



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

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

B

Tập 62 - Số 3 - Tháng 3 năm 2020

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

Phổ ^1H NMR của dãy phức chất $[\text{PtCl}(\text{eugenol-1H})(\text{amin})]$ (amin: pyridin, 4-Me-pyridin, quinolin, p-cloanilin, p-toluidin)

Trương Thúy Hằng, Nguyễn Thị Thanh Chi*

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Ngày nhận bài 7/10/2019; ngày chuyển phản biện 10/10/2019; ngày nhận phản biện 8/11/2019; ngày chấp nhận đăng 12/11/2019

Tóm tắt:

Phổ ^1H NMR của năm phức chất có công thức $[\text{PtCl}(\text{eugenol-1H})(\text{amin})]$ [amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), p-cloanilin (5), p-toluidin (6)] trong dung môi d_6 -axeton và CDCl_3 đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, trong dung môi d_7 -cloroform các phức chất 2÷5 cho hai bộ tín hiệu ổn định theo thời gian ứng với hai tương tác liên phân tử mạnh (liên kết hydro $\text{Cl}_3\text{C-H}\dots\text{ClPt(II)}$ và liên kết halogen $\text{Cl}_2\text{HC-Cl}\dots\text{Pt(II)}$) đối với 2, 3, 4 và hai liên kết hydro mạnh (liên kết nội phân tử $\text{NH}_2\dots\text{Cl-Pt(II)}$ và liên kết liên phân tử $\text{Cl}_3\text{C-H}\dots\text{Cl-anilin}$) đối với phức chất 5. Trong khi đó, trong dung môi d_6 -axeton phức chất 5 và 6 có chứa các dẫn xuất của anilin, xảy ra sự đồng phân hóa nhóm amin chuyển từ vị trí *cis* sang vị trí *trans* so với nhánh allyl của eugenol. Quá trình chuyển đổi này đạt đến trạng thái cân bằng sau 48 giờ.

Từ khóa: amin, eugenol, ^1H NMR, liên kết halogen, phức chất của platin(II).

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Từ lâu, platin và phức chất của nó được biết đến với nhiều ứng dụng quan trọng, điển hình là xúc tác trong tổng hợp hữu cơ [1] và thuốc điều trị ung thư trong y học [2, 3].

Ở Việt Nam có nhiều loại cây cho tinh dầu với hàm lượng arylolefin rất lớn như tinh dầu hương nhu chứa khoảng 70% eugenol (EugH)... Một số dẫn xuất của nó như metyleugenol, ankyl eugenoxaxetat (ankyl là metyl, etyl, n-propyl) được biết đến là những hợp chất có các hoạt tính sinh học khác biệt: dẫn dụ ruồi vàng hại cam, kích thích sinh trưởng ở thực vật...[4]. Gần đây, các arylolefin này đã được hoạt hóa liên kết C-H thơm trong cầu phối trí của Pt(II) dưới dạng các phức chất khép vòng hai nhân dạng $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-1H})_2]$ [5-7]. Phản ứng giữa phức chất khép vòng hai nhân này với các amin khác nhau đã tạo ra một số dãy phức chất đơn nhân có cấu trúc thú vị với công thức chung $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-1H})(\text{amin})]$ [5-9]. Tuy nhiên với dãy phức chất ở đó arylolefin là eugenol có hiện tượng bất thường, đó là phổ ^1H NMR của một số phức chất trong chúng cho 1 bộ tín hiệu trong dung môi d_6 -axeton, còn trong CDCl_3 lại cho 2 bộ tín hiệu [8]. Do vậy, trong công trình này chúng tôi tập trung nghiên cứu phổ ^1H NMR của 5 phức chất $[\text{PtCl}(\text{Eug})(\text{amin})]$ (amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), p-cloanilin (5), p-toluidin (6)) trong dung môi d_7 -cloroform và d_6 -axeton để tìm lời giải thích cho hiện tượng bất thường này.

*Tác giả liên hệ: chintt@hnue.edu.vn

Thực nghiệm

Hóa chất

Các amin được sử dụng gồm pyridin, 4-Me-pyridin, quinolin, p-cloanilin, p-toluidin của hãng Sigma - Alrich. Các dung môi axeton, etanol của Trung Quốc.

Tổng hợp các phức chất

Các phức chất 2÷6 được tổng hợp từ phức chất đầu $[\text{PtCl}(\text{Eug})_2]$ (1) dựa theo phương pháp được mô tả trong tài liệu [8] như sau: nhỏ từ từ dung dịch chứa 0,2 mmol amin vào 0,1 mmol phức chất 1. Phản ứng được thực hiện trong axeton (4) hoặc hỗn hợp hai dung môi axeton - etanol (2, 3, 5, 6) ở nhiệt độ phòng. Sau 2 giờ phản ứng lọc thu được sản phẩm kết tủa đối với 2 hoặc thu được dung dịch của các phức chất 3÷6. Bay hơi chậm dung môi của dung dịch thu được các chất rắn 3÷6, rửa sản phẩm bằng HCl, etanol lạnh và sấy khô. Các phức chất thu được có màu vàng với sắc độ khác nhau với hiệu suất cao 81% (2), 92% (3), 95% (4), 50% (5), 83% (6).

Phương pháp nghiên cứu cấu trúc

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất được đo trên máy Bruker AVANCE (500 MHz) với chất chuẩn là TMS trong các dung môi thích hợp tại Viện Hóa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

¹H NMR spectra of a series of complexes [PtCl(Eugenol-1H)(amine)] (amine: pyridine, 4-Me-pyridine, quinoline, p-cloaniline, p-toluidine)

Thuy Hang Truong, Thi Thanh Chi Nguyen*

Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

Received 7 October 2019; accepted 12 November 2019

Abstract:

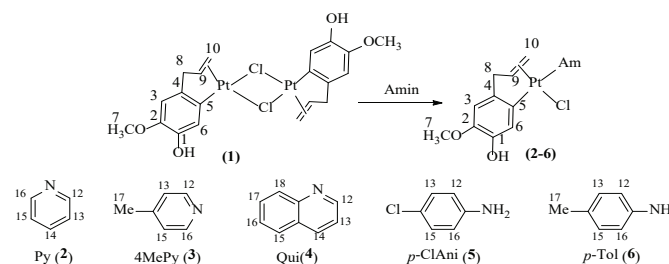
The ¹H NMR spectra of five complexes of the general formula [PtCl(eugenol-1H)(amine)] (amine: pyridine (2), 4-Me-pyridine (3), quinoline (4), p-cloaniline (5), p-toluidine (6)) in *d*₆-acetone and CDCl₃ solvents were studied. The result showed that in *d*₇-chloroform, complexes 2÷5 gave two stable over time sets of signals which corresponded with two existence forms of the complexes in the solution: two strong intermolecular interactions (Cl₃C-H...ClPt(II) hydrogen bond and Cl₂HC-Cl...Pt(II) halogen bond) for 2, 3, 4; and two strong hydrogen bonds (NH₂...Cl-Pt(II) intramolecular bond and Cl₃C-H...Cl-aniline intermolecular bond) for 5. Meanwhile, in *d*₆-acetone solvent, complexes containing aniline derivatives, 5 and 6, revealed an isomerization, that was, the amine group transferred from *cis* position to *trans* position compared with the allyl group of eugenol. This conversion process reached an equilibrium after 48 hours.

Keywords: amine, eugenol, halogen bond, ¹H NMR, platinum(II) complexes.

Classification number: 1.4

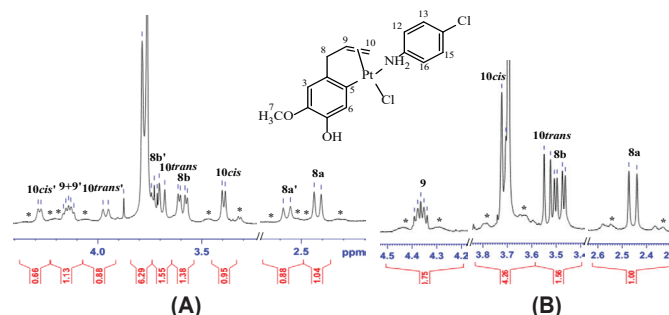
Kết quả và thảo luận

Việc thay thế etylen trong muối Zeise K[PtCl₃(C₂H₄)] bằng eugenol (EugH) đã tạo ra phức chất K[PtCl₃(EugH)]. Phức chất này có thể dễ dàng chuyển thành phức chất khép vòng hai nhân [PtCl(Eug)]₂ (1) trong điều kiện êm dịu [8]. Trong nghiên cứu này, phức chất 1 tương tác với các amin dị vòng khác nhau trong các điều kiện thích hợp (đề cập ở phần Tổng hợp các phức chất) đã thu được các phức chất trung hòa đơn nhân 2÷6 như được chỉ ra trong hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp các phức chất 2÷6 và cấu trúc của các amin (số chỉ vị trí trong Eug và amin dùng cho việc phân tích phổ ¹H NMR).

Cấu trúc của các phức chất 2÷6 đã được chứng minh bằng phân tích nguyên tố, phổ IR, ESI-MS, ¹H NMR và phương pháp XRD (đối với 2, 3, 6) trong tài liệu [8]. Kết quả cho thấy, trong các phức chất này, Eug phối trí với Pt(II) qua C₉=C₁₀ của nhánh allyl và C5 của vòng benzen, amin phối trí với Pt(II) qua N và ở vị trí *cis* so với nhánh allyl như ở hình 1. Tuy nhiên, điều đặc biệt là trên phổ ¹H NMR, bốn phức chất 2÷5 cho hai bộ tín hiệu khi đo trong CDCl₃ và cho một bộ trong *d*₆-axeton, trong khi 6 cho một bộ khi đo trong cả CDCl₃ và *d*₆-axeton. Sự bất thường này bước đầu được lý giải có thể do trong dung môi CDCl₃ tồn tại 2 tương tác liên phân tử hydro và halogen mạnh giữa dung môi và phức chất nên 2÷5 tồn tại dưới 2 dạng trong dung dịch [8]. Để làm rõ vấn đề này, trước hết chúng tôi quy kết, phân tích phổ đo trong CDCl₃ tại thời điểm mới pha của 2÷6 (phổ của chúng trong axeton đã được phân tích [8]). Các tín hiệu proton của Eug và amin trong các phức chất 2÷6 được liệt kê ở bảng 1. Hình 2 dẫn ra một phần phổ của 5 trong dung môi CDCl₃ và *d*₆-axeton làm ví dụ.



Hình 2. Một phần phổ ¹H NMR của 5 đo trong CDCl₃ (A) và trong *d*₆-axeton (B) (dấu * là tín hiệu vệ tinh do ¹⁹⁵Pt gây tách).

Bảng 1. Tín hiệu ^1H NMR của 2÷6 đo trong CDCl_3 δ (ppm), J_{PtH} (Hz).

	Eugenol (EugH) [9]	[PtCl(Eug) (Py)] (2b/2a) Int. 1/1	[PtCl(Eug) (4MePy)] (3b/3a) Int. 1.3/1	[PtCl(Eug) (Qui)] (4b/4a) Int. 2/1	[PtCl(Eug) (p-ClAni)] (5b/5a) Int. 1/1	[PtCl(Eug) (p-Tol)] (6)
H3	6,78 d	6,57 s/6,64 s	6,64 s/6,57 s	6,61 s/6,63 s	6,48 s/6,53 s	6,49 s
H5	6,63 dd	-	-	-	-	-
H6	6,76 d	5,81 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45/ 7,12 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45	5,82 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45/ 7,12 s $^3J_{\text{PtH}}$ 45	7,25 s/7,22 s	7,14 br/7,15 br	7,03 s $^3J_{\text{PtH}}$ 41
H7	3,81 s	3,80 s/3,81 s	3,81 s/3,79 s	3,82 s/3,77 s	3,76 s/3,77 s	3,76 s
OH	7,30 s	5,26 s/5,27 s	5,28 s/5,26 s	5,29 s/5,29 s	6,80 br/6,82 br	5,25 s
H8a	3,29 d	2,65 d $^3J_{\text{PtH}}$ 109/ 2,82 d $^3J_{\text{PtH}}$ 104	2,82 d $^3J_{\text{PtH}}$ 90/2,63 d $^3J_{\text{PtH}}$ 90	2,66 d $^3J_{\text{PtH}}$ 95/2,90 d $^3J_{\text{PtH}}$ 95	2,42 d $^3J_{\text{PtH}}$ 102/2,57 d $^3J_{\text{PtH}}$ 102	2,42 d $^3J_{\text{PtH}}$ 110
H8b		3,86 dd/3,86 dd	3,85 ov/3,8 ov	3,91 dd/4,04 ov	3,59 dd/3,72 dd	3,44 dd
H9	5,94 m	4,65 ov/ 5,56 m $^2J_{\text{PtH}}$ 72	5,52 m $^2J_{\text{PtH}}$ 72/4,62 m $^2J_{\text{Pt}}$ 72	4,57 m $^3J_{\text{PtH}}$ 70	4,14 m $^2J_{\text{PtH}}$ 75/	4,11 m $^2J_{\text{PtH}}$ 75
H10 _{trans}	5,05 dd	3,97 d $^2J_{\text{PtH}}$ 73/ 4,16 d $^2J_{\text{PtH}}$ 65	4,13 d $^2J_{\text{PtH}}$ 68/3,94 d $^2J_{\text{PtH}}$ 68	3,57 ov $^2J_{\text{PtH}}$ 71/4,86 ov	3,96; d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/3,49; d	3,67 d
H10 _{cis}	4,99 d	3,65 d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/4,63 ov	4,59 d $^2J_{\text{PtH}}$ 71/3,63 d $^2J_{\text{PtH}}$ 70	3,72 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75/5,14 ov	3,39 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75/4,28 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75	3,41 d $^2J_{\text{PtH}}$ 75
H12	-	8,81 dd/8,71 dd	8,62 d/8,53 d	9,05 dd/7,90 dd	6,99 d	6,91 d
H13	-	7,49 ov/7,47 ov	7,27 d/7,25 d	7,53 dd/7,49 br	7,31 d	7,14 d
H14	-	7,94 tt/7,83 tt	-	8,34 d/8,31 d	-	-
H15	-	7,49 ov/7,47 ov	7,27 d/7,25 d	7,94 d/7,99 br	7,31 d	7,14 d
H16	-	8,81 dd/8,71 dd	8,62 d/8,53 d	7,68 m/7,74 br	6,99 d	6,91 d
H17	-	-	2,45 s/2,41 s	7,91 ov	-	2,34 s
H khác	-	-	-	H18: 9,21 br/7,99 br	H ^a (N): 4,59 d/4,86 d H ^b (N): 4,86 d/5,08 d	H ^a (N): 4,35 d H ^b (N): 4,68 d

Int: tỷ lệ cường độ của 2 bộ tín hiệu.

Bảng 1 cho thấy, **6** chỉ cho 1 bộ tín hiệu trong khi **2÷5** cho 2 bộ được ký hiệu là **a** và **b**, số lượng cũng như hình dạng các tín hiệu ở 2 bộ là như nhau. Tín hiệu cộng hưởng của các proton trong **2÷6** đo trong CDCl_3 có đặc điểm tương tự như đo trong d_6 -axeton. Cụ thể là, hai proton H8 ở eugenol tự do vốn là một vân đôi ở 3,29 ppm nhưng trên phổ ^1H NMR của các phức chất, chúng thể hiện bởi hai tín hiệu riêng biệt được gọi là H8a có dạng vân đôi ở 2,42÷2,90 ppm và H8b có dạng vân đôi-đôi ở 3,44÷4,04 ppm. Bên cạnh đó, so với EugH tự do tín hiệu cộng hưởng của các proton H9, H10_{cis}, H10_{trans} đều thay đổi cả về độ chuyển dịch hoá học (giảm mạnh với $\Delta\delta = 0,38\div1,83$ ppm) và hình dạng (xuất hiện tín hiệu vệ tinh với giá trị $^2J_{\text{PtH}} = 65\div73$ Hz). Điều này cho thấy Eug đã phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$. Sự phối trí của Eug với Pt(II) qua C5 được thể hiện rõ ở sự vắng tín hiệu của H5 trên phổ của **2÷6**, đồng thời H3 và H6 đều có dạng vân đơn trong khi ở dạng tự do chúng có dạng vân đôi, còn H5 có dạng vân đôi-đôi. Đặc biệt ở tín hiệu của H6 còn quan sát thấy tín hiệu vệ tinh do ^{195}Pt tách với $J \approx 43$ Hz phù hợp với

giá trị $^3J_{\text{PtH}}$. Sự thay đổi tín hiệu cộng hưởng của các proton nhánh allyl và thiom của Eug trong **2÷6** so với ở phối tử tự do cũng tương tự như ở các phức chất có cấu trúc tương đồng, $[\text{PtCl}(\text{arylolefin-H})(\text{amin})]$ [5-9].

Bảng 1 còn cho thấy xuất hiện đầy đủ tín hiệu cộng hưởng proton của các amin trong cầu phối trí của **2÷6** và chúng đều có độ chuyển dịch hoá học thay đổi so với ở các amin tự do. Điều này chứng tỏ các amin đã phối trí với Pt(II) trong các phức chất. Như vậy ở phức chất **6** cũng như ở hai dạng **a** và **b** của các phức chất **2÷5**, eugenol đều phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$ và C5, amin phối trí với Pt(II) qua N.

