham gia vào quá trình lên men hạt ca cao

Võ Thị Thúy Huệ*, Trần Thị Quỳnh Diệp, Nguyễn Minh Quang

Trường Đại học Nông lâm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận 19/3/2018; ngày chuyển phản biện 23/3/2018; ngày nhận phản biện 23/4/2018; ngày chấp nhận đăng 4/5/2018

Tóm tắt:

Lên men hạt ca cao là một trong những công đoạn quan trọng, quyết định chất lượng ca cao thương phẩm. Mỗi loài vi sinh vật đều có vai trò nhất định giúp nâng cao chất lượng hạt ca cao lên men, đặc biệt là các chủng vi khuẩn axit lactic và vi khuẩn axit acetic.

Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu đã phân lập được 8 mẫu vi khuẩn có khả năng sinh axit lactic và 3 mẫu vi khuẩn có khả năng sinh axit acetic; tuyển chọn được 2 chủng vi khuẩn có khả năng sinh axit lactic cao là *Bacillus coagulans*, *Lactobacillus plantarum* và 1 chủng vi khuẩn có khả năng sinh axit acetic cao là *Acetobacter lovaniensis*. Thời gian nhân sinh khối tối ưu cho các chủng vi khuẩn là 48 giờ và môi trường bán rắn tối ưu để nhân sinh khối vi khuẩn *Bacillus coagulans* là môi trường 85% cám bắp + 15% cám gạo (mật số vi khuẩn đạt $1,61 \times 10^{12}$ Cfug); vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* là môi trường 90% cám bắp + 10% cám gạo (mật số đạt $2,15 \times 10^{10}$ Cfug) và vi khuẩn *Acetobacter lovaniensis* là môi trường 90% cám bắp + 10% cám gạo (mật số đạt $2,19 \times 10^{11}$ Cfug).

Từ khóa: lên men ca cao, vi khuẩn axit acetic, vi khuẩn axit lactic.

Chỉ số phân loại: 2.8

Đặt vấn đề

Lên men là giai đoạn cần thiết để tạo hương vị cho ca cao. Lên men là một quá trình do vi sinh vật gây ra những biến đổi vật lý, hóa học và sinh hóa bên trong hạt ca cao để tạo ra các tiền chất hóa học tạo màu và mùi vị đặc trưng của sôcôla [1]. Trên thế giới và ở Việt Nam, ca cao thường được lên men đơn giản bằng cách sử dụng nguồn nấm men và vi khuẩn tự nhiên từ môi trường xâm nhập vào lớp com nhầy hay còn gọi là lên men tự nhiên. Với phương pháp lên men này, giá trị kinh tế thu được không cao, đặc biệt là trong trường hợp điều kiện phát triển của hệ vi sinh vật không thể kiểm soát một cách ổn định. Vì vậy, có thể nói việc xác định thành phần và vai trò của vi sinh vật tham gia quá trình lên men hạt ca cao là rất cần thiết, đặc biệt là các chủng vi khuẩn axit lactic và vi khuẩn axit acetic có ảnh hưởng quyết định tới hương vị và màu sắc của bột ca cao thành phẩm. Nghiên cứu này được thực hiện với mục tiêu phân lập và tuyển chọn một số chủng vi khuẩn axit lactic, vi khuẩn axit acetic tham gia vào quá trình lên men hạt ca cao tự nhiên để sản xuất chế phẩm vi khuẩn bổ sung vào quá trình lên men, giúp ổn định và nâng cao chất lượng sản phẩm ca cao sau lên men.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu: mẫu ca cao thu thập tại huyện Châu Thành, tỉnh Bến Tre.

Môi trường phân lập và nhân sinh khối vi khuẩn: môi trường MRS, môi trường YPGD, môi trường TSA, môi trường TSB, môi trường bán rắn: cám bắp, cám gạo...

Phương pháp

Phân lập các chủng vi khuẩn axit lactic và axit acetic trong quá trình lên men hạt ca cao tự nhiên: tiến hành lấy mẫu hạt ca cao để phân lập các chủng vi khuẩn trong suốt quá trình lên men. Lấy mẫu tại 5 điểm chéo góc của thùng lên men, mỗi điểm lấy 400 g hạt ca cao ở độ sâu 15 cm, khối lượng mẫu hạt ca cao cần lấy để phân tích các chỉ tiêu là 2 kg.

Vi khuẩn axit acetic được phân lập và đếm mật số trên môi trường YPGD có bổ sung CaCO_3 bổ sung kháng sinh cycloheximide với nồng độ 100 ppm.

Vi khuẩn axit lactic được phân lập và đếm mật số trên môi trường thạch MRS chứa kháng sinh cycloheximide nồng độ 100 ppm.

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

Isolation and identification of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria for the process of cocoa bean fermentation

Thi Thuy Hue Vo*, Thi Quynh Diep Tran,
Minh Quang Nguyen

Nong lam University Ho Chi Minh City

Received 19 March 2018; accepted 4 May 2018

Abstract:

The fermentation of cocoa beans is one of the important factors that determine the quality of the commercial cocoa products. Each species of microorganisms has an important role to help improve the quality of fermented cocoa beans, especially lactic acid bacteria and acetic acid bacteria.

Therefore, 8 strains of lactic acid bacteria and 3 strains of acetic acid bacteria were isolated. *Bacillus coagulans*, *Lactobacillus plantarum* and *Acetobacter lovaniensis* strains exhibited to be better acid producers than the others. The optimal parameters of the semi-solid medium for the biomass production of *Bacillus coagulans* were 85% corn bran + 15% rice bran for 48 hours of fermentation (population of bacteria was 1.61×10^{12} Cfug); those of *Lactobacillus plantarum* were 90% corn bran + 10% rice bran for 48 hours of fermentation (population of bacteria was 2.15×10^{10} Cfug); those of *Acetobacter lovaniensis* were 90% corn bran + 10% rice bran for 48 hours of fermentation (population of bacteria was 2.19×10^{11} Cfug).

Keywords: acetic acid bacteria, cocoa fermentation, lactic acid bacteria.

Classification number: 2.8

Quan sát hình thái khuẩn lạc và tế bào, tiến hành nhuộm gram và một số phản ứng sinh hóa đặc trưng cho từng loại vi sinh vật. Định danh các chủng vi khuẩn phân lập được bằng phương pháp giải trình tự gen 16S rRNA (phân tích giải trình tự bởi Công ty Nam Khoa, TP Hồ Chí Minh).

Khảo sát khả năng sinh axit lactic và axit acetic của các chủng vi khuẩn: định tính axit bằng phương pháp dùng thuốc thử và định lượng axit bằng phương pháp chuẩn độ Therne.

Khảo sát sự sinh trưởng của các chủng vi khuẩn: khảo sát sự sinh trưởng của vi khuẩn trên các môi trường nuôi cấy bán rắn khác nhau, thí nghiệm được bố trí gồm 4 nghiệm thức với 3 lần lặp lại (NT1: 100% cám bắp; NT2: 95% cám bắp + 5% cám gạo; NT3: 90% cám bắp + 10% cám gạo; NT4: 85% cám bắp + 15% cám gạo). Khối lượng của mỗi nghiệm thức là 20 kg, mật số vi khuẩn bổ sung vào các nghiệm thức đạt 10^6 Cfug cơ chất.

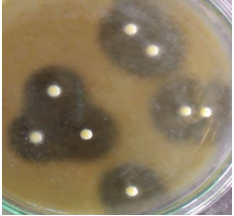
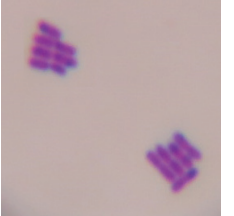
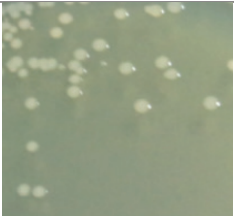
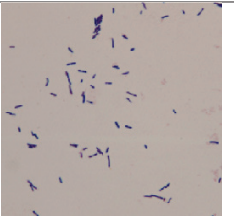
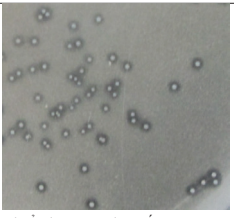
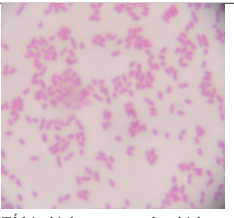
Phương pháp xử lý số liệu: kết quả nhận được là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại và vẽ biểu đồ bằng phần mềm Microsoft Excel.

Kết quả và thảo luận

Mẫu hạt ca cao lên men được lấy tại huyện Châu Thành, tỉnh Bến Tre. Tiến hành lấy mẫu ca cao được ủ lên men tự nhiên 6 lần vào các thời điểm 0, 24, 48, 72, 96, 120 giờ.