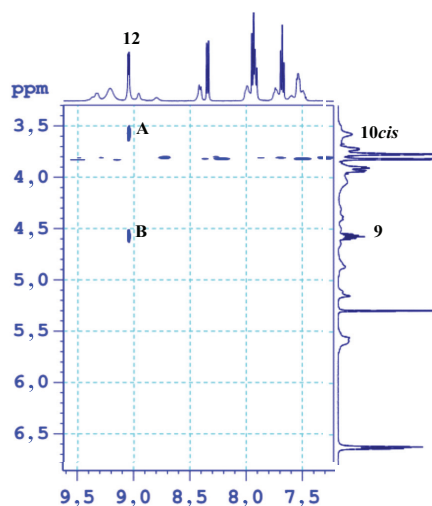
Để khẳng định cấu trúc không gian của các phức chất **2÷6**, tức là khẳng định amin ở vị trí *cis* hay *trans* so với nhánh allyl, chúng tôi lựa chọn đo phổ NOESY của **3** trong d_6 -axeton và **4**, **6** trong CDCl_3 (các chất có độ tan tốt hơn cả). Tuy nhiên, các chất vẫn có độ tan vừa phải trong dung môi đo phổ nên các pic giao ứng với bộ có cường độ nhỏ hơn của **4** trong CDCl_3 khó quan sát. Bảng 2 liệt kê các pic giao giữa tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin trên phổ

NOESY của các phức chất và hình 3 dẫn ra một phần phổ của **4** trong CDCl_3 làm ví dụ.

Bảng 2. Pic giao giữa tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin trên phổ NOESY của **3**, **4**, **6**.

Phức chất	Pic giao giữa Eug và amin
3 (d_6 -axeton)	H9/H12 (4,76/8,60 ppm) H10cis/H12 (3,75/8,60 ppm)
4 (CDCl_3)	H9/H12 (4,54/9,05 ppm) H10cis/H12 (3,72/9,05 ppm)
6 (CDCl_3)	H10trans/H ^a (N) (3,96/4,35 ppm)

Bảng 2 cho thấy giữa các tín hiệu cộng hưởng của Eug và amin, chỉ có pic giao giữa tín hiệu H9, H10cis của Eug với H12 của 4MePy trong **3** và H12 của Qui trong **4** (pic giao A và B trong hình 3), còn với phức chất **6** chỉ có pic giao của H10trans với H^a(N) mà không quan sát thấy pic giao nào khác. Kết quả này cho thấy, trong dung dịch đo phổ, amin không phải ở vị trí *trans* so với nhánh allyl trong các phức chất mà phải ở vị trí *cis* giống như cấu trúc ở dạng rắn của chúng đã được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể [8] như chỉ ra ở hình 1.



Hình 3. Một phần phổ NOESY của **4** (CDCl_3).

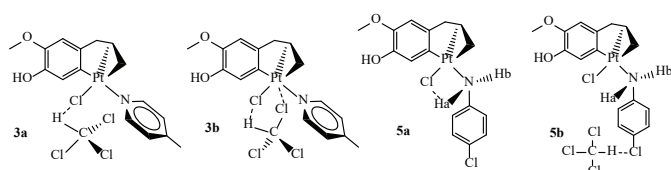
Như vậy, qua phân tích trên cho thấy trong tất cả các phức chất **2-6**, Eug đều phối trí với Pt(II) qua $\text{C}=\text{C}_{\text{allyl}}$ và C5, amin phối trí với Pt(II) qua N và ở vị trí *cis* so với nhánh allyl trong cả dung môi CDCl_3 hay d_6 -axeton. Vậy tại sao khi đo trong CDCl_3 , **2-5** đều cho hai bộ tín hiệu, còn **6** chỉ cho một bộ tín hiệu duy nhất? Phân tích gần 2000 cấu trúc có chứa CHCl_3 hoặc CH_2Cl_2 trong Cambridge Structural Database (CSD), Allen và đồng nghiệp [10] đã chỉ ra rằng, C-H của cloroform và diclorometan tạo liên kết hydro với N, O, S, halogen trong gần 200 cấu trúc. Ngoài ra, liên kết halogen giữa phức chất loại *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{Alk}_2\text{N-CN})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) với CH_3 cũng đã được phát hiện trong [11]. Bởi vậy, có thể giải

thích hiện tượng 2 bộ tín hiệu của các phức chất như sau: với phức chất **2-4**, cloroform đã sử dụng proton để tạo liên kết hydro với phối tử Cl trong phức chất, sau đó nó cũng tạo liên kết halogen với ion Pt(II). Do đó, trong cloroform chúng tồn tại ở hai dạng như được mô tả đại diện cho phức **3** ở hình 4. Hai dạng của phức chất **5** lại khác, dạng **5a** chứa liên kết hydro nội phân tử giữa phối tử Cl với proton của nhóm NH_2 , còn dạng **5b** chứa liên kết hydro $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ giữa nguyên tử Cl của *p*-cloanilin và H của dung môi (hình 4). Sở dĩ phức chất **6** chỉ cho một bộ tín hiệu là do chỉ tạo được liên kết hydro nội phân giống như của **5a** mà không tạo được kiểu giống **5b** do không có nguyên tử Cl nào khác nữa trong phân tử.

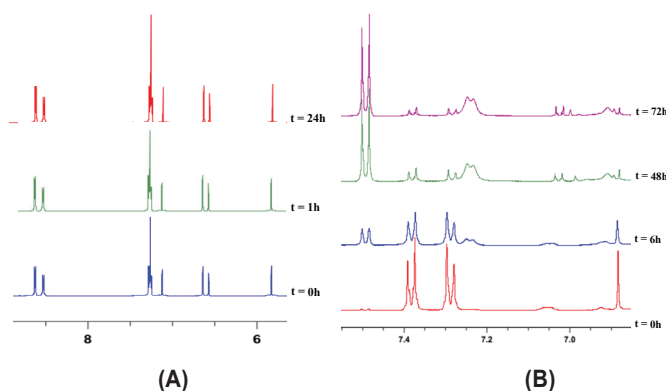
Để tìm hiểu rõ hơn về quá trình hình thành 2 dạng **a** và **b** của **2-6**, chúng tôi tiến hành đo phổ của chúng trong CDCl_3 theo thời gian. Kết quả cho thấy phổ của chúng đều không đổi sau 24 giờ. Điều này cho thấy quá trình thiết lập 2 dạng của các phức chất **2-5** diễn ra nhanh và các liên kết hydro, halogen được hình thành khá bền và ổn định trong dung dịch.

Trong dung môi d_6 -axeton **2-6** tại thời điểm mới pha mẫu chỉ cho 1 bộ tín hiệu, nhưng liệu theo thời gian chúng có biến đổi không? Để trả lời câu hỏi này, chúng tôi cũng tiến hành đo phổ của chúng trong d_6 -axeton theo thời gian. Kết quả rất bất ngờ là phức chất **2, 3** (24 giờ sau khi pha) và phức chất **4** (48 giờ sau khi pha) không đổi. Còn phức chất **5** và **6** bị biến đổi tạo 2 bộ tín hiệu ngay sau 6 giờ pha mẫu, hình dạng các tín hiệu cũng như tỷ lệ cường độ 2 bộ không đổi sau 48 giờ. Hình 4 dẫn ra một phần phổ chồng theo thời gian của **3** và **5** làm ví dụ.

Sự biến đổi thành 2 bộ phổ của **5** và **6** có thể được giải thích do xảy ra sự đồng phân hóa chuyển cấu hình từ *cis* (amin ở vị trí *cis* so với nhánh allyl) sang *trans* (amin ở vị trí *trans* so với nhánh allyl) tương tự như đã xảy ra ở các phức chất dạng *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{piperidin})(\text{amin})]$ (amin: *p*-nitroanilin, *p*-iotanilin) khi đo trong dung môi d_6 -axeton [12, 13], đến 48 giờ hệ đạt trạng thái cân bằng của 2 cấu hình *cis* - *trans*. Cho đến nay, trong nhiều công trình nghiên cứu về phức chất của Pt(II) cho thấy, quá trình đồng phân hóa kiểu này thường xảy ra với phức chất chứa phối tử là dẫn xuất của anilin và được đo trong dung môi axeton [12, 13]. Điều này có thể được lý giải do các dẫn xuất của anilin có tính bazơ yếu, trong khi đó axeton lại là dung môi có khả năng tạo phức qua nhóm $\text{C}=\text{O}$. Do đó, quá trình chuyển đổi cấu hình xảy ra thông qua sản phẩm phức chất trung gian phối trí **5** $[\text{PtCl}(\text{Eug})(\text{amin})(d_6\text{-axeton})]$. Vấn đề này sẽ được làm sáng tỏ khi có sự hỗ trợ sâu rộng hơn của các nghiên cứu về tính toán lượng tử. Hình 4, 5 thể hiện cấu trúc của phức chất **3, 5** trong CDCl_3 và phổ chồng theo thời gian của **3** (hình A), **5** (hình B) trong d_6 -axeton.



Hình 4. Cấu trúc của phức chất 3, 5 trong CDCl_3 .



Hình 5. Phổ chồng theo thời gian của 3 (hình A), 5 (hình B) trong d_6 -axeton.

Kết luận

Trong bài báo này, phổ ^1H NMR trong dung môi d_6 -axeton và CDCl_3 của năm phức chất dạng $[\text{PtCl}(\text{Eug})(\text{amin})]$ ((amin: pyridin (2), 4-Me-pyridin (3), quinolin (4), *p*-cloanilin (5), *p*-toluidin (6)) đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, trong dung môi chloroform, các phức chất 2-5 đều cho 2 bộ tín hiệu không biến đổi theo thời gian ứng với 2 dạng tồn tại của mỗi phức chất trong dung dịch. Dạng 2a, 3a, 4a có tương tác hydro ngoại phân tử mạnh giữa proton của dung môi và phối tử Cl của phức chất $[\text{Cl}_3\text{C-H}\cdots\text{ClPt(II)}]$, dạng 5a lại ứng với liên kết hydro nội phân tử mạnh giữa proton nhóm NH_2 của *p*-cloanilin với phối tử Cl $[\text{NH}_2\cdots\text{Cl-Pt(II)}]$. Còn 2b, 3b, 4b tồn tại tương tác halogen ngoại phân tử mạnh giữa Cl của dung môi và ion Pt(II) $[\text{Cl}_2\text{HC-Cl}\cdots\text{Pt(II)}]$, dạng 5b ứng với liên kết hydro ngoại phân tử mạnh giữa Cl của *p*-cloanilin với H của dung môi. Trong dung môi axeton, phức chất 5, 6 (chứa dẫn xuất của anilin) xảy ra sự đồng phân hóa chuyển từ cấu hình ở đó amin ở vị trí *cis* sang *trans* so với nhánh allyl, và 2 dạng này đạt trạng thái cân bằng sau 48 giờ sau khi pha mẫu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Han Vinh Huynh (2017), *The organometallic chemistry of heterocyclic carbenes*, Wiley: Hoboken, N.J.
- [2] T.C. Johnstone, K. Suntharalingam, S.J. Lippard (2016), "The next generation of platinum drugs: Targeted Pt(II) agents, nanoparticle

Delivery, and Pt(IV) Prodrugs", *Chem. Rev.* **116**(5), pp.3436-3486.

[3] Q. Wang, X. Tan, Z. Liu, G. Li, R. Zhang, J. Wei, S. Wang, D. Li, B. Wang, J. Han (2018), "Design and synthesis of a new series of low toxic naphthalimide platinum (IV) antitumor complexes with dual DNA damage mechanism", *Eur. J. Pharm. Sci.*, **124**, pp.127-136.

[4] Nguyễn Văn Tòng, Nguyễn Hữu Đình, Phạm Văn Hoan, Ngô Thị Lý (2001), "Phân tích phổ NMR của các hợp chất tổng hợp từ eugenol", *Hội nghị hóa học hữu cơ toàn quốc tháng 12/2001*.

[5] Tran Thi Da, Young Mee Kim, Nguyen Thi Thanh Chi, Le Xuan Chien, Nguyen Van Minh, Nguyen Huu Dinh (2008), "Formatin of metallacyclic complexes by activation of an Aryl C-H bond in a Platinum-safrole analogue of Zeise's salt", *Organometallics*, **27**, pp.3611-3613.

[6] Tran Thi Da, Young Mee Kim, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Cao Cuong, Nguyen Huu Dinh (2010), "Mono - and dinuclear metallacyclic complexes of Pt(II) synthesized from some eugenol derivatives", *J. Coord. Chem.*, **63**, pp.473-483.

[7] Nguyễn Thị Thanh Chi, Trương Thị Cẩm Mai, Nguyễn Thị Thanh Nhân, Trần Thị Đà (2013), "Nghiên cứu tổng hợp, cấu trúc phức chất đơn nhân và hai nhân của Pt(II) chứa phối tử propyl eugenoxaxetat", *Tạp chí Hóa học*, **51**(3AB), tr.500-504.

[8] Nguyen Thi Thanh Chi, Tran Thi Da, Koen Robeyns, Luc Van Meervelt, Truong Thi Cam Mai, Nguyen Dang Dat, Nguyen Huu Dinh (2018), "Synthesis, crystal and solution structures of platinacyclic complexes containing eugenol, the main bioactive constituent of *Ocimum sanctum* L. oil", *Polyhedron*, **151**, pp.330-337.

[9] Tran Thi Da, Le Thi Hong Hai, Luc Van Meervelt and Nguyen Huu Dinh (2015), "Synthesis, structure, and in vitro cytotoxicity of organoplatinum(II) complexes containing aryl olefins and quinolines", *J. Coord. Chem.*, **68**(19), pp.3525-3536.

[10] F.H. Allen, P.A. Wood, P.T.A. Galek (2013), "Role of chloroform and dichloromethane solvent molecules in crystal packing: an interaction propensity study", *Acta Cryst.*, **B 69**, pp.379-388.

[11] D.M. Ivanov, A.S. Novikov, I.V. Ananyev, Yu.V. Kirina, V.Yu. Kukushkin (2016), "Halogen bonding between metal centers and halocarbons", *Chem. Commun.*, **52**, pp.5565-5568.

[12] Nguyễn Thị Thanh Chi, Hoàng Văn Trường, Trương Thị Cẩm Mai (2018), "Nghiên cứu tương tác của kali trichloropiperidinplatinate(II) với para-iotanilin", *Tạp chí Hóa học*, **56**(6e2), tr.209-213.

[13] Phạm Văn Thống, Hoàng Văn Trường, Lê Thị Duyên, Nguyễn Thị Thanh Chi (2015), "Phản ứng bất thường giữa kali trichloropiperidinplatinate (II) với paranitroanilin", *Tạp chí Hóa học*, **53**, tr.468-472.

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong một số sản phẩm cà phê rang, cà phê hòa tan ở Việt Nam: Hàm lượng và đánh giá rủi ro đến sức khỏe con người

Nguyễn Thị Quỳnh¹, Nguyễn Thúy Ngọc^{1,2*}, Trương Thị Kim^{1,2},
Nguyễn Văn Thành^{1,2}, Phan Thị Lan Anh², Dương Hồng Anh^{1,2}, Phạm Hùng Việt^{1,2}

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

²Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định chất lượng môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS),
Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 26/9/2019; ngày chuyển phản biện 30/9/2019; ngày nhận phản biện 13/11/2019; ngày chấp nhận đăng 21/11/2019

Tóm tắt:

Cà phê là một trong những loại đồ uống phổ biến nhất trên thế giới. Rang là một công đoạn quan trọng trong quá trình sản xuất cà phê, bởi rang tạo nên mùi vị và hương thơm đặc trưng của cà phê. Bên cạnh đó, trong quá trình rang một số hợp chất không mong muốn cũng có thể được tạo thành, như các hợp chất hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs). Trong nghiên cứu này, 15 hợp chất PAHs đã được phân tích trong một số sản phẩm cà phê rang, cà phê hòa tan của Việt Nam và một số nước làm đối chứng. Tổng hàm lượng các PAHs được phân tích trong cà phê rang Việt Nam dao động trong khoảng 3,20-143 µg/kg và trong cà phê hòa tan là 1,30-14,9 µg/kg. Trong đó, benzo[a]pyrene (BaP) được phát hiện thấy ở cà phê rang với hàm lượng cao nhất là 1,2 µg/kg và không phát hiện đối với mẫu cà phê hòa tan. So sánh với quy định của Ủy ban châu Âu về hàm lượng tối đa cho phép của BaP và nhóm PAH₄ trong các chế phẩm từ thực vật, tất cả các mẫu cà phê đã phân tích đều có hàm lượng PAHs độc hại ở mức thấp hơn giới hạn cho phép. Dựa trên hàm lượng PAHs trong các mẫu cà phê, nhóm nghiên cứu đưa ra đánh giá rủi ro sức khỏe khi sử dụng cà phê. Theo đó, các mẫu cà phê ở Việt Nam có HQ<1 và ILCR<1.10⁻⁵, có nghĩa là người tiêu dùng cà phê ở Việt Nam an toàn khi tiếp xúc với PAHs có trong các loại cà phê được phân tích.

Từ khóa: cà phê hòa tan, cà phê rang xay, GC/MS, PAHs.

Chỉ số phân loại: 1.4

Giới thiệu

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) là các hợp chất có hai hoặc nhiều vòng thơm hợp nhất, được tạo ra trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn các chất hữu cơ [1]. Chúng được tạo ra bởi các quá trình tự nhiên và nhân tạo [2]. Trong nhiều nghiên cứu, PAHs đã được phát hiện với nồng độ vết ở nhiều đối tượng mẫu khác nhau như nước mặt [3], đất [4], không khí [5], trà [6], cà phê [7, 8], trái cây, rau, thịt và các sản phẩm của chúng [2]. Bên cạnh đó, một số PAHs được biết đến là hợp chất có thể gây ung thư và có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người như benzo[a]pyrene và anthracene là những chất gây kích ứng da trực tiếp; trường hợp tiếp xúc lâu dài với PAHs có thể làm giảm chức năng miễn dịch, tổn thương gan và thận, đục thủy tinh thể; phụ nữ mang thai tiếp xúc với PAHs có thể gây sinh non, dị tật tim đối với thai nhi [9]. Trên cơ sở sự có mặt phổ biến và tính chất độc hại, Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã đưa PAHs vào danh sách chất độc ưu tiên [10]. Để đánh giá toàn diện sự có mặt của các hợp chất PAHs trong thực phẩm, chỉ

số PAH₄ được Ủy ban châu Âu đưa ra, chỉ số này bao gồm tổng của 4 PAH: benz[a]anthracene, benzo[b]fluoranthene, benzo[a]pyrene (BaP) và chrysene [11]. Trong đó, benzo[a]pyrene là hợp chất được quan tâm nhất, bởi nó được xếp vào danh sách chất độc gây ung thư ở người [12]. Hàm lượng tối đa cho phép trong các chế phẩm từ thực vật của BaP là 10 µg/kg và PAH₄ là 50 µg/kg [13].

Cà phê là một trong hơn 100 loài cây nhiệt đới và cây bụi thuộc loài *Coffea* [14]. Hiện nay, cà phê là loại đồ uống được tiêu thụ phổ biến thứ tư trên thế giới [15]. Trong giai đoạn từ năm 2015-2016, tổng sản lượng cà phê toàn thế giới đạt hơn 9 triệu tấn, với doanh thu đạt 21 nghìn tỉ USD [14]. Riêng đối với Việt Nam, tổng sản lượng năm 2016 là 1,76 triệu tấn và có 90-95% trong số đó được xuất khẩu [16]. Cà phê được chứng minh có thể mang đến hiệu quả chống lại một số loại bệnh như bệnh Parkinson, Alzheimer, rối loạn tiêu hóa, rối loạn chức năng gan [17]. Bên cạnh đó, cà phê còn giúp tinh thần tỉnh táo, thay đổi tâm trạng [17] nhờ có chứa các chất chống oxy hóa, chất khử gốc tự do như cafein,

*Tác giả liên hệ: ngthngoc@yahoo.com

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some roasted and instant coffee products in Vietnam: Content and risk assessment for human health

Thi Quynh Nguyen¹, Thuy Ngoc Nguyen^{1,2*},
Thi Kim Truong^{1,2}, Van Thanh Nguyen²,
Thi Lan Anh Phan^{1,2},
Hong Anh Duong^{1,2}, Hung Viet Pham^{1,2}

¹University of Sciences, Vietnam National University, Hanoi

²Key Laboratory of Analytical Technology for Environment Quality
and Food Safety Control (KLATEFOS),
Vietnam National University, Hanoi

Received 26 September 2019; accepted 21 November 2019

Abstract:

Coffee is one of the most popular beverages in the world. Roasting is an important step for the production of coffee, because the roasting creates the flavour and aroma of coffee. However, the roasting process can form some undesirable compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In this study, we analysed 15 PAHs in some roasted and instant coffee products of Vietnam and some other countries for comparison. The results showed that the total content of PAHs analysed in Vietnamese roasted coffee ranged from 3.20 µg/kg to 143 µg/kg, and that of instant coffee ranged from 1.30 µg/kg to 14.9 µg/kg. In which, benzo[a]pyrene (BaP) was detected in roasted coffee with the highest concentration of 1.2 µg/kg and not detected in instant coffee samples. Compared with the European Commission's regulation on maximum permissible levels of BaP and PAH₄ in plant products, all coffee samples had the level of toxic PAHs lower than the allowable limit. Based on the content of PAHs in coffee samples, the health risk was also assessed for inhabitants using these coffees. Accordingly, coffee samples in Vietnam had HQ<1 and ILCR<1.10⁻⁵, which means that coffee consumers in Vietnam were safe when exposed to PAHs in the examined coffee products.

Keywords: GC/MS, instant coffee, PAHs, roasted coffee.

Classification number: 1.4

trigonelline, axit chlorogen, cafestol, kahweol [18] và các vi chất có lợi như magê, kali, vitamin E và niacin [19].

Quy trình sản xuất cà phê trải qua rất nhiều công đoạn phức tạp, có thể kể đến một số công đoạn chính như: hái, phân loại, phơi khô, rang, xay, đóng gói. Trong đó, rang là công đoạn quan trọng nhất, rang tạo nên màu sắc, mùi thơm và hương vị, và là khâu quyết định chất lượng của cà phê. Theo Hiệp hội cà phê Hoa Kỳ (NCA), dựa vào màu sắc và thời gian rang có thể chia cà phê thành 4 loại gồm: rang nhạt, rang vừa, rang đậm vừa và rang đậm. Trong quá trình rang, một số hợp chất hữu cơ trong cà phê có thể bị đốt cháy, cùng với sự ô nhiễm môi trường trong quá trình sấy khô là những nguyên nhân chính dẫn đến sự có mặt của PAHs trong cà phê [20].

Để xác định sự có mặt, hàm lượng của các PAHs trong cà phê của Việt Nam cũng như có những ước tính về mức độ rủi ro tới sức khỏe của các hợp chất này, nghiên cứu đã tiến hành thu thập một số sản phẩm cà phê thương mại của Việt Nam đang bán tại các siêu thị. Bên cạnh đó, một số sản phẩm cà phê rang và cà phê hòa tan của một số nước cũng được thực hiện trong nghiên cứu để làm đối chứng.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Dung dịch chuẩn gốc PAH Mix 63 nồng độ 1000 µg/ml pha trong dung môi toluen gồm 16 PAHs theo US EPA. Hỗn hợp các chất đồng hành SR-PAH Mix 33 có nồng độ 2000 µg/ml gồm: naphthalen-d8, acenaphthylen-d10, phenanthren-d10, chrysen-d12, perylene-d12 trong toluen để kiểm soát sự mất mát của từng mẫu, dung dịch nội chuẩn (IS) pyrene-d10 có nồng độ 200 µg/ml trong isooctan. Tất cả các dung dịch chuẩn trên đều được mua từ hãng Dr. Ehrenstorfer, LGC, Đức. Các dung môi diclometan (DCM), n-hexan, axeton và cyclohexan; muối NaCl, muối Na₂SO₄ khan và silicagel 60 chất lượng phân tích (pa) và sắc ký (GC), của hãng Merck, Đức.

Thu thập mẫu cà phê

Mẫu cà phê được thu thập tại các siêu thị ở Việt Nam, Thái Lan, Đức và Nhật Bản trong khoảng thời gian từ tháng 7/2018 đến tháng 4/2019. Mẫu cà phê rang và cà phê hòa tan của Việt Nam là các sản phẩm thuộc các thương hiệu phổ biến khác nhau trên thị trường, gồm 6 mẫu cà phê hòa tan và 17 mẫu cà phê rang đậm và rang vừa. Các mẫu cà phê rang và hòa tan của Thái Lan (3 mẫu), Đức (6 mẫu) và Nhật Bản (2 mẫu) được mua đại diện. Danh sách các loại cà phê phân tích được trình bày chi tiết trong bảng 1. Các mẫu cà phê rang đều ở dạng bột và cà phê hòa tan là loại nguyên chất 100% là cà phê. Các mẫu cà phê rang của Đức được mua nguyên hạt và được xay nhỏ cỡ 0,5 mm trước khi phân tích.

Bảng 1. Danh sách mẫu cà phê hòa tan và cà phê rang được thu thập.

STT	Ký hiệu	Xuất xứ	Tên mẫu	Thương hiệu
<i>Mẫu cà phê hòa tan</i>				
1	IVC01	King Black Coffee	TNI	Việt Nam
2	IVC02	King Espresso Coffee	TNI	Việt Nam
3	IVC03	Nescafe	Nestle	Việt Nam
4	IVC04	G7	Trung Nguyên	Việt Nam
5	ICV05	Nescafe Red Cop	Nestle	Việt Nam
6	IVC06	Black Coffee	Dakmark	Việt Nam
7	ITC01	Nescafe Red Cop	Nestle	Thái Lan
8	ITC02	Nescafe Gold	Nestle	Thái Lan
9	ITC03	Classic Blend Select	Moccona	Thái Lan
10	IGC1	Gold Selection	Tchibo	Đức
<i>Mẫu cà phê rang xay</i>				
1	VC01	Expert Blend 1	TNI	Việt Nam
2	VC02	Trung Nguyen Coffee	Trung Nguyên	Việt Nam
3	VC03	Robusta	Mê Trang	Việt Nam
4	VC04	Moka Coffee	Mai café	Việt Nam
5	VC05	Ngon Coffee	Mai café (rang đậm)	Việt Nam
6	VC06	Truyền thống	Highland (rang đậm)	Việt Nam
7	VC07	Moka	Highland	Việt Nam
8	VC08	Royal Special	Phúc Long (rang đậm)	Việt Nam
9	VC09	Phuong Vy Coffee	Phuong Vy	Việt Nam
10	VC10	Arabica	M'Ja	Việt Nam
11	VC11	Nescafe Việt 1	Nestle	Việt Nam
12	VC12	K Coffee Filter	Phúc Sinh	Việt Nam
13	VC13	Hazelnut flayour	Con Sóc	Việt Nam
14	VC14	Chocolate	Phúc Long	Việt Nam
15	VC15	Expert Blend 3	TNI	Việt Nam
16	VC16	Coffee Filter	Dakmark	Việt Nam
17	VC17	Ocean Blue	Mê Trang	Việt Nam
18	GC01	Vulkan-Bohnen	Tchibo	Đức
19	GC02	Kenya Malazi	Tchibo	Đức
20	GC03	Colombia Fino	Tchibo	Đức
21	GC04	Guatemala Grande	Tchibo	Đức
22	GC05	Latin Bio	Tchibo	Đức
23	JC01	Cà phê Nhật vỏ đen		Nhật Bản
24	JC02	Cà phê Nhật vỏ vàng		Nhật Bản

Xử lý mẫu

Tách chiết PAHs từ mẫu cà phê hòa tan và cà phê rang xay: mẫu cà phê (khoảng 1 g) được cân vào các ống thủy tinh có nắp 40 ml. Thêm 25 μ l hỗn hợp chất đồng hành SR-PAH (1 ppm) và chiết lắc bằng 20 ml DCM trong 1 giờ. Phần dịch chiết được phân tách với mẫu bằng máy ly tâm trong 5 phút với tốc độ 1500 vòng/phút và được lọc qua lớp muối Na_2SO_4 khan vào bình cầu 250 ml. Quá trình chiết được lặp lại thêm 2 lần như trên. Dịch chiết của 3 lần được gom lại, cô về khoảng 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không trước khi được làm sạch bằng cột sắc ký thẩm thấu gel (GPC) chứa chất hấp phụ Bio-Bead S-X3. 120 ml hỗn hợp dung môi DCM:n-hexan (1:1, v:v) phân đoạn 1 được loại bỏ chất màu, chất béo và hứng lại 120 ml, hỗn hợp dung môi phân đoạn 2 được cho vào bình cầu 250 ml. Mẫu được cô cạn đến 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không. Sau đó, dịch chiết tiếp tục được làm sạch trên cột silicagel 1 g. Mẫu được rửa giải bằng 12 ml hỗn hợp dung môi DCM:n-hexan (1:9, v:v). Cuối cùng, mẫu được cô cạn xuống dưới 0,5 ml bằng khí nitơ, thêm chất nội chuẩn pyren-d10 và định mức 0,5 ml bằng dung môi n-hexan rồi đem phân tích GC.

Tách chiết PAHs từ mẫu nước cà phê pha phin: cân 20 g cà phê rang đã được xay nhỏ cho vào phin pha cà phê, thêm 100 ml nước 100°C vào phin. Lấy 10 ml nước cà phê pha phin cho vào phễu chiết. Thêm 25 μ l hỗn hợp chất đồng hành (1 ppm) và 20 ml KOH 20%, rồi lắc trong 20 phút. Mẫu được chiết bằng 50 ml DCM, lắc trong 20 phút. Quá trình chiết được lặp lại hai lần. 20 ml dung dịch NaCl 5% được cho vào dịch chiết DCM để rửa lượng kiềm còn dư. Phần dung dịch chiết được lọc qua muối Na_2SO_4 vào bình cầu 250 ml và được cô về khoảng 2 ml bằng thiết bị cô quay chân không. Dịch chiết sau đó được làm sạch bằng cột silicagel 1 g, cô cạn và thêm chất nội chuẩn như đối với mẫu cà phê rang và cà phê hòa tan.

Phân tích

15 PAHs được xác định trong nghiên cứu này là: acenaphthylen (Acy), acenaphthen (Ace), fluoren (Fle), phenanthren (Phe), anthracen (Ant), fluoranthren (Flu), pyren (Pyr), benzo[a]anthracen (BaA), chrysen (Chr), benzo[b]fluoranthren (BbF), benzo[k]fluoranthren (BkF), benzo[a]pyren (BaP), indeno[1,2,3-cd]pyren (IcdP), dibenz[a,h]anthracen (DahA), benzo[ghi]perylene (BghiP). Các cấu tử PAHs được định tính bởi thời gian lưu và mảnh phổ đặc trưng, được định lượng bằng phương pháp nội chuẩn với chất nội chuẩn là pyrene-d10 trên thiết bị phân tích GC/MS 2010, Shimadzu, Nhật Bản. Điều kiện hoạt động của hệ sắc ký: cột BPX-5 [60 m x 0,25 mm I.D., 0,25 μ m], chế độ bơm mẫu chia dòng; thể tích bơm 2,0 μ l; thời gian bơm mẫu 1

phút; nhiệt độ cổng bơm mẫu 260°C; chương trình nhiệt độ: 60°C (2 phút), tăng 210°C với tốc độ 30°C/phút, tăng 310°C tốc độ 5°C/phút (giữ 310°C trong 15 phút); khí mang heli với tốc độ 1,5 ml/phút, điều kiện hoạt động của khối phổ: nhiệt độ nguồn ion 230°C, nhiệt độ detector 300°C, chế độ quan sát ion chọn lọc (SIM - selected ion monitoring mode).

Đường chuẩn được lập theo phương pháp nội chuẩn, với 7 điểm chuẩn có nồng độ các PAHs trong khoảng 1÷200 ng/ml, nồng độ nội chuẩn 100 ng/ml, các đường chuẩn đều có hệ số tương quan từ $R^2 > 0,99$. Giới hạn phát hiện của thiết bị đối với các PAHs là 0,10-0,16 ng/ml. Giới hạn phát hiện của các PAHs trong mẫu cả phê rang và cả phê phin là 0,03-0,06 µg/kg. Để kiểm soát chất lượng của quá trình phân tích, chất đồng hành luôn được thêm vào từng mẫu trước khi mẫu được chuẩn bị. Mẫu trắng, mẫu lặp và mẫu thu hồi (thêm chuẩn PAHs) luôn được thực hiện trong mỗi mẻ mẫu. Hiệu suất thu hồi của hỗn hợp chất đồng hành đạt từ 52-98%, trong các mẫu thật và mẫu thu hồi 72-104%.

Đánh giá rủi ro sức khỏe

Đánh giá rủi ro sức khỏe con người qua đường ăn uống được dựa trên mức độ tiêu thụ hàng ngày-Estimated Daily Intakes (EDI). EDI là lượng ước tính của một loại hóa chất được đưa vào cơ thể hằng ngày mà không gây ảnh hưởng có hại tới sức khỏe con người, được thể hiện trên một trọng lượng cơ thể. Theo hướng dẫn của US EPA [21], EDI được tính theo công thức (1).

$$EDI = (C_{cf} \times IR_{cf}) / BW \quad (1)$$

Trong đó: C_{cf} là hàm lượng trung bình của PAHs (ng/g khối lượng khô) trong các mẫu cả phê, IR_{cf} là lượng cả phê trung bình hàng ngày mỗi người tiêu thụ (g/người/ngày) và BW là trọng lượng trung bình của người Việt Nam (kg).

Đối với nhóm chất PAHs, để đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người có tiêu thụ sản phẩm chứa PAH, người ta sử dụng 2 chỉ số rủi ro không gây ung thư và có khả năng gây ung thư. Đó là các chỉ số: thương số rủi ro - Hazard Quotient (HQ) và chỉ số rủi ro gây ung thư - Incremental Lifetime Cancer Risk (ILCR). Trong nghiên cứu này, lượng PAHs được đưa vào cơ thể con người dựa trên lượng PAHs có trong cả phê hòa tan và lượng PAHs được thổi ra từ cả phê rang vào nước cả phê pha phin.

Rủi ro không ung thư: rủi ro không ung thư do tác dụng không gây ung thư của PAHs trong cả phê được xác định bởi thương số rủi ro không gây ung thư (HQ), được tính theo công thức (2).

$$HQ = EDI / RfD \quad (2)$$

Trong đó: EDI mức độ tiêu thụ hàng ngày (mg/kg/ngày);

RfD là liều tham chiếu (mg/kg/ngày).

Rủi ro ung thư: rủi ro ung thư được đánh giá dựa trên chỉ số rủi ro gây ung thư (ILCR) là khả năng con người có thể bị hình thành ung thư trong suốt 70 năm do tiếp xúc với chất có thể gây ung thư. ILCR được tính theo công thức (3).

$$ILCR = EDI \times CSF \quad (3)$$

Trong đó: EDI là mức độ tiêu thụ hàng ngày (mg/kg/ngày); CSF là hệ số độ dốc ung thư (mg/kg/ngày)⁻¹.