Kết quả phân lập và làm thuần vi khuẩn từ mẫu hạt ca cao lên men

Mẫu ca cao sau khi thu nhận được chuyển về phòng thí

Ký hiệu	Hình dạng khuẩn lạc trên môi trường nuôi cấy	Hình dạng tế bào	Định danh
A			<i>Lactobacillus plantarum</i> *
B			<i>Bacillus coagulans</i> *
I			<i>Acetobacter lovaniensis</i> *

Hình 1. Đặc điểm khuẩn lạc vi khuẩn và hình thái tế bào quan sát dưới kính hiển vi.

*Tên của vi khuẩn sau khi định danh bằng phương pháp giải trình tự gen 16S rRNA và tra cứu trên BLAST SEARCH.

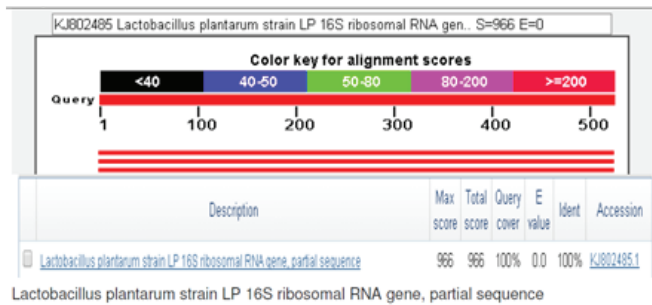
nghiệm, tiến hành pha loãng ở nồng độ thích hợp, cấy trang trên môi trường thạch (có bổ sung CaCO_3) để phân lập vi khuẩn có khả năng sinh axit lactic và axit acetic.

Nghiên cứu đã phân lập được 8 mẫu vi khuẩn lần lượt có ký hiệu là A, B, C, D, E, F, G, H có đặc điểm: gram dương, không sinh enzyme catalase, tạo vòng trong đối với môi trường MRS có bổ sung CaCO_3 và làm đổi màu thuốc thử uphermen, vì vậy bước đầu xác định 8 mẫu này thuộc nhóm vi khuẩn lactic.

Đã phân lập được 3 mẫu vi khuẩn có ký hiệu I, II, III với gram âm, sinh enzyme catalase, tạo vòng trong đối với môi trường YPGD có bổ sung CaCO_3 và tạo màu đỏ thẫm khi tiến hành phản ứng định tính axit acetic nên xác định 3 mẫu này thuộc vi khuẩn acetic.

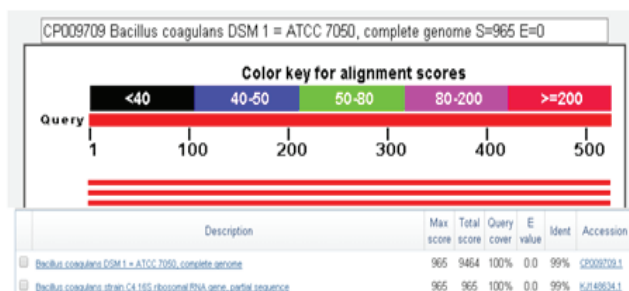
Hình thái của các chủng vi khuẩn được thể hiện ở hình 1.

Khi so sánh trình tự 16S rDNA của các dòng vi khuẩn với dữ liệu ngân hàng gen bằng chương trình BLAST kết quả cho thấy, trình tự gen của dòng vi khuẩn ký hiệu A tương đồng với trình tự gen của loài *Lactobacillus plantarum*, với mức độ tương đồng là 100% (hình 2).

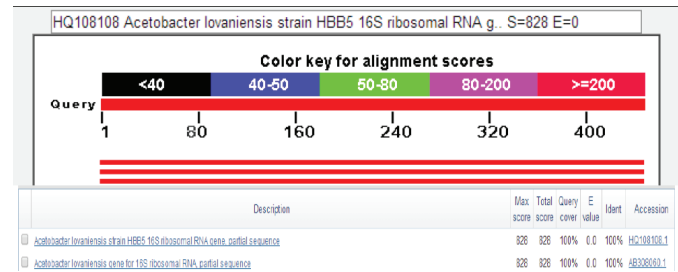


Hình 2. Kết quả so sánh độ tương đồng đoạn DNA của dòng vi khuẩn A với dữ liệu trên ngân hàng gen NCBI.

Kết quả tra cứu bằng BLAST trình tự gen dòng vi khuẩn ký hiệu B tương đồng với trình tự gen của loài vi khuẩn *Bacillus coagulans* với mức tương đồng 99% (hình 3) và dòng vi khuẩn ký hiệu I tương đồng loài *Acetobacter lovaniensis* với độ tương đồng 100% (hình 4).



Hình 3. Kết quả so sánh độ tương đồng đoạn DNA của dòng vi khuẩn B với dữ liệu trên ngân hàng gen NCBI.

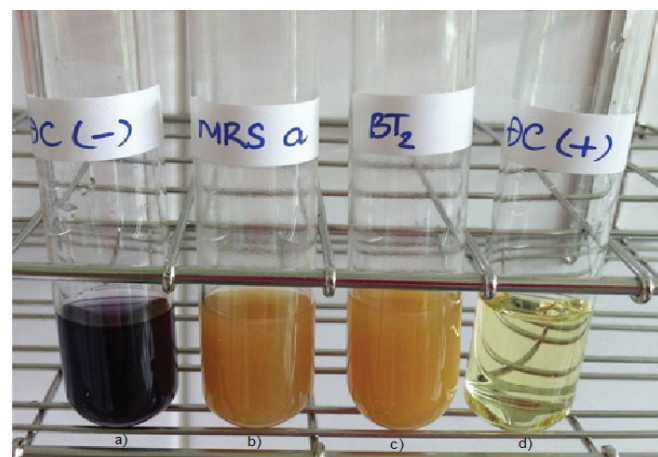


Hình 4. Kết quả so sánh độ tương đồng đoạn DNA của dòng vi khuẩn I với dữ liệu trên ngân hàng gen NCBI.

Đa số các khuẩn lạc có dạng tròn, trơn bóng và có màu trắng đục hoặc trắng sữa, khuẩn lạc tỏa ra mùi chua của axit. Tế bào dạng que, xếp đơn, gram dương đối với vi khuẩn lactic và gram âm đối với vi khuẩn acetic. Trong quá trình phát triển của vi khuẩn đã tạo ra các chất biến dưỡng cùng với các sản phẩm của trao đổi chất, cụ thể là axit lactic và acetic. Axit này tác dụng với CaCO_3 được bổ sung vào môi trường trong quá trình nuôi cấy, lượng CaCO_3 xung quanh khuẩn lạc bị chuyển hóa thành muối canxi, CO_2 và H_2O nhờ thế mà duy trì được pH ở mức 5,5-6, trả lại môi trường xung quanh khuẩn lạc trong như ban đầu. Bề dày vùng trong này biểu thị lượng axit sinh ra nhiều hay ít [2].

Khảo sát khả năng sinh axit lactic của các mẫu vi khuẩn phân lập từ hạt ca cao lên men tự nhiên

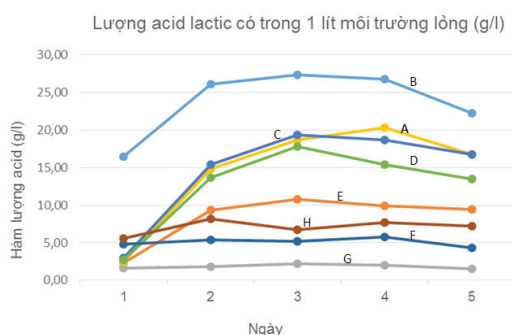
Kết quả định tính axit lactic (hình 5) cho thấy, các ống nghiệm chứa dịch nuôi cấy vi khuẩn chủng phân lập được ký hiệu là A và B sau phản ứng với thuốc thử uphenmen làm đổi màu thuốc thử từ màu tím (giống đối chứng âm) thành màu vàng, chứng tỏ có axit lactic sinh ra. Tuy nhiên, do dung dịch nuôi cấy ngoài axit lactic được tạo ra thì còn chứa thành phần môi trường nuôi cấy nên màu vàng của dung dịch ở ống nghiệm b, c không sáng bằng ống d (đối chứng dương).



Hình 5. Kết quả phản ứng định tính axit lactic.

a) đối chứng âm (-), b) vi khuẩn ký hiệu A, c) vi khuẩn ký hiệu B, d) đối chứng dương (+).

Hàm lượng axit lactic sinh ra trong môi trường nuôi cấy ở các chủng vi khuẩn là khác nhau (hình 6). Vi khuẩn ký hiệu B sinh axit lactic cao nhất sau 3 ngày nuôi cấy (27,36 g/l) và vi khuẩn ký hiệu A sau 4 ngày nuôi cấy, lượng axit lactic sinh ra khá cao (20,34 g/l). Lượng axit sinh tăng dần từ ngày nuôi cấy thứ nhất và đạt mức cao nhất vào ngày 3, ngày 4, sau đó giảm dần.