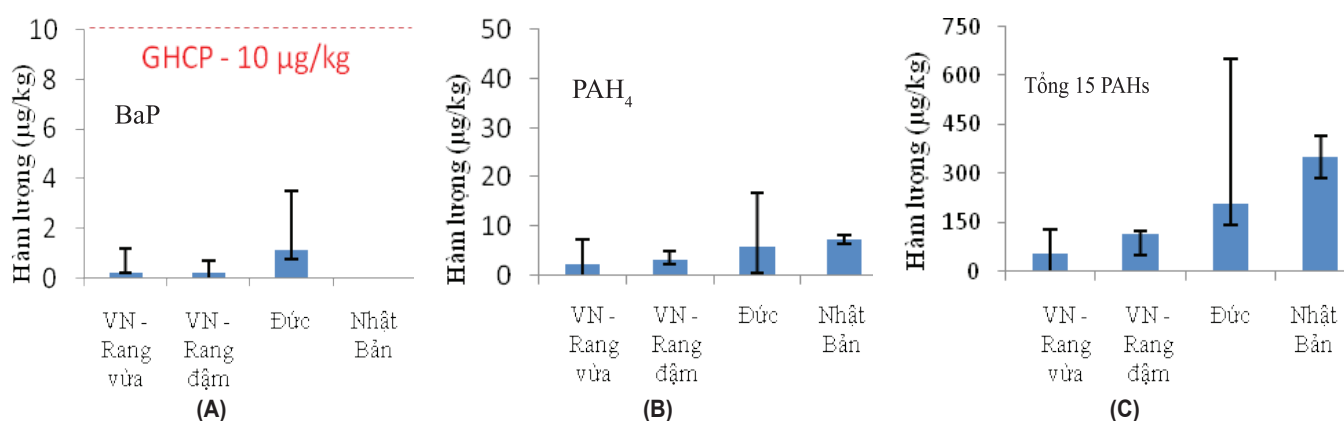
Kết quả và thảo luận

Hàm lượng PAHs trong mẫu cả phê rang xay

Hàm lượng 15 PAHs được phân tích trong mẫu cả phê rang Việt Nam và một số nước được trình bày trong hình 1C. Kết quả cho thấy, trung bình tổng hàm lượng của 15 PAHs trong mẫu cả phê rang vừa tại Việt Nam là 52,8 µg/kg, với giá trị thấp nhất là 3,20 µg/kg và giá trị cao nhất là 127 µg/kg. Đối với mẫu cả phê rang đậm, trung bình hàm lượng tổng 15 PAHs là 114 µg/kg, cao hơn hai lần so với mẫu cả phê rang vừa. Điều này chứng tỏ cả phê rang đậm sử dụng nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn khi rang [22], tương ứng với lượng PAHs được tìm thấy trong cả phê rang đậm nhiều hơn so với cả phê rang vừa. Trong khi đó, hàm lượng trung bình của 15 PAHs trong các mẫu cả phê rang của Đức là 206 µg/kg và của Nhật Bản là 351 µg/kg, cao hơn nhiều lần so với mẫu cả phê Việt Nam.

Ngoài ra, trung bình hàm lượng PAH₄ tìm thấy trong các mẫu cả phê rang vừa là 2,30 µg/kg và mẫu cả phê rang đậm là 3,33 µg/kg. Trong khi đó, trung bình hàm lượng PAH₄ trong cả phê rang của Đức dao động trong khoảng 5,99 µg/kg và của Nhật Bản là 7,32 µg/kg (hình 1B). PAH₄ trong mẫu cả phê của Việt Nam vẫn thấp hơn của Đức và Nhật Bản nhưng sự chênh lệch đó giảm đáng kể so với tổng 15 PAHs. BaP, chất độc nhất trong nhóm PAHs, không được phát hiện thấy ở cả phê Nhật Bản, phát hiện thấy ở cả hai loại cả phê rang vừa và rang đậm với hàm lượng trung bình đều xấp xỉ 0,23 µg/kg và thấp hơn trong cả phê của Đức (hình 1A). Tuy nhiên, so sánh hàm lượng BaP và PAH₄ theo công bố của Ủy ban châu Âu về hàm lượng tối đa cho phép (GHCP) trong các chế phẩm từ thực vật cho thấy, tất cả các mẫu cả phê rang của Việt Nam, Đức và Nhật Bản đều có hàm lượng thấp hơn mức giới hạn cho phép.

Ngoài ra, để đánh giá tiềm năng độc hại của PAHs trong từng mẫu, tổng nồng độ PAHs thường được biểu thị qua tổng độ độc tương đương so với benzo[a]pyrene (BaP_{eq}). BaP là chất có khả năng gây ung thư trong số các PAHs với hệ số độc hại TEF là 1 [23]. Giá trị BaP_{eq} được tính cho mỗi PAH từ nồng độ trong mẫu (CPAH_i) nhân với hệ số độc tương đương của chất đó (TEFPAH_i).



Hình 1. Hàm lượng BaP, PAH₄ và tổng 15 PAHs trong mẫu cà phê rang của Việt Nam và một số nước (µg/kg).

$$BaP_{eq} = \sum(BaP_{eqi}) = \sum(CPAH_i \times TEPAH_i)$$

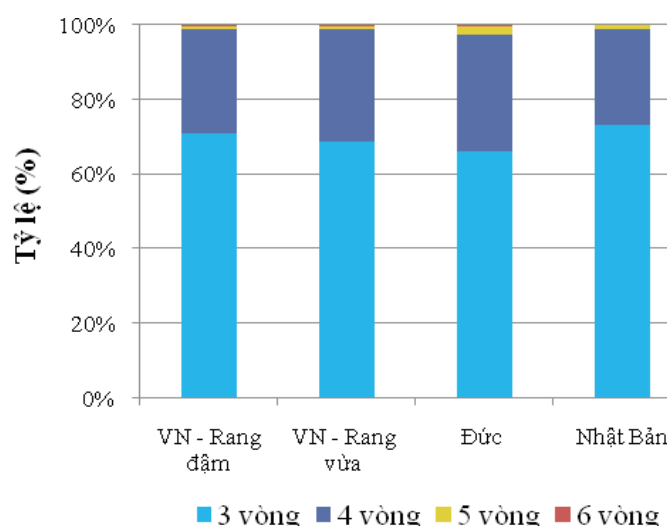
Trên cơ sở nồng độ trung bình của các PAHs tìm thấy trong các mẫu cà phê Việt Nam, Đức và Nhật Bản đã phân tích có thể tính được tổng độ độc tương đương của tổng PAHs trong từng đối tượng mẫu (bảng 2).

Bảng 2. Tổng độ độc tương đương của PAHs trong các mẫu cà phê rang (µg/kg).

STT	PAH	TEF	Tổng độ độc BaP _{eq} (µg/kg)			
			Cà phê Việt Nam		Cà phê nước ngoài	
			Rang vừa	Rang đậm	Đức	Nhật Bản
1	Acy	0,001	0,005	0,010	0,017	0,037
2	Ace	0,001	0,001	0,003	0,004	0,010
3	Fle	0,001	0,005	0,017	0,023	0,050
4	Phe	0,001	0,022	0,048	0,084	0,153
5	Ant	0,01	0,027	0,031	0,070	0,068
6	Flu	0,001	0,007	0,015	0,032	0,048
7	Pyr	0,001	0,007	0,014	0,030	0,039
8	BaA*	0,1	0,075	0,085	0,176	0,208
9	Chr*	0,01	0,011	0,016	0,009	0,017
10	BbF*	0,1	0,024	0,063	0,224	0,358
11	BkF	0,1	0,012	0,016	0,060	nd
12	BaP*	1	0,227	0,242	1,119	nd
13	IcdP	0,1	0,005	0,020	0,045	nd
14	DahA	1	nd	nd	nd	nd
15	BghiP	0,01	nd	nd	0,007	nd
Tổng BaP _{eq}			0,428	0,580	1,901	0,987

"nd": dưới giới hạn phát hiện; *: nhóm PAH₄ (BaP + CHR + BaA + BbF)

Tổng độ độc tương đương trong các mẫu cà phê rang của Việt Nam rang vừa và rang đậm, của Đức, của Nhật Bản có giá trị lần lượt là 0,428; 0,580; 1,901 và 0,987 (µg/kg). Kết quả cho thấy, độ độc trong các mẫu cà phê rang vừa của Việt Nam là thấp nhất, tiếp đó là rang đậm của Việt Nam, rang của Nhật Bản, và cà phê rang của Đức là mẫu có độ độc tương đương cao hơn.



Hình 2. Tỷ lệ phần trăm PAHs có 3, 4, 5, 6 vòng thơm trong mẫu cà phê rang.

Sự phân bố phần trăm của các nhóm PAHs trong cà phê Việt Nam rang vừa, rang đậm và cà phê rang của Đức, Nhật Bản gần tương đồng nhau. Trong các mẫu cà phê rang đó, các hợp chất PAHs có ba vòng thơm trong phân tử (bao gồm: Acy, Ace, Fle, Phe và Ant) chiếm từ 66 đến 73%, tiếp đến là nhóm PAHs với bốn vòng thơm (bao gồm: Flu, Pyr, BaA, Chr) chiếm từ 26 đến 32% và chỉ chiếm 1-2% với các PAHs có 5-6 vòng thơm trong phân tử (bao gồm: BbF, BkF, BaP, BahA, IP, BghiP) (hình 2). Sự tạo thành các PAHs liên quan đến nhiều yếu tố nhưng đặc biệt là nhiệt độ rang cà phê. Theo nhóm tác giả S. Orecchio [8], các sản phẩm cà phê thương mại thường được rang ở nhiệt độ thấp (<250°C) và với nhiệt độ trên 260°C mới xuất hiện các PAHs phân tử lượng cao.

Hàm lượng PAHs trong nước cà phê pha phin

Không giống như cà phê hòa tan, cà phê rang được pha với nước, lọc bỏ cặn và sử dụng nước cà phê để chế biến và

thường thức. Trong nghiên cứu này, để đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người khi sử dụng cà phê rang (hay cà phê pha phin), chúng tôi tiến hành phân tích lượng PAHs được giải phóng ra trong quá trình pha cà phê rang. Dựa trên hàm lượng PAHs xác định trong cà phê rang ban đầu, chúng tôi chọn một số mẫu cà phê rang Việt Nam để đánh giá lượng PAHs hòa tan từ bột cà phê vào nước. Kết quả PAHs được giải phóng ra khỏi cà phê rang được trình bày trong bảng 3. Lượng PAHs được thôi ra từ cà phê rang dao động từ 17-49% và với giá trị trung bình là 33%. Giá trị trung bình này sẽ được dùng để tính sự phơi nhiễm của người Việt Nam khi tiêu thụ cà phê rang.

Bảng 3. Phần trăm PAHs thôi ra nước từ cà phê rang.

Ký hiệu mẫu	PAHs trong cà phê rang ($\mu\text{g/kg}$)	PAHs trong dịch pha ($\mu\text{g/kg}$)	PAH thôi ra từ cà phê rang (%)
VC-06	103,2	17,8	17
VC-07	64,8	32,0	49
VC-08	95,7	28,0	29
VC-09	78,5	26,5	34
VC-10	116,5	39,3	34
Trung bình (n=5)	91,7	28,7	33

Hàm lượng PAHs trong mẫu cà phê hòa tan

Hàm lượng của các PAHs được quan tâm trong mẫu cà phê hòa tan được trình bày trong bảng 4. Hàm lượng 15 cấu tử PAHs trong mẫu cà phê hòa tan của Việt Nam dao động từ 1,30-14,9 $\mu\text{g/kg}$, thấp hơn nhiều so với cà phê rang vừa và rang đậm. So sánh với cà phê Thái Lan, tổng PAHs được phân tích trong các mẫu cà phê hòa tan của Việt Nam cũng thấp hơn nhiều so với mẫu cà phê hòa tan của Thái Lan (79,4-121 $\mu\text{g/kg}$) và cao hơn mẫu cà phê hòa tan của Đức (0,92 $\mu\text{g/kg}$). Đặc biệt, đối với mẫu cà phê hòa tan BaP không phát hiện thấy trong tất cả các mẫu. Tổng hàm lượng PAH₄ trung bình trong mẫu cà phê hòa tan Việt Nam, Đức và Thái Lan lần lượt có giá trị là 0,25; 0,04 và 0,47 $\mu\text{g/kg}$. Các giá trị này đều thấp hơn mức giới hạn cho phép của Ủy ban châu Âu. Hàm lượng các PAHs trong cà phê hòa tan được tìm thấy thấp hơn trong cà phê rang liên quan đến quy trình sản xuất. Cà phê hòa tan được sản xuất từ cà phê rang qua công đoạn trích ly bằng nước nóng để hòa tan những chất có thể tan được trong bột cà phê vào nước, sau đó dung dịch trích ly được cô đặc và sấy khô trước khi cho thêm một số hương liệu.

Bảng 4. Hàm lượng PAHs trong cà phê hòa tan của Việt Nam và một số nước ($\mu\text{g/kg}$).

PAHs	Cà phê hòa tan Việt Nam (n=6) TB (min- max)	Cà phê hòa tan nước ngoài	
		Thái Lan (n=3) TB (min-max)	Đức (n=1) TB (min-max)
Acy	0,13 (nd-0,63)	7,24 (3,44-11,26)	0,17
Ace	0,04 (nd-0,21)	5,57 (4,14-6,84)	nd
Fle	0,55 (nd-1,87)	18,93 (16,49-22,24)	nd
Phe	2,47 (nd-5,21)	43,90 (35,44-53,19)	0,59
Ant	0,43 (0,14- 0,77)	1,80 (1,34-2,24)	0,04
Flu	1,07 (0,29-1,56)	10,67 (9,90-11,97)	0,07
Pyr	1,52 (0,39 -4,17)	10,02 (8,46-12,19)	nd
BaA*	nd	nd	nd
Chr*	0,25 (nd-0,53)	nd	0,04
BbF*	nd	0,47 (nd-0,81)	nd
BkF	nd	nd	nd
BaP*	nd	nd	nd
IcdP	nd	nd	nd
DahA	nd	nd	nd
BghiP	nd	nd	nd
Tổng PAH₄	0,25 (nd-0,53)	0,47 (nd-0,81)	0,04
Tổng PAHs	6,46 (1,30-14,9)	98,6 (79,4-121)	0,92
BaP_{eq}	0,013	0,158	0,008

"nd": dưới giới hạn phát hiện; *: nhóm PAH₄ (BaP + CHR + BaA + BbF)

Tương tự như cà phê rang, từ nồng độ trung bình của các PAHs tìm thấy trong các mẫu cà phê Việt Nam, Đức và Thái Lan tính được tổng độ độc tương đương của PAHs (BaP_{eq}). Kết quả cho thấy, tổng độ độc tương đương trong mẫu cà phê hòa tan Thái Lan là lớn nhất có giá trị là 0,158, tiếp đó là của Việt Nam với giá trị 0,013 và tổng độ độc tương đương trong mẫu cà phê hòa tan của Đức có giá trị thấp nhất là 0,008.

Đánh giá rủi ro khi sử dụng cà phê

Theo Viện Dinh dưỡng quốc gia, cân nặng trung bình của người Việt Nam là 51,09 kg [24]. Lượng tiêu thụ cà phê rang của người Việt Nam trong năm 2018 là 0,99 kg/người/năm [25] và cà phê hòa tan là 0,24 kg/người/năm [26]. Theo US EPA, liều tham chiếu qua đường miệng - Oral reference dose (RfD) của BaP được quy định là $3 \cdot 10^{-4} \text{ mg/kg/day}$ [27]. Qua các số liệu có được từ trong nghiên cứu này, cả cà phê hòa tan và cà phê rang có giá trị thương số rủi ro HQ dao động từ $5,6 \cdot 10^{-7}$ đến $2,5 \cdot 10^{-5}$, thấp hơn nhiều lần, nghĩa là rủi ro không ung thư từ việc sử dụng cà phê đối với người tiêu dùng Việt Nam ở mức an toàn khi sử dụng các sản phẩm cà phê này. Mặt khác, đánh giá rủi ro gây ung thư khi sử dụng các loại cà phê trong nghiên cứu, ILCR có giá trị lần lượt là $1,7 \cdot 10^{-10}$; $7,5 \cdot 10^{-9}$ và $1,0 \cdot 10^{-8}$ dựa theo Cục Chất lượng môi trường Michigan - Michigan Department of Environmental Quality (DEQ), hệ số độ dốc ung thư - Cancer slope factor

(CSF) đối với BaP được quy định là $1,0 \text{ (mg/kg/ngày)}^{-1}$ [28]. So sánh với quy định của Bộ Y tế Canada, các giá trị này thấp hơn giới hạn cho phép ($\leq 1.10^{-5}$) [29], có nghĩa là rủi ro ung thư khi sử dụng cà phê của người tiêu dùng Việt Nam là không có.

Kết luận

PAHs đã được xác định trong một số mẫu cà phê rang vừa, rang đậm và cà phê hòa tan của Việt Nam đang bán trên thị trường và so sánh với cà phê của một số nước. Hàm lượng trung bình của tổng 15 PAHs trong mẫu cà phê Việt Nam như sau: cà phê hòa tan là $6,46 \mu\text{g/kg}$ (từ $1,30$ đến $14,9 \mu\text{g/kg}$), cà phê rang vừa là $52,8 \mu\text{g/kg}$ (từ $3,20$ đến $127 \mu\text{g/kg}$) và cà phê rang đậm là $114 \mu\text{g/kg}$ (từ $95,7$ đến $143 \mu\text{g/kg}$). Trong các PAHs được phân tích, chủ yếu phát hiện thấy các PAHs với số vòng benzene trong phân tử thấp, chiếm 66-73% là các PAHs với 3 vòng thơm. So sánh kết quả PAHs trong cà phê của một số nước cùng được dùng trong nghiên cứu, hàm lượng PAHs trong các mẫu cà phê của Việt Nam thấp hơn cà phê của Đức, Nhật Bản, Thái Lan thể hiện qua tổng độ độc tương đương của PAHs (BaP_{eq}). Các giá trị PAH_4 và BaP của tất cả các mẫu cà phê của Việt Nam và nước ngoài đều nhỏ hơn hàm lượng tối đa cho phép trong các chế phẩm từ thực vật của Ủy ban châu Âu (PAH_4 : $50 \mu\text{g/kg}$, BaP: $10 \mu\text{g/kg}$). Từ hàm lượng PAHs có trong mẫu cà phê hòa tan và nước cà phê pha phin Việt Nam, bước đầu nghiên cứu đã đưa ra các đánh giá rủi ro tới sức khỏe con người do PAHs gây ra khi sử dụng các loại cà phê này. Theo đó, rủi ro không ung thư và rủi ro ung thư đối với người tiêu dùng cà phê ở Việt Nam đều ở mức an toàn khi tiếp xúc với PAHs có trong một số sản phẩm cà phê được nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Singh and T. Agarwal (2018), "PAHs in Indian diet: Assessing the cancer risk", *Chemosphere*, **202**, pp.366-376.
- [2] Y.N. Lee, S. Lee, J.S. Kim, J. Kumar Patra, and H.S. Shin (2019), "Chemical analysis techniques and investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fruit, vegetables and meats and their products", *Food Chem.*, **277**, pp.156-161.
- [3] Y. Tong, L. Chen, Y. Liu, Y. Wang, and S. Tian (2019), "Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface seawater from coastal Bohai Bay, China", *Mar. Pollut. Bull.*, **142**, pp.520-524.
- [4] B.A.M. Bandowe, M. Bigalke, J. Kobza, and W. Wilcke (2018), "Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant", *Sci. Total Environ.*, **630**, pp.83-95.
- [5] G.C. Pratt, et al. (2018), "Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites", *Atmos. Environ.*, **179**, pp.268-278.
- [6] N.U. Benson, O.H. Fred-Ahmadu, J.A.O. Olugbuyiro, W.U. Anake, A.E. Adedapo, and A.A. Olajire (2018), "Concentrations, sources and risk characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in green, herbal and black tea products in Nigeria", *J. Food Compos. Anal.*, **66**, pp.13-22.
- [7] S.A.V. Tfouni, et al. (2013), "Polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee brew: Influence of roasting and brewing procedures in two Coffea cultivars", *LWT - Food Sci. Technol.*, **50**, pp.526-530.
- [8] S. Orecchio, V.P. Ciotti, and L. Culotta (2009), "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources", *Food Chem. Toxicol.*, **47**, pp.819-826.
- [9] S. Dobaradaran, et al. (2019), "Cigarette butts: An overlooked source of PAHs in the environment?", *Environ. Pollut.*, **249**, pp.932-939.
- [10] S. Sushkova, et al. (2019), "Environmental pollution of soil with PAHs in energy producing plants zone", *Sci. Total Environ.*, **655**, pp.232-241.
- [11] Z. Zelinkova and T. Wenzl (2015), "The Occurrence of 16 EPA PAHs in Food - A Review", *Polycycl. Aromat. Compd.*, **35**, pp.248-284.
- [12] G.M. Guatemala-Morales, E.A. Beltrán-Medina, M.A. Murillo-Tovar, P. Ruiz-Palomino, R.I. Corona-González, and E. Arriola-Guevara (2016), "Validation of analytical conditions for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by gas chromatography-mass spectrometry", *Food Chem.*, **197**, pp.747-753.
- [13] T.E. Commission (2015), "Commission regulation (eu) 2015/1933 of 27 october 2015", *Off. J. Eur. Union.*, **58**, pp.11-14.
- [14] G.V. de Melo Pereira, et al. (2019), "Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans - A review", *Food Chem.*, **272**, pp.441-452.
- [15] E.Y. Chan and S.J. Maglio (2019), "Coffee cues elevate arousal and reduce level of construal", *Conscious. Cogn.*, **70**, pp.57-69.
- [16] International Coffee Organization (2019), *Country Coffee Profile: Vietnam*.
- [17] C. Ciaramelli, A. Palmioli, and C. Airolidi (2019), "Coffee variety, origin and extraction procedure: Implications for coffee beneficial effects on human health", *Food Chem.*, **278**, pp.47-55.
- [18] G. Pahlke, et al. (2019), "Dark coffee consumption protects human blood cells from spontaneous DNA damage", *J. Funct. Foods*, **55**, pp.285-295.
- [19] A.J. Dirks-Naylor (2015), "The benefits of coffee on skeletal muscle", *Life Sci.*, **143**, pp.182-186.
- [20] R. Pissinatti, C.M. Nunes, A.G. de Souza, R.G. Junqueira, and S.V.C. de Souza (2015), "Simultaneous analysis of 10 polycyclic aromatic hydrocarbons in roasted coffee by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry: Optimization, in-house method validation and application to an exploratory study", *Food Control.*, **51**, pp.140-148.
- [21] US EPA (2001), "Risk Assessment Guidance for Superfund", *Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*.
- [22] L.W. Lee, M.W. Cheong, P. Curran, B. Yu, and S.Q. Liu (2016), "Modulation of coffee aroma via the fermentation of green coffee beans with *Rhizopus oligosporus*: I. Green coffee", *Food Chem.*, **211**, pp.916-924.
- [23] I.C.T. Nisbet and P.K. LaGoy (1992), "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)", *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **16**, pp.290-300.
- [24] <http://viendinhduong.vn/FileUpload/Documents/Bang%20142.pdf?fbclid=IwAR02x-aLyiofmlItjDjC6x8HzlXlaBLZ3cKWWPry2hwY6rq12SazvqPbtM>.
- [25] <https://www.statista.com/outlook/30010100/127/roast-coffee/vietnam#market-volume>.
- [26] <https://www.statista.com/outlook/30010200/127/instantcoffee/vietnam#market-volume>.
- [27] IRIS, NCEA, and U.S.EPA (2017), *Toxicological Review of Benzo(a)pyrene Executive summary*, New Dir. Youth Dev., pp.7-12.
- [28] http://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rd-chem_Benzoapyrene.Datasheet_527766_7.pdf.
- [29] <http://www.popstoolkit.com/riskassessment/module/risk+characterization/ilcr.aspx>.

Tài liệu mới về địa tầng và địa mạo đảo Lý Sơn

Hà Quang Hải*, Hoàng Thị Phương Chi

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

Ngày nhận bài 21/10/2019; ngày chuyển phản biện 24/10/2019; ngày nhận phản biện 25/11/2019; ngày chấp nhận đăng 10/12/2019

Tóm tắt:

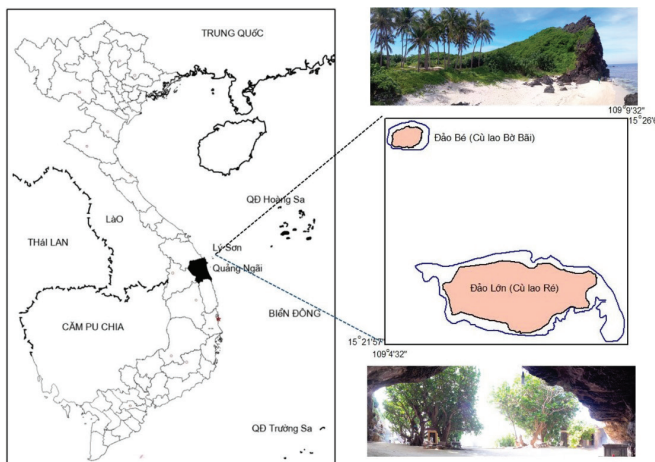
Các đá cấu tạo đảo Lý Sơn có tuổi Holocen muộn, được phân chia thành 5 phân vị địa tầng từ trẻ đến cổ, gồm: 1) tích tụ biển hiện đại (Q_2^{3f}); 2) trầm tích biển thềm 1 (Q_2^{3e}); 3) bazan dòng chảy (Q_2^{3d}) và trầm tích vụn núi lửa phun nổ (Q_2^{3c}); 4) cát kết san hô (Q_2^{3b}) và 5) đá rạn san hô (Q_2^{3a}). Địa mạo đảo Lý Sơn được đặc trưng bởi: các núi lửa phun nổ nhô cao trên đảo phổ biến có miệng dạng trũng, bazan dòng chảy hình thành lớp phủ thấp dưới chân các núi lửa; thềm biển và bãi biển chủ yếu cấu tạo bởi cát kết san hô, đá rạn san hô phân bố xung quanh đảo. Sự phá hủy đáng kể của sóng biển vào sườn núi lửa và lớp phủ bazan đã hình thành các dạng địa hình lý thú ven đảo như: vách biển, hang biển, bờ biển đá, tháp đá..., trong đó hấp dẫn nhất là vách biển Hang Cầu - Chùa Hang, nơi để lộ mặt cát cấu trúc núi lửa và quan hệ địa tầng giữa đá vụn núi lửa phủ trên các lớp cát kết san hô.

Từ khóa: cù lao Bờ Bãi, cù lao Ré, địa mạo, địa tầng, Lý Sơn.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Huyện đảo Lý Sơn, tỉnh Quảng Ngãi gồm đảo Lớn (cù lao Ré) và đảo Bé (cù lao Bờ Bãi) có tổng diện tích xấp xỉ 10 km², cách thành phố Quảng Ngãi 15 hải lý về phía đông (hình 1).



Hình 1. Vị trí đảo Lý Sơn.

Với cảnh quan núi lửa giữa biển khơi, sự xuất lộ những cấu trúc địa chất ấn tượng, những dạng địa hình lý thú, Lý Sơn được xem là di sản địa chất - địa mạo hiếm có và duy nhất của Việt Nam. Đảo Lý Sơn đang được tỉnh Quảng Ngãi tiến hành lập hồ sơ công nhận là Công viên địa chất toàn cầu. Mặc dầu vậy, việc nghiên cứu địa chất đảo Lý Sơn còn rất sơ lược, những vấn đề địa chất, địa mạo còn có những

ý kiến khác nhau, có thể tóm lược như sau: Nguyễn Kinh Quốc (1995) [1] phân chia bazan cù lao Ré thành hai phần: phần dưới chưa lộ đáy gồm vài lớp mỏng bazan xen kẹp trầm tích vụn (cát mịn, sạn, cuội dăm và cát sét lẫn vật liệu phun trào bazan) dày 30-70 m; phần trên là bazan bột xốp, độ rỗng lớn, hyalobazan, bazan kiềm, bom và tro núi lửa, dày 30-50 m. Chúng tạo nên 5 hòng núi lửa trẻ ở nam cù lao Ré và cù lao Bờ Bãi. Chúng bị phủ bởi lớp cát sạn với mỏng chứa vỏ sò, ốc, san hô tuổi Holocen. Nguyễn Văn Trang và nnk (1985), trong công trình bản đồ địa chất nhóm tờ Quảng Ngãi, xếp hầu hết bazan có tuổi Neogen [2]. Nguyễn Hoàng và Martin Flower (1998), dựa vào tuổi tuyệt đối đã chia phun trào bazan thành hai giai đoạn là 12 triệu năm (Miocen) và 0,4-1,2 triệu năm [Pleistocen sớm - giữa (Q_1^{1-2})] [3]. Phạm Hùng và nnk (2001) phân chia bazan ở Lý Sơn theo 3 mức tuổi (ứng với 3 giai đoạn hoạt động): 1) bazan phân bố ở phần thấp mặt cát dày từ vài chục mét tới 70 m có tuổi Miocen muộn - Pliocen ($N_1^3-N_2$) dựa vào tuổi bào tử phấn hoa; 2) bazan olivine kiềm, hyalobazan, bazan bột xốp tạo nên bề mặt cao nguyên cao 20 m ở trung tâm đảo có tuổi Pleistocen (βQ_1^{1-3}) và 3) bazan bột xốp, bazan olivine kiềm phân bố hạn chế ở khu vực miệng núi lửa An Hải có tuổi Holocen (βQ_2) [4]. Lê Đức An (2005) phân chia bazan Lý Sơn thành: 1) đá trầm tích - phun trào tuổi Neogen ($N_1^3-N_2$) dựa theo kết quả bào tử phấn) là đá cổ nhất lộ trên một diện tích lớn, được hình thành trong môi trường biển nông trên thềm lục địa và 2) bazan tuổi Pleistocen sớm - giữa (Q_1^{1-2}) tạo nên các phễu, chóp núi lửa, các dòng chảy bazan ≤ 30 m hình thành trong giai đoạn núi lửa hoạt động mạnh mẽ [5].

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

A new document on stratigraphy and geomorphology of Ly Son island

Quang Hai Ha*, Thi Phuong Chi Hoang

Faculty of Environment, University of Science,
Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 21 October 2019; accepted 10 December 2019

Abstract:

Ly Son island structural rocks which have the late Holocene age are divided into five categories from young to old stratigraphic units, including 1) the recent marine deposition ($Q_2^{3,f}$), 2) marine sediments of the first terrace ($Q_2^{3,e}$), 3) flow basalt ($Q_2^{3,d}$) and pyroclastics ($Q_2^{3,c}$), 4) calcarenite ($Q_2^{3,b}$) and 5) coral reef rock ($Q_2^{3,a}$). Ly Son geomorphology is characterised by: high up cinder cones in the island have funnel mouth, and basaltic flow forms a low cover at the foot of volcanoes; marine terraces and beaches are mainly composed of calcarenite, and coral reef rocks are distributed around the island. Significant destruction of marine waves into the volcanic slopes and basalt flows forms interesting landforms along the island such as sea cliffs, sea caves, rocky coasts, stone towers, etc, the most attractive of which is the Hang Cau - Chua Hang cliff where reveals a volcanic structural cross-section and stratigraphic relationship between pyroclastic rocks overlaid on calcarenite layers.

Keywords: Bo Bai isle, geomorphology, Ly Son, Re isle, stratigraphy.

Classification number: 1.5

Chương trình núi lửa toàn cầu của Viện Smithsonian xác định các núi lửa cù lao Ré (4 trên mặt đất và 9 trên đáy biển) thuộc kiểu strombolian có tuổi nhỏ hơn 10.000 năm (Holocen) [6]. Hà Quang Hải và nnk (2012, 2016) trên cơ sở giải đoán tư liệu viễn thám và quan sát địa mạo đã xác định các núi lửa cù lao Ré và cù lao Bờ Bãi thuộc trầm tích phun nổ và bazan dòng chảy, có tuổi Pleistocen muộn - Holocen sớm (Q_1^3 - Q_2^1) [7, 8].

Bài báo này trình bày những điểm mới trong nghiên cứu về địa tầng, địa mạo đảo Lý Sơn với đặc điểm nổi bật là:

- Về địa tầng: các đá cấu tạo đảo Lý Sơn gồm 5 phân vị địa tầng thuộc kiểu nguồn gốc núi lửa và biển có tuổi Holocen muộn.

- Về địa mạo: các núi lửa nhô cao chủ yếu cấu tạo bởi các vật liệu phun nổ; bazan dòng chảy hình thành bề mặt thấp, bằng phẳng. Các đá nguồn gốc biển chủ yếu là cát kết san hô, đá rạn san hô phân bố quanh đảo, chỉ lộ ra một phần khi thủy triều xuống.

Kết quả nghiên cứu

Địa tầng

Năm phân vị địa tầng đề xuất dưới đây được mô tả theo tuổi từ trẻ đến cổ dựa vào quan hệ địa tầng và địa mạo.

Tích tụ biển hiện đại: đó là những bãi cát nhỏ, hẹp phân bố rải rác ở bờ bắc cù lao Ré (hình 2), bờ tây và nam cù lao Bờ Bãi hoặc tích tụ trong các hố, trũng trên bãi biển mài mòn. Thành phần trầm tích gồm cát, sạn san hô, các mảnh vụn, khung xương các sinh vật biển (san hô, sò, ốc). Các bãi cát thường có sự thay đổi hình dạng theo mùa phụ thuộc vào chế độ sóng biển. Tích tụ biển hiện đại (cát trắng - cát san hô) là nguồn vật liệu quan trọng sử dụng trong nông nghiệp Lý Sơn.



Hình 2. Tích tụ cát, vụn san hô tại bờ biển phía bắc hải đăng.



Hình 3. Trầm tích cấu tạo thềm 1 tại phía bắc Giếng Tiên.

Trầm tích biển thềm 1: đó là trầm tích cấu tạo thềm biển 2-3 m, phân bố thành các dải hẹp phía bắc và nam cù lao Ré. Tại phía bắc Giếng Tiên (hình 3), trầm tích thềm gồm hai lớp: trên là cát san hô dày 0,5 m; dưới là cuội sỏi, mảnh vụn san hô, vỏ sò, mảnh và khối đá bazan, vụn cát kết tuf dày 1,0-1,5 m phủ trên cát kết san hô.

Đá núi lửa:

- Bazan dòng chảy: phân bố rộng ở phần trung tâm cù lao Ré và phần địa hình thấp quanh đảo: bãi biển phía bắc Giếng Tiên (cổng Tò Vò), khu vực hòn Mù Cu, phía nam cảng An Vĩnh (cù lao Ré) và phần lớn diện tích cù lao Bờ Bãi. Tại cổng Tò Vò, bãi biển phía nam cảng An Vĩnh và bãi nam cù lao Bờ Bãi, đá bazan dòng chảy phủ lên cát kết san hô (hình 4, 5). Bề dày bazan dòng chảy khoảng 20-30 m.



Hình 4. Bazan dòng chảy phủ trên cát kết san hô tại bãi biển phía nam cảng An Vĩnh.



Hình 5. Bazan dòng chảy phủ trên cát kết san hô tại bãi nam cù lao Bờ Bãi.

- Trầm tích vụn núi lửa phun nổ: 6 núi lửa nhô cao trên bề mặt cù lao Ré bao gồm Hang Câu - Chùa Hang, Thới Lới (núi lửa hai tầng), Giếng Tiên, Hòn Sỏi, Hòn Tai và Hòn Vung đều được cấu tạo bởi các vật liệu vụn núi lửa. Mặt cắt địa chất điển hình lộ tại vách biển Hang Câu - Chùa Hang. Thành phần trầm tích gồm sạn kết tuf, cát kết tuf, bột kết tuf chứa các mảnh, khối đá bazan sắc cạnh kích thước từ 1-2 cm, thậm chí đến 1,0 m. Đá có màu nâu, màu xám cấu tạo phân lớp và phân dải. Các lớp hạt mịn thường chứa các dải mỏng có cấu trúc song song, lượn sóng, các khối đá bazan đè lên các lớp trầm tích hạt mịn tạo dạng vi nếp oằn (hình 6).



Hình 6. Cấu trúc trầm tích vụn núi lửa vách Hang Câu.



Hình 7. Vụn núi lửa phủ trên cát kết san hô tại chân vách Hang Câu.

Tại bãi biển chân vách Hang Câu, trầm tích sạn kết tuf, cát kết tuf, bột kết tuf chứa các mảnh, khối đá bazan phủ trên cát kết san hô (hình 7). Tại vách Chùa Hang (hình 8), và trong các khối đá rơi từ vách Hang Câu (Thác Lúa) xuống bãi biển (hình 9) đều có khung xương, mảnh vụn san hô. Trên gờ miệng núi lửa Hang Câu - Chùa Hang cũng có các khối, mảnh lẫn cát kết san hô, khung xương san hô và vỏ ốc biển.