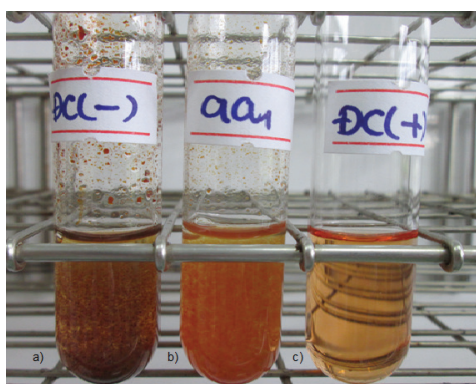


Hình 6. Kết quả định lượng axit lactic sinh ra trong 5 ngày nuôi cấy.

Hai chủng vi khuẩn ký hiệu A, B có lượng axit lactic sinh ra cao nhất được chọn để thực hiện định danh bằng phương pháp sinh học phân tử.

Khảo sát khả năng sinh axit acetic của các mẫu vi khuẩn phân lập từ hạt ca cao lên men tự nhiên

Sau khi tiến hành thử phản ứng định tính axit acetic các mẫu vi khuẩn phân lập được, xác định có 3 mẫu vi khuẩn ký hiệu lần lượt là I, II, III khi phản ứng với NaOH và FeCl₃ cho màu đỏ thẫm, chứng tỏ có axit acetic sinh ra trong quá trình nuôi cấy. Kết quả định tính axit acetic của dòng vi khuẩn ký hiệu I thể hiện qua hình 7.

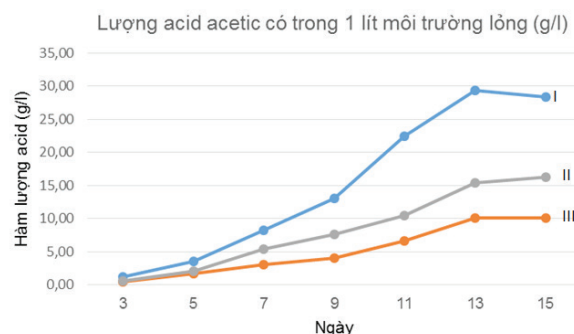


Hình 7. Kết quả phản ứng định tính axit acetic.
a) đối chứng âm (-), b) vi khuẩn ký hiệu I, c) đối chứng dương (+).

Kết quả định lượng axit acetic (hình 8) cho thấy, lượng axit sinh ra tăng dần qua các ngày nuôi cấy. Mẫu I có lượng axit acetic sinh ra cao nhất đạt 29,4 g/l sau 13 ngày nuôi

cấy, tiếp đến là mẫu III đạt 16,32 g/l sau 15 ngày nuôi cấy và mẫu II đạt thấp nhất với 10,1 g/l sau 15 ngày nuôi cấy.

Chọn mẫu I có lượng axit acetic sinh ra cao nhất tiến hành định danh bằng sinh học phân tử.



Hình 8. Kết quả định lượng axit acetic sinh ra trong 15 ngày nuôi cấy.

Kết quả định danh bằng sinh học phân tử của các mẫu vi khuẩn phân lập từ hạt ca cao lên men tự nhiên

Quan sát đặc điểm hình thái tế bào, khuẩn lạc và các đặc điểm sinh hóa của các vi khuẩn như phản ứng catalase, khả năng sinh axit lactic và khả năng sinh axit acetic, chọn các chủng có khả năng sinh axit cao tiến hành gửi mẫu định danh bằng kỹ thuật sinh học phân tử (giải trình tự gen) các chủng vi khuẩn trên tại Công ty Nam Khoa, kết quả: các chủng phân lập là vi khuẩn ký hiệu A thuộc chủng *Lactobacillus plantarum*, vi khuẩn ký hiệu B thuộc chủng *Bacillus coagulans*, vi khuẩn ký hiệu I thuộc chủng *Acetobacter lovaniensis*.

Đây là các chủng vi khuẩn thường gặp trong quá trình lên men hạt ca cao tự nhiên. Kết quả nghiên cứu ở Ghana, cũng đã phân lập được chủng *Lactobacillus plantarum* hiện diện trong quá trình lên men hạt ca cao [3]. Nghiên cứu ở Malaysia của [4] cũng đã phân lập được chủng *Acetobacter lovaniensis* hiện diện trong quá trình lên men hạt ca cao. Ngoài vi khuẩn *Lactobacillus* sp. và *Acetobacter* sp. thì *Bacillus* sp. cũng tham gia vào quá trình lên men và góp phần tạo nên hương vị của sôcôla. Kết quả nghiên cứu [5] và [6] đã phân lập được chủng vi khuẩn *Bacillus coagulans* và một số chủng *Bacillus* như *B. subtilis*, *B. cereus*, *B. megaterium*.

Dựa vào kết quả khảo sát khả năng sinh axit và định danh bằng sinh học phân tử xác định chủng vi khuẩn *Bacillus coagulans* và chủng vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* là 2 chủng vi khuẩn sinh axit lactic cao (lần lượt là 27,36 và 20,34 g/l), chủng *Acetobacter lovaniensis* là chủng có khả năng sinh axit acetic cao (29,40 g/l). Vì vậy chọn 2 chủng vi khuẩn lactic là *Bacillus coagulans*, *Lactobacillus plantarum*

và 1 chủng vi khuẩn acetic là *Acetobacter lovaniensis* tiến hành nhân sinh khối trên môi trường bán rắn.

Kết quả khảo sát mật số vi khuẩn *Bacillus coagulans* trên môi trường bán rắn

Khả năng sinh trưởng, phát triển của vi khuẩn *Bacillus coagulans* là khác nhau trên các môi trường nuôi cấy khác nhau. Kết quả ghi nhận ở bảng 1 cho thấy, vi khuẩn nuôi cấy trên môi trường 85% cám bắp + 15% cám gạo đạt mật số cao nhất ($1,61 \times 10^{12}$ Cfug) ở thời điểm 48 giờ.

Bảng 1. Mật số vi khuẩn *Bacillus coagulans* trên các môi trường bán rắn trong 72 giờ nuôi cấy.

Thời gian nuôi cấy (giờ)	Mật số vi khuẩn trên môi trường bán rắn (Cfu/g)			
	100% cám bắp	95% cám bắp + 5% cám gạo	90% cám bắp + 10% cám gạo	85% cám bắp + 15% cám gạo
24	$1,14 \times 10^{11}$	$7,13 \times 10^{10}$	$5,70 \times 10^{10}$	$6,90 \times 10^{10}$
48	$1,48 \times 10^{12}$	$4,13 \times 10^{11}$	$2,60 \times 10^{11}$	$1,61 \times 10^{12}$
72	$4,10 \times 10^{11}$	$3,17 \times 10^{11}$	$2,57 \times 10^{11}$	$2,80 \times 10^{11}$

Kết quả khảo sát mật số vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* trên môi trường bán rắn

Sau 72 giờ nuôi cấy trên các môi trường bán rắn khác nhau, kết quả cho thấy vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* sinh trưởng, phát triển mạnh nhất ở thời điểm 48 giờ nuôi cấy trên môi trường 90% cám bắp + 10% cám gạo, mật số đạt $2,15 \times 10^{10}$ Cfug (bảng 2). Kết quả này tương tự như nghiên cứu của [7] khi thực hiện nhân sinh khối vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* trên môi trường gạo lức và cám gạo, sau 48 giờ nuôi cấy, vi khuẩn đạt mật số $2,5 \times 10^{10}$ Cfug.

Bảng 2. Mật số vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* trên môi trường bán rắn trong 72 giờ nuôi cấy.

Thời gian nuôi cấy (giờ)	Mật số vi khuẩn trên môi trường bán rắn (Cfu/g)			
	100% cám bắp	95% cám bắp + 5% cám gạo	90% cám bắp + 10% cám gạo	85% cám bắp + 15% cám gạo
24	$1,07 \times 10^9$	$1,47 \times 10^9$	$2,14 \times 10^{10}$	$3,67 \times 10^9$
48	$1,53 \times 10^{10}$	$5,57 \times 10^9$	$2,15 \times 10^{10}$	$1,49 \times 10^{10}$
72	$1,48 \times 10^{10}$	$3,20 \times 10^9$	$4,67 \times 10^9$	$1,35 \times 10^{10}$

Kết quả khảo sát mật số vi khuẩn *Acetobacter lovaniensis* trên môi trường bán rắn

Qua kết quả ở bảng 3 cho thấy, mật số vi khuẩn *Acetobacter lovaniensis* ở nghiệm thức 90% cám bắp + 10% cám gạo sau 48 giờ nuôi cấy đạt mật số cao nhất là $2,19 \times 10^{11}$ Cfug.

Bảng 3. Mật số vi khuẩn *Acetobacter lovaniensis* trên môi trường bán rắn trong 72 giờ nuôi cấy.

Thời gian (giờ)	Mật số vi khuẩn trên môi trường bán rắn (Cfu/g)			
	100% cám bắp	95% cám bắp + 5% cám gạo	90% cám bắp + 10% cám gạo	85% cám bắp + 15% cám gạo
24	$1,19 \times 10^{10}$	$5,57 \times 10^8$	$1,62 \times 10^{10}$	$4,03 \times 10^{10}$
48	$1,92 \times 10^{11}$	$1,39 \times 10^{10}$	$2,19 \times 10^{11}$	$7,17 \times 10^{10}$
72	$8,13 \times 10^8$	$1,02 \times 10^8$	$4,23 \times 10^8$	$3,47 \times 10^8$

Kết luận

Nghiên cứu đã phân lập và tuyển chọn được 2 chủng vi khuẩn *Bacillus coagulans*, *Lactobacillus plantarum* có khả năng sinh axit lactic cao và 1 chủng *Acetobacter lovaniensis* có khả năng sinh axit acetic cao. Mỗi chủng vi khuẩn sinh trưởng và phát triển trên các điều kiện môi trường nhân sinh khối khác nhau. Vi khuẩn *Bacillus coagulans* phát triển tốt trên môi trường 85% cám bắp + 15% cám gạo, vi khuẩn *Lactobacillus plantarum* phát triển tốt trên môi trường 90% cám bắp + 10% cám gạo, trong khi vi khuẩn *Acetobacter lovaniensis* thì phát triển tốt trên môi trường 90% cám bắp + 10% cám gạo. Thời gian nhân sinh khối tối ưu cho các chủng vi khuẩn là 48 giờ.

Xác định thành phần và vai trò của vi sinh vật tham gia vào quá trình lên men hạt ca cao là rất cần thiết, trên cơ sở đó thiết lập quy trình lên men có bổ sung các chủng vi sinh vật thích hợp giúp tạo ra sản phẩm ca cao lên men có chất lượng cao và ổn định.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lương Đức Phẩm (2004), *Công nghệ vi sinh vật*, Nxb Nông nghiệp, tr.243-287.
- [2] E.O. Afoakwa, A. Paterson, M. Fowler, A. Ryan (2008), "Flavour formation and character in cocoa and chocolate: a critical review", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **48**, pp.840-857.
- [3] L. Jespersen, D.S. Nielsen, S. Honholt, and M. Jakobsen (2005), "Occurrence and diversity of yeasts involved in fermentation of West African cocoa beans", *FEMS Yeast Res.*, **5**, pp.441-453.
- [4] J.G. Carr, P.A. Davies, and J. Dougan (1979), *Cocoa fermentation in Ghana and Malaysia*, in Proc, 7th Int, Cocoa Ré. Conf., pp.6-573.
- [5] M.M. Ardhana, and G.H. Fleet (2003), "The microbial ecology of cocoa bean fermentations in Indonesia", *J. Food Microbiol.*, **86**, pp.87-99
- [6] Rosane F. Schwan, Alan E. Wheals (2004), "The microbiology of Cocoa fermentation and its role in chocolate quality", *Food Science and Nutrition*, **44**, pp.1-17.
- [7] Premsuda Saman¹, Pablo Fuciños², José A. Vázquez³ and Severino S. Pandiella¹ (2009), "Fermentability of Brown Rice and Rice Bran for Growth of Human *Lactobacillus plantarum* NCIMB 8826", *Food Technol. Biotechnol.*, **49**(1), pp.128-132.

Khảo sát hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giác (*Cayratia trifolia*) trước và sau lên men sử dụng nấm men chịu nhiệt *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3

Đoàn Thị Kiều Tiên^{1,2}, Huỳnh Thị Ngọc Mi¹, Nguyễn Đức Độ¹, Hà Thanh Toàn¹, Ngô Thị Phương Dung^{1*}

¹Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ sinh học, Trường Đại học Cần Thơ

²Khoa Công nghệ thực phẩm và Công nghệ sinh học, Trường Đại học Kỹ thuật - Công nghệ Cần Thơ

Ngày nhận bài 13/4/2018; ngày chuyển phản biện 16/4/2018; ngày nhận phản biện 15/5/2018; ngày chấp nhận đăng 21/5/2018

Tóm tắt:

Trái cây giác chứa nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học cao, có khả năng kháng oxy hóa, giảm sự tăng trưởng của khối u và được sử dụng làm dược liệu cũng như là nguồn nguyên liệu tốt để lên men rượu vang. Nghiên cứu này nhằm mục đích khảo sát hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giác trước và sau lên men, góp phần mở rộng nguồn nguyên liệu cho sản xuất rượu vang, một sản phẩm rất phổ biến hiện nay. Kết quả phân tích 53 mẫu trái giác được thu ở 13 tỉnh/thành phố thuộc Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) cho thấy: hàm lượng đường khử trong trái giác đạt từ 0,22 đến 0,96 mg/100 ml, hàm lượng polyphenol đạt từ 0,47 đến 1,54 mg GAE/ml và khả năng kháng oxy hóa từ 16,61 đến 82,86%. Thử nghiệm quá trình lên men rượu vang từ nguồn nguyên liệu trái giác thu ở tỉnh Cà Mau và Kiên Giang sử dụng chủng nấm men chịu nhiệt *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3 cho kết quả: hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giác trước và sau khi lên men là ổn định, vì khác biệt không ý nghĩa ở mức 5% ($p < 0,05$). Trong dịch trái giác trước khi lên men, polyphenol lần lượt là 53 và 66 mg GAE/100 ml, khả năng kháng oxy hóa: 44,9 và 54,7%. Trong dịch trái giác sau khi lên men, polyphenol lần lượt là 61 và 60 mg GAE/100 ml, khả năng kháng oxy hóa là 51,4 và 57,3%.

Từ khóa: kháng oxy hóa, polyphenol, rượu vang, *Saccharomyces cerevisiae*, trái giác.

Chỉ số phân loại: 2.8

Đặt vấn đề

Cây giác (*Cayratia trifolia*) là loài thân leo hóa gỗ mọc phổ biến ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới của châu Á, châu Phi, Australia và các đảo của Thái Bình Dương [1]. Theo một số nghiên cứu trên thế giới, cây giác có chứa nhiều thành phần hóa học như: kaempferol, myricetin, quertin, triterpenes, epifriedelanol, sáp dầu vàng, steroid/terpenoids, flavonoids, tannin [2]; trong trái có chứa hàm lượng cao các hợp chất phenolic có khả năng ngăn chặn quá trình oxy hóa [3]; dịch trích trái giác từ các dung môi khác nhau cho thấy sự hiện diện của nhiều chất có hoạt tính sinh học cao như dịch trích trái giác từ petroleum cho thấy sự hiện diện của alkaloid, acid amin, protein, carbohydrate và saponin; hay dịch trích trái giác từ ethanol có sự hiện diện của alkaloid, flavonoid, acid amin, protein, carbohydrate, cardioglycoside, saponin, terpenoid, teroid và nhiều chất có khả năng kháng oxy hóa [4].

Ở một số quốc gia trên thế giới, đặc biệt là Ấn Độ, cây giác được sử dụng làm thuốc chữa trị nhiều loại bệnh trong y học cổ truyền. Với các thành phần hóa học, các hợp chất

sinh học có hoạt tính kháng siêu vi chống lại *E. coli*, trực khuẩn *subtilis*, *Micrococcus luteus* và *P. oxalium* [5], cây giác đã được nhiều nước trên giới lựa chọn cho hướng nghiên cứu làm dược liệu. Bên cạnh đó, trái giác còn chứa các thành phần có khả năng chống ung thư, kháng oxy hóa, có hàm lượng đường và màu sắc đẹp nên cũng được sử dụng như nguồn nguyên liệu trong lên men rượu vang, góp phần làm tăng giá trị cho sản phẩm và làm phong phú thêm các loại rượu vang đang có trên thị trường. Tuy vậy, những nghiên cứu về trái giác ở Việt Nam còn khá hạn chế, đặc biệt là các nghiên cứu về đặc điểm hình thái, đặc tính sinh học của trái giác cũng như sự thay đổi về hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giác trước và sau khi lên men rượu. Ngoài ra, do ảnh hưởng nhiệt độ trái đất ngày càng nóng dần lên, việc khai thác và sử dụng nguồn nấm men chịu nhiệt trong quá trình lên men rượu ngày càng được quan tâm nhiều hơn. Nghiên cứu này nhằm khảo sát các chỉ tiêu về đường khử, hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của nguyên liệu trái giác trước và sau khi lên men rượu vang từ dịch trái giác sử dụng chủng nấm men chịu nhiệt được tuyển chọn.