Hình 8. San hô lộ trên vách tại chùa Hang.



Hình 9. San hô trong khối đá rơi từ Thác Lụa.

Cát kết san hô: phân bố trên bãi biển bắc (hình 10) và nam ven cù lao Ré, bãi biển phía nam và tây ven cù lao Bờ Bãi (hình 11). Đá có thành phần chủ yếu là mảnh, khung xương san hô, ít vỏ mảnh sò, ốc. Các mảnh, khối vụn có kích thước từ 1 đến 15 cm được gắn kết rắn chắc bởi cát sạn san hô. Trầm tích có sự phân lớp rõ, các lớp có bề dày 10-20 cm, đều cắm về phía biển với độ dốc khoảng 10°. Bề dày lộ quan sát được từ 0,5 đến 1,0 m. Trong một số giếng đào, dưới lớp cát kết san hô (được gọi là đá kết) dày trung bình 1,5 m là cát sạn san hô (được gọi là kết mềm, là tầng chứa nước).



Hình 10. Cát kết san hô trên bãi biển bắc Giếng Tiên (cù lao Ré).



Hình 11. Cát kết san hô trên bãi biển tây cầu cảng (cù lao Bờ Bãi).

Đá rạn san hô: các thành tạo rạn san hô phân bố quanh cù lao Ré và cù lao Bờ Bãi, chúng tạo thành bãi biển mài mòn rộng, lộ ra khi thủy triều xuống. Trên bãi biển chân vách Hang Câu và Chùa Hang lộ các khối san hô lớn nhô trên nền các lớp cát kết san hô (hình 12). Những khối đá vôi san hô được khai quật từ đáy vũng Mù Cu (hình 13) được người dân địa phương dùng làm vật liệu xây dựng hoặc hòn non bộ.



Hình 12. Đá rạn san hô lộ trên bãi biển Hang Câu.



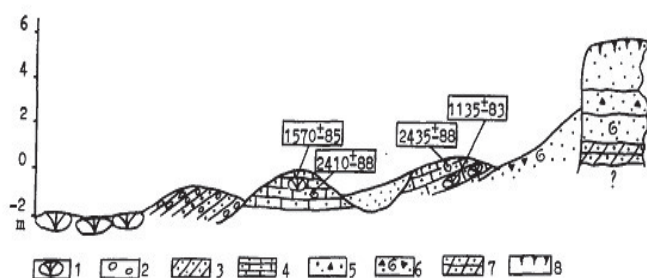
Hình 13. Đá rạn san hô khai quật từ đáy vũng Mù Cu.

Đá rạn san hô bị sóng biển phá hủy chính là nguồn hình thành các lớp trầm tích cát kết san hô và các bãi cát san hô hiện đại phân bố rải rác quanh đảo hoặc lấp vào các hố trũng trên bãi biển mài mòn.

Tuổi các phân vị địa tầng

Tuổi các phân vị địa tầng được xác định dựa vào các nghiên cứu tuổi tuyệt đối C^{14} các mẫu san hô và vỏ sò tại bãi biển phía nam cù lao Ré (hình 14) [9]. Các mẫu san hô và vỏ sò trong cát kết san hô (calcarenites) có tuổi C^{14} như sau:

“Beach-rock coral 1570 ± 85 ; 1523 ± 102
Beach-rock shell 2410 ± 88 ; 2441 ± 104
Beach-rock coral 1135 ± 83 ; 1077 ± 98
Beach-rock shell 2435 ± 88 ; 2472 ± 104 ”



Hình 14. Cấu trúc địa chất bờ biển nam cù lao Ré (phương vị 190°). 1: khối cát kết vôi (calcarenites) cùng với san hô; 2: cuội và sỏi; 3: calcarenites với cuội; 4: calcarenites với cát; 5: cát carbonate với mảnh vụn bazan; 6: cát carbonate với vỏ sò và mảnh vụn bazan; 7: trầm tích thành đá; 8: đất [9].

Trung bình tuổi C^{14} cho 8 mẫu trên là 1898 ± 94 (đầu Holocen muộn). Theo quan hệ địa chất tại các vết lộ, bazan dòng chảy (3.a) và trầm tích vụn núi lửa phun nổ (3.b) phủ bất chỉnh hợp trên cát kết san hô cũng như chứa khung xương san hô, vỏ sò sẽ có tuổi trẻ hơn đá rạn san hô. Trình tự và đặc điểm địa tầng đảo Lý Sơn được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tóm tắt địa tầng đảo Lý Sơn.

TT	Phân vị địa tầng	Tuổi	Mô tả
1	Tích tụ biển hiện đại	($Q_2^{3,f}$)	Cát san hô tích tụ bãi ven bờ và trong các hố trũng trên bãi biển mài mòn
2	Trầm tích biển	($Q_2^{3,e}$)	Tích tụ thêm 1 gồm cát san hô, cuội sỏi san hô, vỏ sò, bazan
3	Bazan dòng chảy	($Q_2^{3,d}$)	Bazan màu đen, ít lỗ rỗng phân bố rộng trong nội đảo và bãi biển quanh đảo
	Trầm tích vụn núi lửa phun nổ	($Q_2^{3,c}$)	Sạn kết tuf, cát kết tuf, bột kết tuf chứa các mảnh, khối đá bazan màu đen sắc cạnh
4	Cát kết san hô	($Q_2^{3,b}$)	Cát kết san hô phân lớp cắm dốc về phía biển, lộ quanh đảo khi thủy triều xuống thấp
5	Đá rạn san hô	($Q_2^{3,a}$)	Tạo thành bãi biển mài mòn rộng quanh đảo

Địa mạo

Núi lửa kiểu nón xỉ (cinder cone, scoria cone):

Kết quả giải đoán ảnh và kiểm tra thực địa đã xác nhận trên cù lao Ré có 6 nón núi lửa nội đảo và 5 biểu hiện cấu trúc núi lửa dưới biển (hình 15A) [7], trong đó núi Thới Lới chôn trên núi lửa Hang Câu - Chùa Hang, đây cũng là núi lửa lớn nhất đảo. Các núi lửa hầu hết có miệng trũng, riêng Hòn Vung có dạng vòm. Vật liệu cấu trúc núi lửa gồm sạn kết tuf, cát kết tuf, bột kết tuf chứa các mảnh, khối bazan (hình 6). Trên đảo Bé (cù lao Bờ Bãi) có hai núi lửa, núi lửa Đồng Truong có dạng lòng chảo, đường kính khoảng 200 m (hòn Đụn cao khoảng 15 m chính là phần gờ miệng của núi lửa này); núi lửa Gù Bóp có dạng vòm (hình 15B).



Hình 15. Địa hình núi lửa cù lao Ré và cù lao Bờ Bãi.

Địa hình dòng chảy dung nham (lava flow):

Trên cù lao Ré, địa hình dòng chảy dung nham tạo nên các bề mặt khá bằng phẳng phân bố theo hai mức cao địa hình:

- Mức 1: bề mặt thấp (cao 2-3 m) phân bố không liên tục trên bề mặt mài mòn quanh đảo do bị sóng biển phá hủy. Đá

có dạng phân lớp ở khu vực cổng Tò Vò (hình 16) hay dạng khối nứt vỡ ở khu vực hòn Mù Cu (hình 17).



Hình 16. Bazaan dòng chảy trên bãi biển khu vực cổng Tò Vò phủ lên cát kết san hô.



Hình 17. Bazaan nứt vỡ dạng khối khu vực Mù Cu.

- Mức 2: bề mặt cao khoảng 10-20 m, chiếm phần lớn diện tích trung tâm cù lao Ré. Bề mặt này thường được phủ một lớp đất đỏ và cát san hô trong quá trình canh tác nông nghiệp (hình 18, 19).



Hình 18. Bazaan dòng chảy mức địa hình cao 15-20 m tại vách biển phía nam Hòn Vung.



Hình 19. Bazaan dòng chảy phân bố phần trung tâm cù lao Ré.

Trên đảo Bé, bazaan dòng chảy tạo nên bề mặt gò, trũng; dọc theo vách đổ lở bờ bắc đảo, đá có nhiều lỗ rỗng, nứt vỡ dạng khối. Những khối đá bazaan sót phân bố rải rác trên bãi biển mài mòn bắc cù lao Ré và phía đông, phía tây cù lao Bờ Bãi cho phép dự đoán lớp phủ bazaan rộng lớn trước đây đã bị sóng biển phá hủy mạnh mẽ.

Thêm bậc 1 tích tụ - mài mòn:

Phân bố trên diện tích hẹp ven bờ bắc và nam cù lao Ré và phía nam cù lao Bờ Bãi. Thêm có độ cao khoảng 2,0-3,0 m so với mực biển trung bình (hình 3). Bậc thêm 1 là nơi người dân định cư và canh tác nông nghiệp.

Bãi biển mài mòn - tích tụ hiện đại:

Phân bố gần như viền quanh cù lao Ré và ven bờ tây, bờ nam cù lao Bờ Bãi. Bề mặt bãi khá bằng phẳng do mài mòn đá rạn san hô và cát kết san hô (hình 10, 11). Bề mặt mài mòn có diện lộ rộng khi triều xuống. Ở phần cao (sát chân thêm 1) có những bãi tích tụ cát, vụn san hô, mảnh khối bazaan và cát kết tuf. Các bãi tích tụ thường hẹp và thay đổi hình dạng phụ thuộc vào sóng biển theo mùa (hình 2). Trên bề mặt bãi biển mài mòn lộ rải rác các khối đá bazaan dòng chảy và đá vụn núi lửa.

Các dạng địa hình khác

Tác động của biển vào cấu trúc núi lửa và lớp phủ bazaan dòng chảy đã tạo nên những dạng địa hình lý thú như: vách biển (hình 20), hang biển, bờ biển đá (hình 21), các tháp đá, khối đá rơi trên bãi biển... Ngoài ra còn có các dạng địa hình phong hóa, xâm thực như các tháp đá, nấm đá, tafoni, các khe rãnh xâm thực trên bề mặt sườn núi lửa.

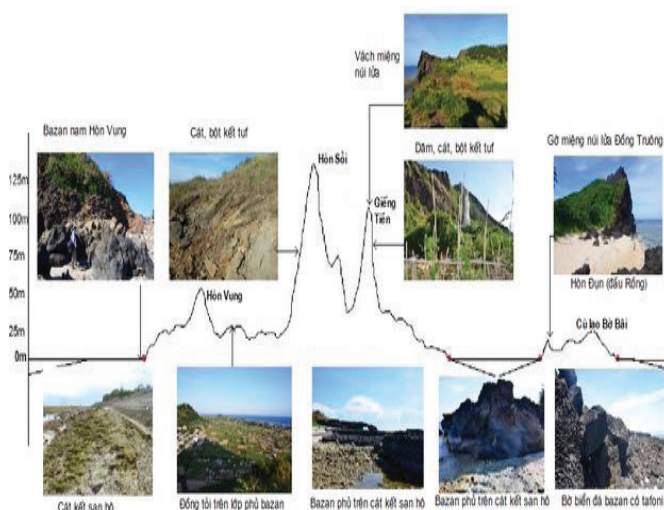


Hình 20. Vách Hang Câu lộ cấu trúc núi lửa.



Hình 21. Bờ biển đá bắc cù lao Bồ Bải.

Hình 22 là mặt cắt thể hiện những nét cơ bản về địa tầng, địa mạo cù lao Ré và cù lao Bồ Bải. Mặt cắt này cũng cho thấy hai cù lao được hình thành trên một vòm nâng chung.



Hình 22. Minh họa đặc điểm địa tầng - địa mạo theo mặt cắt địa hình qua hai cù lao Ré và Bồ Bải.

Kết luận

Các đá thuộc năm phân vị địa tầng cấu tạo cù lao Ré và cù lao Bồ Bải có tuổi Holocen muộn, thuộc hai kiểu nguồn gốc được thể hiện rõ trên địa hình: 1) các trầm tích vụn phun nổ hình thành các núi lửa nhô cao trên đảo phổ biến có miệng dạng trũng và bazan dòng chảy hình thành lớp phủ thấp dưới chân các núi lửa; 2) trầm tích biển chủ yếu là cát kết san hô, đá rạn san hô phân bố quanh đảo bị ngập triều thường xuyên. Sự phá hủy của sóng biển vào sườn núi lửa và lớp phủ bazan đã hình thành các dạng địa hình lý thú ven đảo, trong đó hấp dẫn nhất là vách biển Hang Câu - Chùa Hang, nơi để lộ mặt cắt cấu trúc núi lửa và quan hệ địa tầng giữa đá vụn núi lửa phủ trên các lớp cát kết san hô.

Nghiên cứu chi tiết tiếp theo về địa tầng, thạch hóa, địa mạo, nhất là cấu trúc sâu là việc làm cần thiết nhằm cung cấp tài liệu khoa học một cách hệ thống cho hồ sơ đề xuất Công viên địa chất Lý Sơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Kinh Quốc (trong Đào Đình Thục Huỳnh Trung) (1995), “Bazan cù lao Ré (Lý Sơn)”, *Địa chất Việt Nam, tập II - Các thành tạo Magma*, Hà Nội, tr.2999.

[2] Nguyễn Văn Trang và nnk (1985), *Báo cáo Địa chất - Khoáng sản, nhóm tờ Huế - Quảng Ngãi*.

[3] N. Hoang and M. Flower (1998), “Petrogenesis of Cenozoic Basalts from Vietnam”, *Implication for Origins of a “Diffuse Igneous Province”*, **39(3)**, p.27.

[4] Phạm Hùng và nnk (2001), “Một số nét về đặc điểm địa chất và địa mạo đảo Lý Sơn”, *Tạp chí Địa chất*, **262/1-2(loạt A)**, tr.12-19.

[5] Lê Đức An (2005), *Đảo Lý Sơn - một di sản thiên nhiên hiếm có*, Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học 60 năm Địa chất Việt Nam, Hà Nội, tr.569-576.

[6] <https://volcano.si.edu/volcano.cfm?vn=275020>, accessed: 12/19/2018.

[7] Hà Quang Hải và nnk (2012), *Các giá trị địa mạo nổi bật của đảo Lý Sơn*, Hội nghị khoa học lần 8, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp Hồ Chí Minh.

[8] Hà Quang Hải và nnk (2016), “Du lịch đảo núi lửa Lý Sơn”, *Tạp chí Cẩm Thành, Sở Văn hóa Thể thao và Du lịch Quảng Ngãi*, **91**, tr.20-32.

[9] A.M. Korotky, N.G. Razjigaeva, L.A. Ganzey, et al. (1995), “Late Pleistocene-Holocene coastal development of islands off Vietnam”, *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, **11(4)**, pp.301-308.

Nghiên cứu điều kiện thích hợp cho quá trình phân hủy yếm khí sinh biogas từ phụ phẩm lá dứa

Phan Thị Tuyết Mai*

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

Ngày nhận bài 13/9/2019; ngày chuyển phân biện 18/9/2019; ngày nhận phân biện 6/12/2019; ngày chấp nhận đăng 16/12/2019

Tóm tắt:

Mục đích của nghiên cứu nhằm xác định được điều kiện thích hợp cho quá trình phân hủy yếm khí sinh biogas nguồn phụ phẩm lá dứa. Các thí nghiệm được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm trong bình 1 lít, quá trình phân hủy yếm khí ở điều kiện ấm với nhiệt độ duy trì $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả sinh khí biogas như nguồn vi sinh vật (VSV), tỷ lệ cacbon so với nitơ cũng như tải trọng hữu cơ đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, nguồn phụ phẩm lá dứa có thể sinh khí metan đạt năng suất $410 \pm 7,5$ ml/gCOD sau 28 ngày bằng nguồn VSV từ bể biogas của Thanh Hóa, tải trọng hữu cơ là 15 gCOD/l/ngày với tỷ lệ dinh dưỡng COD/TN là 70:1, hiệu quả xử lý COD đạt $69,5 \pm 4,7\%$.

Từ khóa: khí sinh học, phân hủy yếm khí mesophilic, phụ phẩm lá dứa, tải trọng hữu cơ, tỷ lệ cacbon với nitơ.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Dứa là một loại quả thơm ngon, giàu dinh dưỡng và là đặc sản của Việt Nam. Nhu cầu tiêu thụ dứa tươi và các sản phẩm chế biến từ dứa không ngừng tăng ở thị trường trong nước cũng như xuất khẩu. Điều này đồng nghĩa với việc hàng năm có một lượng khổng lồ phụ phẩm lá dứa sau thu hoạch thải ra môi trường, đã và đang gây rất nhiều khó khăn cho người nông dân. Hiện nay, để xử lý 1 ha lá dứa người nông dân phải tốn 4-5 triệu đồng để thuê máy băm nhỏ và cày xới. Lá dứa sau khi băm nhỏ được thải ra ngay trên cánh đồng để phân hủy tự nhiên, gây mùi hôi thối, làm ô nhiễm môi trường. Đồng thời, nhằm giảm thời gian xử lý và nhanh chóng có diện tích canh tác vụ mới, người dân phun thuốc diệt cỏ cho lá dứa nhanh nở để đốt, đã gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Việc tìm ra giải pháp phù hợp để xử lý nguồn phụ phẩm này đang là nhu cầu cấp bách để phát triển bền vững cây dứa, cũng như đảm bảo sức khỏe cho người dân và giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Cho đến nay đã có một số nghiên cứu thu hồi xenlulôzơ từ lá dứa để sản xuất vải [1], tuy nhiên do hiệu quả kinh tế chưa cao nên giải pháp này vẫn chưa được triển khai ứng dụng.