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

Total polyphenol content and antioxidant capacity of *Cayratia trifolia* (L) Domin berries before and after fermentation using thermotolerant yeast *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3

Thi Kieu Tien Doan^{1,2}, Thi Ngoc Mi Huynh¹,
Duc Do Nguyen¹, Thanh Toan Ha¹, Thi Phuong Dung Ngo^{1*}

¹Biotechnology Research and Development Institute, Can Tho University

²Faculty of Food Technology and Biotechnology, Can Tho University of Technology

Received 13 April 2018; accepted 21 May 2018

Abstract:

Cayratia trifolia (L) Domin berry is a source of high biological activity compounds, having the capacity of antioxidation, reducing the growth of tumors, and is used as a medicinal ingredient as well as a good material source for alcoholic wine. This study aims to investigate the total polyphenol and antioxidant capacity of *Cayratia trifolia* extract before and after fermentation, contributing to the interest of developing the raw materials for fermented fruit wine, a very popular product. The analysis results of 53 samples of *Cayratia trifolia* berries collected in 13 cities and provinces in the Mekong River Delta showed that: the contents of reducing sugars in *Cayratia trifolia* berries could reach from 0.22 to 0.96 mg/100 ml, and the total polyphenol and the antioxidant capacity were obtained at 0.47 to 1.54 mg GAE/ml and 16.61 to 82.86%, respectively. In the tests of wine making from the extract of *Cayratia trifolia* berries, which were collected at Ca Mau and Kien Giang provinces, using thermotolerant yeast *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3, the results indicated that the total polyphenol and the antioxidant capacity of *Cayratia trifolia* extracts before and after fermentation were stable since the difference was not significant at 5% ($p < 0.05$). In the *Cayratia trifolia* extract before fermentation, the polyphenol concentrations were 53 and 66 mg GAE/100 ml, and the antioxidant capacities were 44.9 and 54.7%, respectively. In the *Cayratia trifolia* extract after fermentation, polyphenol concentrations were 61 and 60 mg GAE/100 ml, and the antioxidant capacities were 51.4 and 57.3%, respectively.

Keywords: antioxidant capacity, *Cayratia trifolia*, polyphenol, *Saccharomyces cerevisiae*, wine.

Classification number: 2.8

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Dịch trái giắc và chủng nấm men

- Nguyên liệu trái giắc được thu hái ở các địa điểm khác nhau của 13 tỉnh/thành phố thuộc ĐBSCL, mỗi tỉnh/thành phố tiến hành thu từ 4-5 mẫu trái giắc. Tổng số mẫu trái giắc được thu về để thực hiện các phân tích là 53 mẫu. Mẫu trái giắc được thu hái là những trái chín, mọng nước và căng, có màu đen sẫm, chọn những trái không dập nát, rửa sạch với nước nhiều lần, để ráo và ép lấy dịch trái tươi tiến hành thí nghiệm.

- Chủng nấm men *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3 đã được phân lập, thử nghiệm và lưu trữ tại Phòng thí nghiệm Công nghệ sinh học thực phẩm, Viện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ sinh học, Trường Đại học Cần Thơ [6].

Phương pháp nghiên cứu

Khảo sát đặc điểm hóa lý của nguyên liệu trái giắc: chỉ số pH được đo bằng pH kế, độ Brix được đo bằng chiết quang kế. Hàm lượng đường khử được xác định bằng phương pháp Acid Dinitrosalicylic (DNS) và đo độ hấp thụ ở bước sóng 540 nm. Hàm lượng polyphenol được thực hiện bằng phương pháp Folin - Ciocalteu [7] và đo độ hấp thụ ở bước sóng 765 nm.

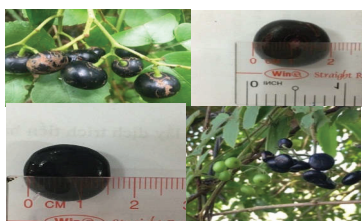
Khảo sát hoạt tính kháng oxy hóa với DPPH (2,2 - Diphenyl - 1 - picrylhydrazyl): được thực hiện bằng phương pháp DPPH [8]. Một ml dung dịch mẫu (pha trong methanol) được thêm vào 2 ml DPPH (100 μ mol/l), để yên trong tối 30 phút và đo độ hấp thụ ở bước sóng 517 nm. Đối chứng âm (AC) gồm 1 ml methanol và 2 ml DPPH. Mẫu trắng là 3 ml methanol. Phần trăm ức chế được tính theo công thức: $\frac{Ac-As}{Ac} \times 100\%$. Trong đó, Ac là bước sóng đo được của mẫu đối chứng và As là bước sóng đo được của mẫu thử.

Lên men rượu vang trái giắc với nguyên liệu trái giắc ở Cà Mau và Kiên Giang sử dụng nấm men chịu nhiệt *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3: quá trình lên men rượu vang trái giắc được thực hiện như sau: (1) trái giắc được rửa sạch và để ráo, (2) ép lấy dịch, (3) chỉnh về 20° Brix và pH = 4,5, (4) thanh trùng bằng NaHSO_3 (140 mg/l) trong 2 giờ, (5) chủng 1% dịch tăng sinh nấm men HG1.3 vào 1 lít dịch trái giắc đã thanh trùng, (6) ủ kỵ khí ở 35°C trong 6 ngày.

Thống kê phân tích số liệu: kết quả được xử lý thống kê theo phương pháp phân tích Anova bằng phần mềm Minitab 16.0.

Kết quả và thảo luận

Quan sát về hình dạng bên ngoài cho thấy, các mẫu trái giắc được thu hái tại các địa điểm có hình dạng tròn, hơi dẹt hoặc dẹt tùy từng vùng, kích thước từ 1,5-2 cm, có màu đen sẫm, bề mặt trái bóng hoặc hơi nhám (hình 1).



Hình 1. Hình dạng và kích thước của trái giác (*Cayratia trifolia*).

Giá trị pH và °Brix

Tùy thuộc vào vị trí địa lý và điều kiện khí hậu của mỗi địa điểm thu mẫu mà mẫu trái giác có giá trị pH và °Brix khác nhau, giá trị pH trong khoảng từ 3,01-4,75, °Brix tương đối thấp, từ 3,5-10 g/100 ml (bảng 1). Trong công nghệ lên men yêu cầu các loại trái đạt độ chín chế biến, có hương vị đặc trưng. Ở độ chín chế biến hàm lượng đường tăng, hàm lượng acid giảm phù hợp với yêu cầu trong công nghệ lên men. Đường tổng số trong nước quả cao, °Brix phải từ 20-22, đối với quả có °Brix cao chỉ cần bổ sung một ít đường, còn °Brix thấp thì phải thêm nhiều đường để đảm bảo độ rượu. Nếu không có một lượng acid tối thiểu thì rượu sẽ lạt vì thiếu chua; quan trọng hơn, nếu thiếu acid, pH cao thì tạp khuẩn phát triển mạnh, gây khó khăn cho hoạt động của nấm men. Nhưng nếu lượng acid này quá cao cũng không tốt vì sẽ khó lên men và rượu khó uống [9]. Như vậy, nguyên liệu trái giác có giá trị pH phù hợp cho việc lên men rượu vang, đồng thời cần bổ sung đường để tăng giá trị °Brix đạt yêu cầu.

Hàm lượng đường khử

Kết quả phân tích hàm lượng đường khử có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$) được biểu diễn ở bảng 1. Qua phân tích cho thấy, hàm lượng đường khử trong mẫu trái giác nằm trong khoảng từ $0,22 \pm 0,009$ g/100 ml (KG3) đến $0,96 \pm 0,028$ g/100 ml (CT4).

Bảng 1. Kết quả pH, °Brix và hàm lượng đường khử của 53 mẫu trái giác.

Tỉnh	Mẫu	pH	°Brix	Hàm lượng đường khử (g/100 ml)
Bạc Liêu	BL1	3,28	5	$0,26^{ijkl} \pm 0,008$
	BL2	3,23	4	$0,26^{ijkl} \pm 0,005$
	BL3	3,32	4	$0,30^{ghijkl} \pm 0,012$
	BL4	3,3	5	$0,27^{ijkl} \pm 0,003$
Sóc Trăng	ST1	3,52	5	$0,27^{hijkl} \pm 0,011$
	ST2	3,39	7	$0,41^{defghijkl} \pm 0,006$
	ST3	3,38	4	$0,26^{ijkl} \pm 0,005$
	ST4	3,21	5	$0,33^{fghijkl} \pm 0,014$
Trà Vinh	TV1	3,51	6	$0,25^{ijkl} \pm 0,001$
	TV2	3,25	5	$0,25^{ijkl} \pm 0,005$
	TV3	3,14	4	$0,25^{ijkl} \pm 0,003$
	TV4	3,01	4	$0,26^{ijkl} \pm 0,014$

Bến Tre	BT1	3,36	6	$0,26^{ijkl} \pm 0,005$
	BT2	3,41	6	$0,25^{ijkl} \pm 0,003$
	BT3	3,44	7	$0,55^{cde} \pm 0,009$
	BT4	3,44	7	$0,36^{efghijkl} \pm 0,014$
Cà Mau	CM1	3,27	5	$0,30^{ghijkl} \pm 0,005$
	CM2	3,56	6,5	$0,34^{efghijkl} \pm 0,048$
	CM3	3,41	5	$0,23^{kl} \pm 0,043$
	CM4	3,55	5	$0,42^{defghijkl} \pm 0,049$
Vĩnh Long	VL1	4,08	4,5	$0,23^{kl} \pm 0,001$
	VL2	4,16	5	$0,25^{ijkl} \pm 0,002$
	VL3	4,71	8	$0,56^{cde} \pm 0,007$
	VL4	4,75	7,5	$0,28^{ghijkl} \pm 0,008$
Tiền Giang	TG1	3,35	6	$0,27^{hijkl} \pm 0,01$
	TG2	3,29	5	$0,25^{ijkl} \pm 0,011$
	TG3	3,7	8	$0,81^{ab} \pm 0,052$
	TG4	3,7	6	$0,26^{ijkl} \pm 0,006$
Hậu Giang	HG1	3,35	6	$0,32^{ghijkl} \pm 0,007$
	HG2	3,21	6	$0,24^{ijkl} \pm 0,003$
	HG3	3,12	5	$0,24^{ijkl} \pm 0,001$
	HG4	3,35	4	$0,30^{ghijkl} \pm 0,001$
Cần Thơ	CT1	3,72	8,5	$0,55^{cdef} \pm 0,01$
	CT2	3,6	6	$0,45^{defghijk} \pm 0,004$
	CT3	3,78	6,5	$0,63^{bcd} \pm 0,013$
	CT4	4,71	10	$0,96^a \pm 0,028$
Đồng Tháp	DT1	3,61	7	$0,39^{efghijkl} \pm 0,029$
	DT2	3,6	7	$0,46^{defghi} \pm 0,022$
	DT3	3,77	8	$0,49^{cdefgh} \pm 0,003$
	DT4	3,46	6	$0,29^{ghijkl} \pm 0,004$
An Giang	AG1	4,07	4,07	$0,50^{cdefg} \pm 0,022$
	AG2	4,18	4,18	$0,39^{fghijkl} \pm 0,025$
	AG3	4,04	4,04	$0,39^{efghijkl} \pm 0,003$
	AG4	4,3	4,3	$0,46^{defghij} \pm 0,007$
Long An	LA1	3,35	6,5	$0,25^{ijkl} \pm 0,005$
	LA2	3,5	5,5	$0,25^{ijkl} \pm 0,007$
	LA3	3,9	8,5	$0,71^{bc} \pm 0,013$
	LA4	3,47	7	$0,62^{bcd} \pm 0,06$
Kiên Giang	KG1	3,23	3,5	$0,23^{ijkl} \pm 0,006$
	KG2	3,26	4	$0,24^{ijkl} \pm 0,001$
	KG3	3,1	4	$0,22 \pm 0,009$
	KG4	3,13	5	$0,25^{ijkl} \pm 0,004$
	KG5	3,1	5	$0,23^{ijkl} \pm 0,01$

Ghi chú: giá trị trong bảng là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại, các ký tự theo sau các giá trị trong cùng một cột khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$).

Hàm lượng polyphenol (Total Phenolic Content - TPC)

Hàm lượng TPC của dịch trái giắc ở các địa điểm thu mẫu thuộc các tỉnh của ĐBSCL được trình bày ở (bảng 2). Hàm lượng polyphenol được xác định theo phương pháp Folin - Ciolcateau và kết quả được xác định dựa trên phương trình đường chuẩn $y = 0,0161x - 0,0845$. Hàm lượng TPC của dịch trái giắc đạt cao nhất ở mẫu CM4 là $1,54 \pm 0,45$ mg GAE/ml, thấp nhất là mẫu VL2 với hàm lượng là $0,47 \pm 0,01$ mg GAE/ml. Mẫu LA3 ở tỉnh Long An có hàm lượng cao thứ hai ($1,47 \pm 0,09$ mg GAE/ml), tuy nhiên các mẫu còn lại thuộc tỉnh này là mẫu LA1, LA2 và LA4 có hàm lượng TPC lần lượt là $0,64 \pm 0,02$; $0,78 \pm 0,01$; $0,57 \pm 0,05$ mg GAE/ml, thấp hơn so với mẫu LA3 và khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$). Cà Mau và Kiên Giang là hai vùng nguyên liệu dồi dào được lựa chọn để sản xuất rượu vang trái giắc, mẫu trái giắc có hàm lượng polyphenol tổng số từ $0,58 \pm 0,12$ đến $1,54 \pm 0,45$ mg GAE/ml. Như vậy, kết quả phân tích cho thấy hàm lượng TPC của mẫu ở Cà Mau cao hơn so với mẫu ở Kiên Giang, và Cà Mau cũng là tỉnh có mẫu trái giắc cho hàm lượng TPC cao nhất. So sánh với hàm lượng TPC có trong nước ép nho thương mại theo báo cáo của Burin [10], hàm lượng 1,117 đến 3,433 mg GAE/ml, cao hơn so với dịch trái giắc trong nghiên cứu này. Nghiên cứu về hàm lượng TPC của dịch trái giắc cho thấy có thay đổi khác nhau trong các mẫu được ly trích theo phương pháp khác nhau, cao nhất đối với mẫu trái giắc được sấy lạnh khô chiết xuất methanol là 45,1 mg GAE/g mẫu. Mẫu dịch trái tươi pha loãng trong methanol (4,6 mg GAE/g mẫu) cao hơn so với dịch trái tươi pha loãng trong nước (2,9 mg GAE/g mẫu) [3].

Khả năng kháng oxy hóa với DPPH (2,2 - Diphenyl - 1 - picrylhydrazyl)

Kết quả khảo sát về khả năng kháng oxy hóa ở dịch trích trái giắc là $16,61 \pm 5,93$ đến $82,86 \pm 1,08\%$. Mẫu LA3 có hàm lượng polyphenol cao thứ hai và có phần trăm ức chế DPPH cao nhất (82,86%). Tuy nhiên, mẫu HG3 có hàm lượng polyphenol tổng số ($0,62 \pm 0,02$ mg GAE/ml) thấp hơn so với nhiều mẫu khác được khảo sát nhưng có khả năng ức chế cao 76,51% (bảng 2), điều này cho thấy với những mẫu này khả năng ức chế gốc tự do DPPH không tỷ lệ thuận với hàm lượng TPC mà do thành phần và hàm lượng các hợp chất khác hiện diện trong dịch trái giắc tạo thành. Theo kết quả đã nghiên cứu, phần trăm ức chế DPPH trong dịch trái giắc tươi (61,47%) thấp hơn trong dịch lá tươi (62,92%) và khác biệt không có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$). Phần trăm ức chế DPPH của dịch trái giắc sấy lạnh khô chiết xuất methanol (92,44%) cao nhất và thấp nhất là dịch trái tươi pha loãng trong dung môi nước ($42,22 \pm 0,40\%$) [3].

Bảng 2. Hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của 53 mẫu trái giắc.