Trên thế giới, đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào khả năng phân hủy yếm khí phụ phẩm dứa của các nhà máy chế biến [2-4], hoặc phối trộn bã dứa với bột giấy cùng một số vỏ của các loại quả khác, hoặc kết hợp phụ phẩm dứa với phân bò. Nhằm tăng năng suất sinh khí trong quá trình

phân hủy yếm khí phụ phẩm dứa, Gopinathan và cộng sự đã bổ sung 2% ure. Kết quả nghiên cứu cho thấy, năng suất sinh khí tăng thêm 19% [2]. Trong các công trình trước, tác giả cũng đã xác định được tiềm năng sinh biogas của phụ phẩm vỏ và lõi dứa khá cao, với điều kiện nguồn VSV từ bể biogas Thanh Hóa, tỷ lệ dinh dưỡng C/N là 30; tải trọng nguyên liệu nạp là 10 gVS/l đạt năng suất sinh khí biogas $477 \pm 15,1$ ml biogas/gVS (60-66% CH_4), hiệu quả xử lý COD lên đến $92,3477 \pm 3,5\%$. Mặc dù, công nghệ biogas đã xử lý hiệu quả nguồn phụ phẩm dứa sau chế biến (như vỏ, lõi và bã ép), nhưng việc ứng dụng công nghệ này để xử lý phụ phẩm lá dứa sau thu hoạch còn mới và hầu như chưa được công bố trên bất kỳ công trình nào. Lá dứa có hàm lượng dinh dưỡng khá cao, chứa khoảng 6-7% đường và 19-20% protein (tính theo phần khô), thích hợp cho quá trình phân hủy kỵ khí sinh biogas [2-4]. Tuy nhiên, lá dứa với hàm lượng xenlulôzơ tương đối lớn (chiếm đến 55-60% tính theo phần khô) lại là một thách thức rất lớn để áp dụng công nghệ biogas để xử lý. Để tăng tính khả thi cho công nghệ này, việc tăng năng suất, chất lượng sản phẩm khí biogas và giảm thời gian xử lý nhằm giảm thể tích bể chứa là rất cần thiết. Quá trình phân hủy yếm khí xảy ra với sự tham gia của nhiều nhóm VSV khác nhau và hiệu quả xử lý bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như điều kiện kỵ khí, loại VSV, pH của môi trường, tỷ lệ dinh dưỡng, tải trọng nguyên liệu nạp vào bể, độc tố... [5-7]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành lựa chọn nguồn VSV hoạt tính sinh metan (CH_4) từ các bể biogas đang hoạt động nhằm tìm được nguồn

*Email: maimophong@gmail.com.

Study on the optimum conditions for anaerobic digestion based biogas production from pineapple leaves

Thi Tuyet Mai Phan*

Faculty of Chemistry, University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

Received 13 September 2019; Accepted 16 December 2019

Abstract:

The objective of this research was to find the optimum conditions for maximal biogas production from pineapple leaves using the anaerobic digestion method. The experiments were performed in one-litre bottles at the lab-scale; the mesophilic anaerobic digestion process took place at the constant temperature $37 \pm 1^\circ\text{C}$. The factor that affected the biogas production efficiency such as type of microorganism, carbon to nitrogen ratio, as well as organic load were investigated. The results showed that pineapple leaves could generate methane with the productivity of 410 ± 7.5 ml/gCOD after 28 days with the following conditions the microorganism source from the Thanh Hoa biogas tank, the organic load of 15 gCOD/l/day at the COD/TN ratio of 70:1, and the COD removal efficiency of $69.5 \pm 4.7\%$.

Keywords: biogas, carbon to nitrogen ratio, mesophilic anaerobic digestion, organic load, pineapple leaves.

Classification number: 1.5

VSV thích nghi nhất với cơ chất lá dứa. Tỷ lệ dinh dưỡng COD:N:P của nguyên liệu là một chỉ tiêu quan trọng để đánh giá khả năng phân hủy của chúng [8-10]. Vi khuẩn yếm khí tiêu thụ cacbon nhiều hơn nitơ trong khoảng 20-40 lần tùy thuộc vào từng loại chất nền [11-13]. Theo kết quả phân tích tổng C và tổng N [14], lá dứa có tỷ lệ C/N là 109, cao hơn nhiều giá trị tối ưu. Vì vậy, nghiên cứu đã tiến hành điều chỉnh tỷ lệ COD/TN bằng cách bổ sung nguồn nitơ từ urê. Tải trọng nguyên liệu nạp (g COD/l) cũng có ảnh hưởng lớn đến hiệu quả hoạt động của bể phân hủy yếm khí. Đối với một bể biogas với thời gian lưu xác định, tốc độ nạp nguyên liệu càng cao thì năng suất sinh khí biogas càng lớn, tuy nhiên hiệu quả xử lý lại giảm [6, 9, 10]. Do vậy, tìm được điều kiện vận hành vừa đạt năng suất sinh khí lớn vừa đảm bảo hiệu quả xử lý cao sẽ là một trong những yếu tố quyết định đến khả năng ứng dụng công nghệ này ở quy mô công nghiệp. Mục tiêu của công trình này là xác định được các điều kiện thích hợp cho quá trình phân hủy kỵ khí phụ phẩm lá dứa sinh biogas hiệu quả.

Vật liệu và phương pháp

Nguyên liệu và hóa chất

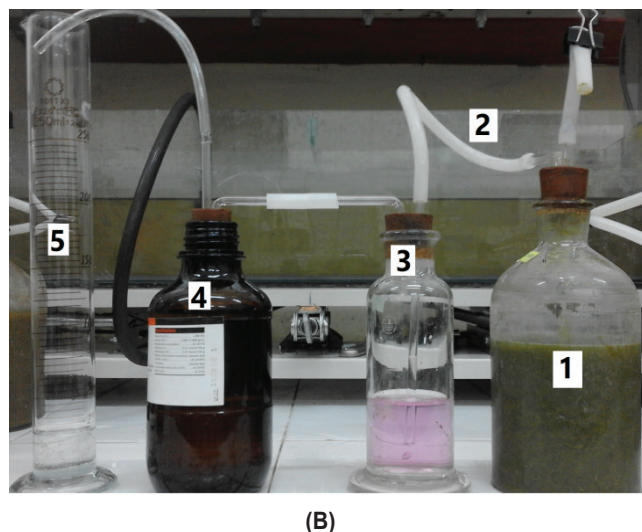
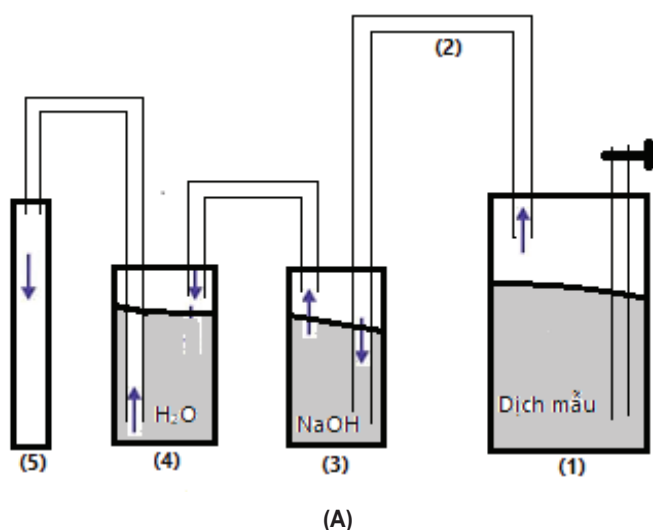
Phụ phẩm lá dứa được lấy từ Nông trường Đồng Giao, tỉnh Ninh Bình. Dạ cỏ bò lấy từ lò mổ tại 75 Tam Trinh, Hoàng Mai, Hà Nội. Các nguồn VSV cho quá trình phân hủy kỵ khí được lấy tại bể biogas của Nhà máy sữa Thanh Hóa, Nhà máy bia Việt Hà, pilot biogas của Trường Đại học Xây dựng, bể biogas trang trại chăn nuôi bò ở Nghệ An và trang trại chăn nuôi lợn ở Bình Phước. Nguyên liệu và các nguồn VSV được sử dụng ngay hoặc bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C .

Hóa chất sử dụng trong phân tích các chỉ tiêu: COD, hàm lượng các axit dễ bay hơi (VFA), tổng nitơ TN, tổng phospho TP (Merck). NaOH, KOH, KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2CO_3 và NaHCO_3 (Trung Quốc); urê (Việt Nam).

Chuẩn bị hệ thí nghiệm

Chuẩn bị mẫu: dịch nguyên liệu lá dứa sau quá trình thủy phân và axit hóa được sử dụng làm cơ chất cho quá trình phân hủy kỵ khí sinh biogas. Điều chỉnh tỷ lệ dinh dưỡng COD/TN của nguyên liệu đạt 70:1. Bổ sung môi trường đệm bằng hỗn hợp KH_2PO_4 0,07 g/l và K_2HPO_4 0,10 g/l. Điều chỉnh pH 6,8-7,2 bằng hỗn hợp Na_2CO_3 2 M và NaHCO_3 2 M theo tỷ lệ 1:1. Bổ sung bùn hoạt tính từ bể biogas đang hoạt động tốt với tỷ lệ thể tích nguyên liệu: bùn là 9:1. Mỗi thí nghiệm tiến hành lặp lại 3 lần.

Mô hình phân hủy kỵ khí: thí nghiệm được tiến hành trong bình 1 l với dung tích hoạt động 0,7 l. Tạo môi trường kỵ khí bằng khí N_2 và duy trì nhiệt độ ổn định $37 \pm 1^\circ\text{C}$ trong bể điều nhiệt. Duy trì độ kỵ khí của hệ với nồng độ $\text{O}_2 < 0,5\%$. Mỗi thí nghiệm được thực hiện lặp lại 3 lần. Mẫu khí biogas



Hình 1. (A) Sơ đồ nguyên lý; (B) Ảnh minh họa mô hình thí nghiệm phân hủy kỵ khí và thu khí biogas bằng phương pháp cột nước. 1-Lọ chứa mẫu phân hủy yếm khí; 2-Ống dẫn khí bằng cao su; 3-Lọ chứa dung dịch NaOH; 4-Lọ chứa nước; 5-Ống đong để đo thể tích nước.

được lưu giữ trong túi màng thiếc không thấm khí Teslar.

Xác định tổng thể tích khí biogas: tổng lượng khí biogas sinh ra được đo theo phương pháp cột nước (hình 1), là tổng thể tích khí biogas đo được trong thí nghiệm đến khi hệ dừng sinh khí.

Xác định năng suất sinh khí biogas: năng suất sinh khí biogas được tính bằng thể tích khí biogas sinh ra của một đơn vị khối lượng COD của cơ chất phụ phẩm lá dừa ban đầu được xử lý: ml biogas/g COD, ml CH₄/g COD.

Các phương pháp phân tích

COD được xác định theo tiêu chuẩn APHA 5220D (APHA,1995). TN được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam: TCVN 6180:1996. TP được xác định theo tiêu chuẩn Việt Nam: TCVN 6020:2008. VFA được xác định bằng phương pháp điện di. Thành phần của biogas được xác định bằng thiết bị Biogas CM100. pH được đo bằng máy. Mật độ VSV sinh metan (SMT) được chụp bằng kính hiển vi phát huỳnh quang.

Hiệu suất xử lý COD được xác định theo công thức:

$$H(COD), \% = (COD_t - COD_s) / COD_t * 100\%.$$

Trong đó: COD_t và COD_s là giá trị COD tại thời điểm trước và sau quá trình lên men kỵ khí.

Sai số được tính theo phương pháp bình phương tối thiểu.

Kết quả và thảo luận

Xác định thành phần cơ chất lá dừa

Kết quả phân tích thành phần cơ chất lá dừa được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hữu cơ của phụ phẩm lá dừa.

Chỉ tiêu	COD (mg/l)	TN (mg/l)	TP (mg/l)	pH	VFA (g/l)
Dịch vào	44.300	412,5	81,3	5,2	21,4

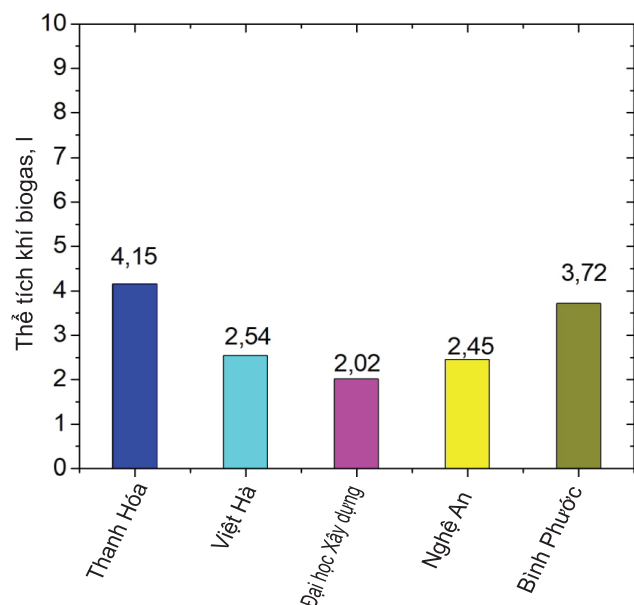
Từ kết quả bảng 1 cho thấy, pH của dịch lá dừa khá thấp (5,2), chưa phù hợp cho sự phát triển của VSV phân hủy kỵ khí sinh CH₄. Do vậy cần bổ sung dung dịch đệm để tăng pH của dịch lên khoảng 6,8-7,5 tạo điều kiện tối ưu cho VSV phát triển.

Từ kết quả phân tích có thể thấy, tỷ lệ COD:TN là 107:1, cao hơn tỷ lệ tối ưu 70:1. Do đó, việc bổ sung nguồn nitơ là cần thiết. Đáng chú ý là tỷ lệ COD:TN của nguồn phụ phẩm lá dừa thấp hơn nhiều so với phụ phẩm vỏ và lõi dừa là 180 [15], cho thấy tiềm năng xử lý lá dừa bằng quá trình phân hủy kỵ khí sinh biogas.

Nghiên cứu lựa chọn nguồn VSV

Chúng tôi đã tiến hành phân hủy kỵ khí sinh CH₄ sử dụng cơ chất dịch lá dừa với các nguồn bùn hoạt tính khác nhau. Khả năng thích nghi với cơ chất dịch lá dừa của các nguồn VSV được đánh giá qua năng suất sinh khí biogas sau 28 ngày, kết quả được chỉ ra trên hình 2.

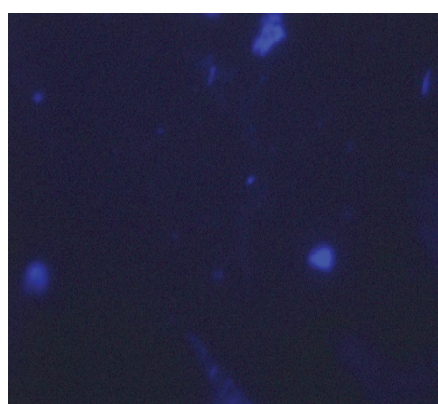
Từ hình 2 có thể thấy, nguồn VSV từ Thanh Hóa cho năng suất sinh khí biogas cao nhất là 4,15 l, sau đó đến nguồn VSV từ Bình Phước đạt 3,72 l, nguồn VSV từ Việt Hà và Nghệ An có hiệu quả gần tương đương nhau, và thấp nhất là VSV từ pilot của Trường Đại học Xây dựng chỉ đạt 2,02 l, với thành phần CH₄ của khí biogas trong khoảng 55-61%. Như vậy, nguồn VSV từ Thanh Hóa thể hiện thích nghi nhất với nguồn cơ chất lá dừa. Kết quả tương tự đối với cơ chất vỏ và lõi dừa [15].



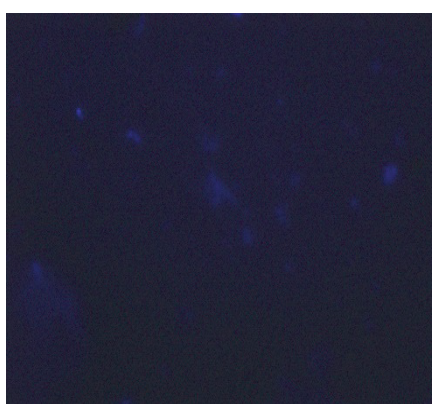
Hình 2. Năng suất sinh khí biogas của lá dứa với các nguồn VSV khác nhau.

Đồng thời, chúng tôi đã tiến hành quan sát mật độ VSVSMT bằng kính hiển vi huỳnh quang (hình 3). Khi chiếu ánh sáng huỳnh quang, VSVSMT có khả năng phát quang màu xanh, mật độ và kích thước vệt sáng tỷ lệ thuận với mật độ VSV [10].

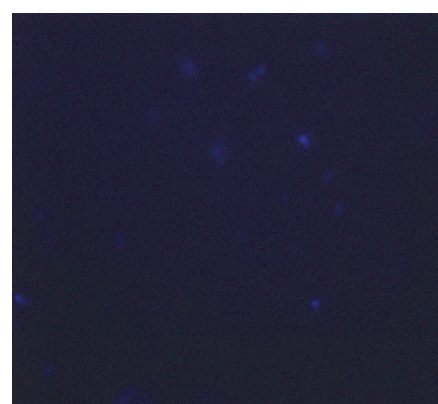
Từ hình 3 có thể thấy, sau 18 ngày phân hủy cơ chất lá dứa, tất cả các mẫu đều chứa VSVSMT thể hiện bởi các vệt sáng màu xanh trên ảnh. Trong đó, mẫu sử dụng bùn hoạt tính từ Thanh Hóa quan sát thấy mật độ VSVSMT nhiều nhất, chứng tỏ chúng thích nghi tốt nhất với nguồn phụ phẩm lá dứa. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với giá trị tổng thể tích khí biogas đo được. Nguồn VSV từ bể biogas của Nhà máy sữa Thanh Hóa sẽ được làm giàu bằng cơ chất lá dứa để sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo.