STT	Tỉnh/ thành phố	Mẫu	DPPH (% ức chế)	Hàm lượng polyphenol (mg GAE/ml)
1	Bạc Liêu	BL1	$42,97^{ijklmnopqr} \pm 1,25$	$1,23^{bcde} \pm 0,16$
		BL2	$47,74^{fghijklmno} \pm 5,42$	$0,98^{defghij} \pm 0,07$
		BL3	$67,35^{abcdef} \pm 3,13$	$1,36^{abc} \pm 0,03$
		BL4	$42,71^{ijklmnopqr} \pm 5,88$	$0,67^{klmnopq} \pm 0,09$
2	Sóc Trăng	ST1	$42,03^{ijklmnopqr} \pm 2,73$	$0,53^{opq} \pm 0,02$
		ST2	$80,26^{ab} \pm 1,20$	$1,26^{abcd} \pm 0,12$
		ST3	$65,86^{abcdefg} \pm 3,90$	$1,24^{abcde} \pm 0,05$
		ST4	$41,18^{ijklmnopqrs} \pm 3,18$	$0,74^{ijklmnopq} \pm 0,13$
3	Trà Vinh	TV1	$45,57^{hijklmnop} \pm 5,12$	$0,80^{hijklmno} \pm 0,01$
		TV2	$46,33^{ghijklmnop} \pm 4,02$	$0,86^{ghijklmno} \pm 0,02$
		TV3	$44,03^{ijklmnopq} \pm 2,39$	$0,80^{hijklmno} \pm 0,002$
		TV4	$45,52^{hijklmnop} \pm 1,33$	$0,89^{fghijklm} \pm 0,03$
4	Bến Tre	BT1	$55,24^{defghij} \pm 1,65$	$0,92^{fghijkl} \pm 0,05$
		BT2	$48,81^{efghijklmno} \pm 2,05$	$0,82^{hijklmno} \pm 0,02$
		BT3	$51,41^{defghijk} \pm 4,02$	$0,93^{efghijkl} \pm 0,03$
		BT4	$70,03^{abcd} \pm 3,09$	$1,19^{bcdef} \pm 0,08$
5	Cà Mau	CM1	$21,55^{st} \pm 2,57$	$0,90^{fghijkl} \pm 0,03$
		CM2	$39,75^{ijklmnopqrs} \pm 6,07$	$1,07^{cdefg} \pm 0,02$
		CM3	$24,96^{qrst} \pm 2,18$	$0,93^{efghijkl} \pm 0,02$
		CM4	$31,31^{lmnopqrst} \pm 0,47$	$1,54 \pm 0,45$
6	Vĩnh Long	VL1	$40,20^{ijklmnopqrs} \pm 4,00$	$0,68^{klmnopq} \pm 0,02$
		VL2	$49,19^{efghijkl} \pm 3,88$	$0,47^{a} \pm 0,01$
		VL3	$44,50^{ijklmnopq} \pm 7,32$	$0,48^{pq} \pm 0,004$
		VL4	$64,71^{abcde} \pm 7,94$	$0,91^{fghijkl} \pm 0,03$
7	Tiền Giang	TG1	$60,57^{bcdefghi} \pm 2,18$	$0,75^{hijklmnop} \pm 0,10$
		TG2	$51,33^{abcde} \pm 3,27$	$0,78^{hijklmnop} \pm 0,11$
		TG3	$66,16^{abcde} \pm 0,97$	$0,69^{ijklmnopq} \pm 0,17$
		TG4	$79,92^{ab} \pm 4,98$	$0,83^{hijklmno} \pm 0,09$
8	Hậu Giang	HG1	$76,90^{abc} \pm 5,49$	$1,05^{cdefgh} \pm 0,09$
		HG2	$67,85^{abcde} \pm 4,81$	$0,64^{klmnopq} \pm 0,12$
		HG3	$76,51^{abc} \pm 4,09$	$0,62^{lmnopq} \pm 0,02$
		HG4	$27,54^{pqrst} \pm 4,31$	$0,54^{opq} \pm 0,03$
9	Cần Thơ	CT1	$65,47^{abcde} \pm 4,92$	$0,75^{hijklmnop} \pm 0,13$
		CT2	$28,64^{opqrst} \pm 2,94$	$0,57^{nopq} \pm 0,01$
		CT3	$47,70^{fghijklmno} \pm 8,37$	$0,94^{efghijk} \pm 0,06$
		CT4	$57,54^{cdefghij} \pm 2,71$	$0,89^{fghijkl} \pm 0,05$
10	Đồng Tháp	DT1	$40,20^{ijklmnopqrs} \pm 1,62$	$0,82^{hijklmno} \pm 0,03$
		DT2	$33,76^{klmnopqrst} \pm 3,58$	$0,83^{hijklmno} \pm 0,01$
		DT3	$40,54^{ijklmnopqrs} \pm 4,19$	$0,90^{fghijkl} \pm 0,04$
		DT4	$45,48^{hijklmnop} \pm 1,50$	$0,81^{hijklmno} \pm 0,02$
11	An Giang	AG1	$29,41^{mnopqrst} \pm 3,85$	$0,90^{fghijkl} \pm 0,08$
		AG2	$29,16^{nopqrst} \pm 1,75$	$0,88^{hijklmno} \pm 0,02$
		AG3	$43,78^{ijklmnopq} \pm 4,19$	$0,99^{defghij} \pm 0,10$
		AG4	$38,24^{ijklmnopqrs} \pm 3,88$	$0,86^{hijklmno} \pm 0,04$
12	Long An	LA1	$44,71^{ijklmnop} \pm 2,67$	$0,64^{klmnopq} \pm 0,02$
		LA2	$53,54^{cdefghij} \pm 2,78$	$0,78^{ghijklmnop} \pm 0,01$
		LA3	$82,86^{a} \pm 1,08$	$1,47^{ab} \pm 0,09$
		LA4	$44,88^{ijklmnop} \pm 0,86$	$0,57^{nopq} \pm 0,05$
13	Kiên Giang	KG1	$29,25^{nopqrst} \pm 2,15$	$0,82^{hijklmno} \pm 0,05$
		KG2	$23,39^{rst} \pm 6,78$	$0,79^{ghijklmnop} \pm 0,03$
		KG3	$32,53^{klmnopqrst} \pm 1,79$	$0,70^{ijklmnopq} \pm 0,03$
		KG4	$16,61 \pm 5,93$	$0,58^{mnopq} \pm 0,12$
		KG5	$49,20^{efghijklm} \pm 10,90$	$1,00^{defghi} \pm 0,07$

Ghi chú: giá trị trong bảng là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại, các ký tự theo sau các giá trị trong cùng một cột khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$).

Lên men dịch trái giắc và các chỉ tiêu phân tích của rượu vang trái giắc

Cà Mau và Kiên Giang là hai địa phương có nguồn trái giắc dồi dào ở vùng ĐBSCL do có diện tích rừng rộng lớn. Hàng năm, tại tỉnh Cà Mau và Kiên Giang thu hái được khoảng 70-80 tấn trái mỗi mùa, do đó trong nghiên cứu này sử dụng nguồn nguyên liệu trái giắc của tỉnh Cà Mau và Kiên Giang cho quá trình lên men rượu vang trái giắc.

Chủng nấm men *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3 [6] được tuyển chọn sử dụng do có khả năng lên men tốt ở nhiệt độ 35°C; pH 4,5; °Brix 20; mật số sau khi chủng vào dịch lên men là 10^7 tế bào/ml và thời gian lên men là 6 ngày.

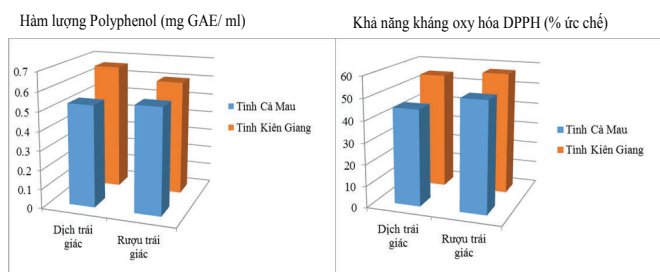
Các chỉ tiêu phân tích rượu vang trái giắc được lên men từ nguyên liệu trái giắc thu ở tỉnh Cà Mau và Kiên Giang được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Các chỉ tiêu phân tích trước và sau khi lên men rượu vang trái giắc.

Nguồn trái giắc	Mẫu	pH	°Brix	Đường khử (g/100ml)	Hàm lượng ethanol (% v/v)	Polyphenol (mg GAE/ml)	DPPH (% ức chế)
Tỉnh Cà Mau	Dịch trái giắc	4,50	20	1,55		0,53 [±] 0,02	44,9 [±] 2,80
	Rượu trái giắc	4,29	9	0,56	12,0	0,61 [±] 0,01	51,4 [±] 2,26
Tỉnh Kiên Giang	Dịch trái giắc	4,50	20	1,78		0,66 [±] 0,03	54,7 [±] 2,93
	Rượu trái giắc	4,17	12	0,26	12,2	0,60 [±] 0,09	57,3 [±] 3,73

Ghi chú: giá trị trong bảng là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại, các ký tự theo sau các giá trị trong cùng một cột khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa về mặt thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$).

Hàm lượng polyphenol trước khi lên men của dịch trái giắc ở tỉnh Cà Mau và Kiên Giang lần lượt là 0,53 và 0,66 mg GAE/ml, khác biệt không có ý nghĩa thống kê ở mức 5% ($p < 0,05$) so với sản phẩm rượu trái giắc sau khi lên men (0,61 và 0,6 mg GAE/ml). Sản phẩm rượu vang trái giắc có giá trị phần trăm ức chế DPPH lần lượt là 57,3% (Kiên Giang) và 51,4% (Cà Mau) thay đổi không đáng kể so với nguyên liệu ban đầu là 54,7% (Kiên Giang) và 44,9% (Cà Mau), cho thấy khả năng oxy hóa và hàm lượng polyphenol của dịch trái giắc không bị ảnh hưởng bởi quá trình lên men (hình 2).



Hình 2. Biểu đồ hàm lượng polypnenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giắc trước và sau lên men rượu vang trái giắc.

Kết luận

Các kết quả phân tích cho thấy nguyên liệu trái giắc có hoạt tính sinh học cao với hàm lượng polyphenol là 0,47-1,54 mg GAE/ml và khả năng kháng oxy hóa là 16,6-82,86%. Kết quả của quá trình lên men rượu vang từ nguyên liệu trái giắc ở tỉnh Cà Mau và Kiên Giang sử dụng nấm men chịu nhiệt *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3 cho thấy: hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giắc trước và sau lên men khác biệt không ý nghĩa ở mức 5% ($p < 0,05$), điều này góp phần cung cấp thông tin là các hoạt tính của trái giắc không bị ảnh hưởng sau quá trình lên men, và trái giắc là một trong những nguồn nguyên liệu tốt cho sản xuất rượu vang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Purushothama, S. Viswanath, C. Kunhikannan (2001), "Economic valuation of extractive conservation in a tropical deciduous forest in Madhya Pradesh, India", *J. Trop. Eco.*, **41**, pp.61-72.
- [2] A.K. Gupta, M. Shamar (2007), "Review on Indian medical plant", *Council of Medical Research*, **7**, pp.879-882.
- [3] M.S. Rabeta, S.P. Lin (2015), "Effects of different drying methods on the antioxydant activities of leaves and berries of *Cayratia trifolia*", *Sains Malaysiana*, **44**(2), pp.275-280.
- [4] S. Sowmya, P.C. Perumal, P. Anusooriyai, B. Vidya, P. Pratibha, D. Malarvizhi and V.K. Gopalakrishnan (2015), "Comparative preliminary phytochemical analysis various different parts (stem, leaf and fruit) of *Cayratia trifolia* (L.)", *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*, **5**(1), pp.218-222.
- [5] A. Nick (1995), *Biological screening of Traditional Medicinal Plant from Papua New Guinea and subsequent phytochemical investigation of Dillenia Papuana*, Dotoral Theses (Diss. ETH No. 11231), Swiss Federal Institute of Technology, pp.2-5.
- [6] Đoàn Thị Kiều Tiên, Viên Thị Hải Yến, Bùi Hoàng Đăng Long, Huỳnh Xuân Phong, Hà Thanh Toàn, Ngô Thị Phương Dung (2018), "Tuyển chọn nấm men chịu nhiệt và ứng dụng trong lên men rượu vang trái giắc (*Cayratia trifolia*)", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ* (đã được chấp nhận đăng, đang chờ in).
- [7] V.L. Singleton and J.A. Rossi (1965), "Colourimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungstic acid reagent", *American Journal of Enology and Viticulture*, **16**, pp.144-158.
- [8] J. Tabart, C. Kevers, A. Sipel, J. Pincemail, J.O. Defraigne, J. Dommes (2007), "Optimisation of extraction of phenolics and antioxidants from black currant leaves and buds and of stability during storage", *Food Chemistry*, **105**, pp.1268-1275.
- [9] Vũ Công Hậu (2005), *Chế biến rượu vang trái cây gia đình*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [10] V.M. Burin, L.D. Falcão, L.V. Gonzaga, R. Fett, J.P. Rosier and M.T. BordignonLuiz (2010), "Colour, phenolic content and antioxidant activity of grape juice", *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **30**(4), pp.1027-1032.

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
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học môi trường
- 1.8. Khoa học nano
- 1.9. Khoa học tính toán
- 1.10. Các lĩnh vực khoa học tự nhiên khác

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 8 - August 2018

Gom nhóm văn bản dựa trên mẫu hữu ích được đánh trọng phổ biến.

Trần Thanh Trâm, Võ Đình Bảy

Nghiên cứu cấu trúc của màng điện cực polymer sử dụng cho pin nhiên liệu bằng phương pháp tán xạ tia X góc nhỏ và siêu nhỏ.

Trần Duy Tập

Điều chế chất xúc tác hệ Fenton dị thể La/Fe-Bentonite ứng dụng xử lý đồ congo trong nước.

Bùi Văn Thắng, Lê Thanh Châu

Phân lập, tuyển chọn vi khuẩn có khả năng phân giải phosphate khó tan từ đất vùng rễ lúa ở tỉnh Hải Dương.

Nguyễn Thu Hương, Trần Thị Thúy Hà, Nguyễn Văn Giang

Hiện trạng quần thể Khỉ mặt đỏ (*Macaca arctoides*), Khỉ vàng (*Macaca mulatta*) và Khỉ mốc (*Macaca asamensis*) ở Khu bảo tồn thiên nhiên Xuân Liên, Thanh Hóa.

Nguyễn Xuân Nghĩa, Nguyễn Xuân Đặng, Nguyễn Vĩnh Thanh, Nguyễn Đình Hải

Xây dựng hệ thống cảnh báo sớm lũ quét ở vùng núi, thử nghiệm tại huyện Thuận Châu, Sơn La.

Lại Tuấn Anh, Nguyễn Ngọc Thạch, Phạm Xuân Cảnh, Lê Như Nga, Vũ Đăng Cường

Nguyên nhân suy thoái giếng khoan khu vực có thành tạo bờ rời vùng ĐBSCL và giải pháp phục hồi nâng cao hiệu suất giếng khoan.

Lương Văn Thanh, Phạm Văn Tùng

Nghiên cứu sử dụng PIN photodiode đo phóng xạ gamma liều cao.

Nguyễn Văn Sỹ

Tổng hợp vật liệu khung hữu cơ kim loại Zr-AzBDC và khảo sát hoạt tính xúc tác điện hoá cho phản ứng khử CO₂ trong dung dịch nước.

Lê Viết Hải, Nguyễn Thị Trúc Quyên, Cổ Thanh Thiện, Trần Văn Mẫn

Tổng hợp Fe₂O₃ bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho pin sắt - khí.

Phạm Thị Thủy Triều, Bùi Thị Hằng

Phân lập và tuyển chọn các chủng vi khuẩn axit lactic và vi khuẩn axit acetic tham gia vào quá trình lên men hạt ca cao.

Võ Thị Thúy Huệ, Trần Thị Quỳnh Diệp, Nguyễn Minh Quang

Khảo sát hàm lượng polyphenol và khả năng kháng oxy hóa của dịch trái giác (*Cayratia trifolia*) trước và sau lên men sử dụng nấm men chịu nhiệt *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3.

Đoàn Thị Kiều Tiên, Huỳnh Thị Ngọc Mi, Nguyễn Đức Độ, Hà Thanh Toàn, Ngô Thị Phương Dung

1 Text clustering using frequent weighted utility itemsets.

Thanh Tram Tran, Dinh Bay Vo

8 Study on the structures of polymer electrolyte membrane for fuel cell applications using small and ultra-small angle X-ray scattering.

Duy Tap Tran

12 Preparation of La/Fe-Bentonite heterogenous Fenton catalysts for removing congo red in aqueous media.

Van Thang Bui, Thanh Chau Le

18 Isolation, identification and characterisation of phosphate solubilising bacteria from rice rhizosphere.

Thu Huong Nguyen, Thi Thuy Ha Tran, Van Giang Nguyen

23 Current status of Stump-tailed macaque (*Macaca arctoides*), Rhesus macaque (*Macaca mulatta*) and Assamese macaque (*Macaca asamensis*) in Xuan Lien Nature Reserve, Thanh Hoa province.

Xuan Nghia Nguyen, Xuan Dang Nguyen, Vinh Thanh Nguyen, Dinh Hai Nguyen

28 Building an early warning system for flash flood in the mountainous area, a case study in Thuan Chau district, Son La province.

Tuan Anh Lai, Ngoc Thach Nguyen, Xuan Canh Pham, Nhu Nga Le, Dang Cuong Vu

36 The reasons for the deterioration of water wells in the unconsolidated areas of the Mekong River Delta and the solutions for restoring and improving the water wells.

Van Thanh Luong, Van Tung Pham

43 Study into using PIN photodiode for measurement of high dose gamma radiation.

Van Sy Nguyen

46 Synthesis of Zr-AzBDC metal-organic framework and its electrocatalytic activity for CO₂ reduction in water solution.

Viet Hai Le, Thi Truc Quyen Nguyen, Thanh Thien Co, Van Man Tran

50 Sol-gel synthesised Fe₂O₃ applying for iron - air battery.

Thi Thuy Trieu Pham, Thi Hang Bui

55 Isolation and identification of lactic acid bacteria and acetic acid bacteria for the process of cocoa bean fermentation.

Thi Thuy Hue Vo, Thi Quynh Diep Tran, Minh Quang Nguyen

60 Total polyphenol content and antioxidant capacity of *Cayratia trifolia* (L) Domin berries before and after fermentation using thermotolerant yeast *Saccharomyces cerevisiae* HG1.3.

Thi Kieu Tien Doan, Thi Ngoc Mi Huynh, Duc Do Nguyen, Thanh Toan Ha, Thi Phuong Dung Ngo