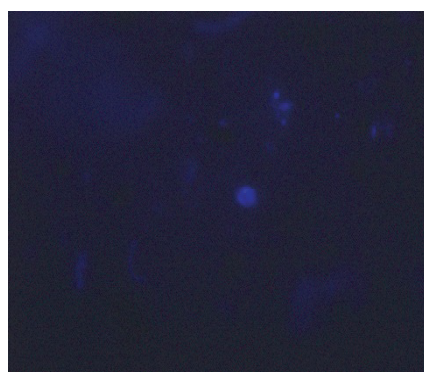
Thanh Hóa



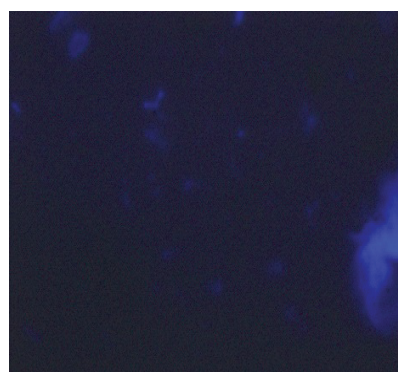
Việt Hà



Đại học Xây dựng



Nghệ An

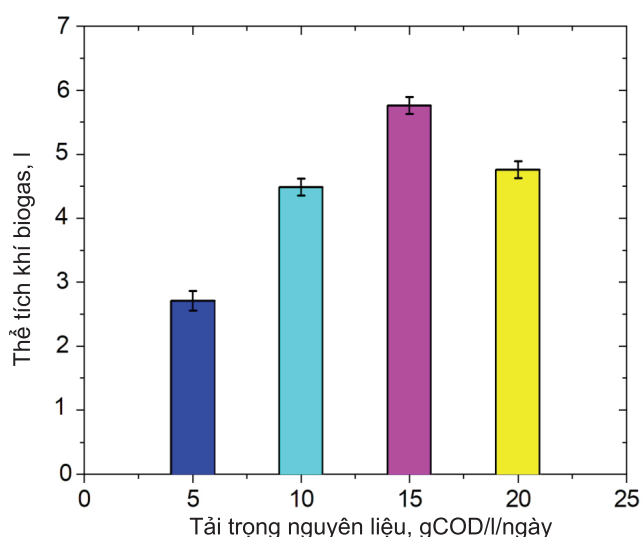


Bình Phước

Hình 3. Mật độ VSVSMT của bùn hoạt tính từ các nguồn khác nhau sau 18 ngày phân hủy kỵ khí.

Nghiên cứu điều kiện thích hợp phân hủy kỵ khí lá dứa sinh biogas hiệu quả

Ảnh hưởng của tải trọng nguyên liệu: chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm phân hủy kỵ khí cơ chất dịch lá dứa với tải trọng hữu cơ thay đổi: 5, 10, 15 và 20 g COD/l/ngày. Kết quả đo thể tích khí biogas được thể hiện trên đồ thị hình 4.



Hình 4. Thể tích khí biogas sinh ra với tải trọng nguyên liệu thay đổi.

Từ đồ thị hình 4 có thể thấy, khi tăng tải trọng cơ chất lá dứa thì tổng thể tích khí biogas sinh ra tăng và đạt giá trị cao nhất tại 15 g COD/l/ngày là 5762 ± 132 ml biogas, tương ứng 680 ± 14 ml biogas/g COD. Tiếp tục tăng tải trọng nguyên liệu thì tổng thể tích khí sinh ra lại giảm, tại 20 g COD/l/ngày chỉ đạt 4763 ± 134 ml biogas, tương ứng 580 ± 14 ml biogas/g COD, với thành phần CH_4 của biogas trong khoảng 58-61%. Điều này có thể lý giải do khi tải trọng nguyên liệu quá lớn, hàm lượng các axit dễ bay hơi cao gây ức chế sự hoạt động của VSV [5, 7]. Ngoài ra, axit propionic khi tích tụ ở nồng độ cao lại là một độc tố của VSV sinh CH_4 : với nồng độ $>0,1$ g/l gây ức chế cho hệ lên men kỵ khí và tại nồng độ >1 g/l sẽ làm hệ thống dừng hoạt động [5, 10]. Điều này cho thấy, quá trình phân hủy kỵ khí chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố, đặc biệt là pH, độ kỵ khí, nhiệt độ cũng như thành phần nguyên liệu, do vậy việc tiến hành lặp lại nhiều thí nghiệm là vô cùng cần thiết. Trong nghiên cứu này, mỗi thí nghiệm đã tiến hành lặp lại 3 lần. Sự tăng nhẹ năng suất sinh khí biogas trong trường hợp này có thể do càng về sau thì khả năng kiểm soát và duy trì ổn định các yếu tố này càng tốt hơn. Đồng thời, theo dữ liệu phân tích hiệu suất xử lý COD của các mẫu (bảng 2) có thể thấy, theo chiều tăng tải trọng nguyên liệu nạp thì hiệu quả hoạt động của hệ phân hủy kỵ khí càng giảm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với công bố của Sajeena và cộng sự [12].

Bảng 2. Sự thay đổi pH, tỷ lệ khí CH_4 và hiệu quả xử lý COD của các mẫu với tải trọng nguyên liệu thay đổi.

Tải trọng (g COD/l)	5	10	15	20
ΔpH	0,11	0,32	0,30	0,40
CH_4 (%)	$64,1 \pm 3,5$	$65,2 \pm 2,9$	$64,0 \pm 3,1$	$61,3 \pm 3,5$
H_{COD} (%)	$81,0 \pm 5,2$	$73,5 \pm 4,5$	$69,5 \pm 4,7$	$59,7 \pm 4,5$

Có thể thấy, hiệu suất phân hủy COD của quá trình càng cao khi tải trọng nguyên liệu nạp giảm, đạt giá trị cao nhất là 81% khi hệ chạy với tải trọng hữu cơ là 5 g COD/l/ngày và thấp nhất là 59,7% với 20 g COD/l/ngày. Với 2 loại tải trọng còn lại, hiệu suất tương đối ổn định, trên 73% với tải trọng 10 g COD/l/ngày và trên 69% với tải trọng 15 g COD/l/ngày. Hiện tượng này là do hệ bị quá tải vì nguyên liệu đầu vào cao làm pH môi trường giảm, khiến hệ vi sinh hoạt động yếu đi hoặc ngừng hoạt động, dẫn đến năng suất sinh khí thấp.

Như vậy, từ hình 4 và bảng 2 có thể thấy, với tải trọng nguyên liệu nạp là 15 g COD/l/ngày thì năng suất sinh khí biogas cao hơn đáng kể so với 10 g COD/l/ngày nhưng tỷ lệ khí CH_4 và hiệu quả xử lý COD lại thấp hơn. Hệ xử lý yếm khí sinh CH_4 hoạt động với tải trọng nguyên liệu càng lớn thì thể tích bể chứa càng giảm, sẽ tiết kiệm chi phí đầu tư và vận hành [9, 16, 17]. Do vậy, xét về hiệu quả kinh tế thì với tải trọng nguyên liệu 15 g COD/l/ngày là tốt nhất.

Ảnh hưởng của tải trọng hữu cơ đến khả năng tích lũy TN, TP: nghiên cứu đã tiến hành phân tích khả năng tích lũy TN, TP của hệ thống lên men yếm khí sinh biogas từ cơ chất lá dứa với các giá trị tải trọng hữu cơ khác nhau: 5; 10; 15 và 20 g COD/l/ngày. Kết quả phân tích hàm lượng tổng TN và tổng TP của các mẫu được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Các thông số quá trình phân hủy sinh biogas với tải trọng hữu cơ khác nhau.

Tải trọng (g COD/l/ngày)		pH	TN (mg/l)	TP (mg/l)
5	Trước	7,5	365	75
	Sau	7,3	472	111
10	Trước	7,2	736	165
	Sau	7,1	826	181
15	Trước	7,5	1115	231
	Sau	7,0	1210	271
20	Trước	7,5	1510	335
	Sau	6,8	1655	381

Từ kết quả ban đầu được thể hiện ở bảng 3 có thể thấy, với tải trọng hữu cơ càng tăng thì hàm lượng TN, TP càng cao. Đồng thời, hàm lượng TN và TP trong tất cả các mẫu đều tăng lên sau quá trình xử lý, điều này có thể là do trong quá trình yếm khí thường kèm theo giải phóng PO_4^{3-} và NH_4^+ [8, 10]. Như đã biết, NH_4^+ là thành phần dinh dưỡng rất quan trọng trong quá trình phân hủy kỵ khí nhưng khi cao quá sẽ lại ức chế sự hoạt động của VSV, đặc biệt là VSVSMT, nồng độ NH_4^+ dưới 1500 mg/l sẽ là tiêu chí kiểm soát hệ thống lên men biogas. Kết quả này đã lý giải thêm cho sự giảm hiệu quả chuyển hóa COD của hệ phân hủy kỵ khí khi tăng tải trọng hữu cơ.

Kết luận

Các kết quả thực nghiệm đã cho thấy rằng, phân hủy yếm khí là một phương pháp hiệu quả để xử lý nguồn chất thải lá dứa sau thu hoạch đang bị bỏ ngoài môi trường, không chỉ tiết kiệm được một lượng tài nguyên thứ cấp mà còn tạo ra nguồn năng lượng sạch và có giá trị là khí CH_4 . Từ các kết quả của nghiên cứu, rút ra được kết luận sau: nguồn VSV từ bể biogas của Nhà máy sữa Thanh Hóa thích nghi tốt nhất với nguồn cơ chất lá dứa; quá trình phân hủy yếm khí lá dứa đạt hiệu quả tốt nhất với các điều kiện: tỷ lệ COD/TN là 70; tải trọng nguyên liệu nạp là 15 g COD/l/ngày đạt năng suất sinh khí 680 ± 14 ml biogas/g COD (58-61% CH_4), tương ứng $410 \pm 7,5$ ml CH_4 /g COD, hiệu quả xử lý COD đạt $69,5 \pm 4,7\%$.

LỜI CẢM ƠN

Công trình được hỗ trợ kinh phí từ đề tài đặt hàng của tỉnh Ninh Bình, mã số: 16/HĐ-KHCN. Tác giả trân trọng cảm ơn!

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] I.M. Fareez, N.A. Ibrahim, W.M.H.W. Yaacob, N.A.M. Razali, A.H. Jasni, F.A. Aziz (2018), "Characteristics of cellulose extracted from Josapine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching", *Cellulose*, **25**(8), pp.4407-4421.

[2] C. Gopinathan, S. Prajapati, H. Rohira (2015), "Supplementing pineapple pulp waste with urea and metal ions enhances biogas production", *Journal of Environment Science Toxic Food Technology*, **9**(10), pp.53-57.

[3] C. Khamdan, H. Pratikno (2015), "Pineapple waste valorization through biogas production: effect of substrate concentration and microwave pretreatment", *International Journal of Energy Power Engineering*, **2**(11), pp.702-707.

[4] C. Suphang, S. Nusara, C. Warawut (2012), "Bioconversion of pineapple solid waste under anaerobic condition through biogas production", *KKU Res. Journal*, **17**(5), pp.734-742.

[5] C. Li, C. Moertelmaier, J. Winter, C. Gallert (2015), "Microbial community shifts during biogas production from biowaste and/or propionate", *Bioengineering*, **2**, pp.35-53.

[6] J.L. Waish, C. Charles, P.E. Michael, S. Smith, S.R. Harper, W.A. Wilkins (1998), *Handbook on biogas utilization*.

[7] H. Ingrid, W. Franke, W. Andreas, E. Christian, I. Heribert (2014), "Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities", *Waste Management*, **34**, pp.2080-2089.

[8] P. Dobre, F. Nicolae, F. Matei (2014), "Main factors affecting biogas production-an overview", *Romanian Biotechnology Letter*, **19**(3), pp.9283-9296.

[9] P. Namsreea, W. Suvajittanontb, C. Puttanlek, D. Uttapad, V. Rungsardthong (2012), "Anaerobic digestion of pineapple pulp and peel in a plug-flow reactor", *J. Environ. Manage.*, **110**, pp.40-47.

[10] Manh Hung Thai (2011), *Research to optimize the process of mixing sludge and organic waste by anaerobic at high temperature to recover energy*, Master thesis, Hanoi University of Science and Technology.

[11] A. Das, M. Chanchal (2016), "Biogas production from co-digestion of substrates", *A Reviewable International Research Journal of Environment Sciences*, pp.49-57.

[12] B.B. Sajeena, P.P. Jose, D.G. Madhu (2013), "Effect of total solid concentration on anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste", *International Journal of Science Research Public*, **3**(8), pp.402-406.

[13] M.I. Tanimu, T.I.M. Ghazi, R.M. Harun, A. Idris (2014), "Effect of carbon to nitrogen ratio of food waste on biogas methane production in a batch mesophilic anaerobic digester", *Inter. J. Innova. Manage. Techno.*, **5**(2), pp.116-119.

[14] M.T.T. Phan, H.L. Trinh, T.M.T. Bui, H.T. Pham, T.M. Ngo (2017), "Potential biogas production from pineapple peel and pulp waste", *Vietnam Journal of Chemistry*, **55**(5E1,2), pp.256-261.

[15] M.T.T. Phan, H.L. Trinh, H.T. Luu (2018), "Study on operation conditions for biogas production from pineapple peel and pulp waste", *Vietnam J. Chem.*, **56**(6E1), pp.212-216.

[16] M. Tanticharoen, S. Bhumiratana, S. Tientanacom and L. Pengsobha (1995), "The study of basic requirement for biogas production from solid pineapple waste", *Renewable Energy Sources*, **15**, pp.31-40.

[17] B. Velmurugan, R. Alwar Ramanujam (2011), "Anaerobic digestion of vegetable wastes for biogas production in a fed-batch reactor", *Int. J. Emerg. Sci.*, **1**(3), pp.478-486.

Phân tích phương pháp thiết kế hỗn hợp bê tông nhựa theo Superpave và một số kết quả nghiên cứu thực nghiệm

Lưu Ngọc Lâm^{1*}, Nguyễn Quang Phúc²

¹*Viện Khoa học và Công nghệ Giao thông Vận tải*

²*Trường Đại học Giao thông Vận tải*

Ngày nhận bài 3/9/2019; ngày chuyển phản biện 6/9/2019; ngày nhận phản biện 7/10/2019; ngày chấp nhận đăng 18/10/2019

Tóm tắt:

Superpave là một trong những sản phẩm nổi bật của chương trình nghiên cứu chiến lược đường ô tô (SHRP) trên thế giới được nhiều quốc gia áp dụng. Phương pháp thiết kế bê tông nhựa theo Superpave đã giải quyết vấn đề liên quan đến lựa chọn vật liệu (nhựa đường PG, cát, đá, bột khoáng) phục vụ cho thiết kế hỗn hợp bê tông nhựa phù hợp với đặc tính dòng xe (lưu lượng xe, tốc độ xe lưu thông), nhằm giảm thiểu các hư hỏng mặt đường như nứt môi, nứt do nhiệt độ thấp, biến dạng vĩnh cửu (hằn lún vệt bánh xe - HLVBX) trong quá trình khai thác. Bài báo phân tích phương pháp thiết kế hỗn hợp bê tông nhựa theo Superpave và một số kết quả nghiên cứu thực nghiệm trong phòng tại Việt Nam.

Từ khóa: bê tông nhựa, Marshall, nhựa đường PG, Superpave, thiết kế hỗn hợp.

Chỉ số phân loại: 2.1

Analysis of Superpave mix design for asphalt mixture and some experimental research results

Ngoc Lam Luu^{1*}, Quang Phuc Nguyen²

¹*Institute of Transport Science and Technology*

²*University of Transport Science and Communications*

Received 3 September 2019; accepted 18 October 2019

Abstract:

Superpave is one of the outstanding products of the Strategic Highway Research Program (SHRP) in the world. The Superpave mix design procedure involves selecting PG bitumen and aggregating materials to design the asphalt mixture, meeting the requirements on the basis of traffic speed and traffic level, to prevent pavement damage such as fatigue cracking, thermal cracking, permanent deformation (rutting) during operation. This paper analyses the Superpave mix design for asphalt mixture and presents some experimental research results in laboratory in Vietnam.

Keywords: asphalt concrete, Marshall, mix design, PG asphalt binder, Superpave.

Classification number: 2.1

Đặt vấn đề

Mặt đường mềm (điển hình là mặt đường bê tông nhựa) được áp dụng rộng rãi trên thế giới hiện nay. Chất lượng bê tông nhựa (BTN) phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trong đó phải kể đến thiết kế hỗn hợp BTN. Trên thế giới hiện có nhiều phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN, trong đó có 2 phương pháp đang được áp dụng phổ biến là: phương pháp thiết kế Marshall [1] và phương pháp thiết kế Superpave [2].

Trước khi phương pháp Superpave ra đời, phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN theo Marshall được áp dụng rộng rãi ở Hoa Kỳ và nhiều nước trên thế giới. Hiện nay ở Việt Nam, Marshall vẫn là phương pháp chính được sử dụng để thiết kế hỗn hợp BTN. Mặc dù đã làm đúng theo quy trình thiết kế nhưng kết quả thiết kế ở nhiều dự án vẫn tỏ ra không thích hợp. Mặt đường BTN vẫn bị hư hỏng trong thời hạn tính toán mà nguyên nhân là do khi thí nghiệm xác định thành phần hỗn hợp, cấp phối cốt liệu chưa thể hiện hết các tác động của xe cộ và thời tiết, khí hậu. Điều này chứng tỏ phương pháp Marshall còn nhiều điều chưa hợp lý. Tồn tại chủ yếu của phương pháp Marshall là: việc đầm nén mẫu được đánh giá là chưa mô phỏng hết được quá trình lu lèn thực tế ngoài hiện trường; chưa xem xét để khắc phục các hư hỏng chủ yếu của BTN như: biến dạng vĩnh cửu (hằn lún), nứt do môi và nứt ở nhiệt độ thấp.

Superpave là một trong những sản phẩm nổi bật của chương trình nghiên cứu chiến lược đường ô tô (SHRP). Phương pháp thiết kế BTN theo Superpave đã giải quyết

*Tác giả liên hệ: luungoclam.itst@gmail.com

vấn đề liên quan đến lựa chọn vật liệu (nhựa đường PG, cát, đá, bột khoáng) phục vụ cho thiết kế hỗn hợp BTN phù hợp với đặc tính dòng xe (lưu lượng xe, tốc độ xe lưu thông), nhằm giảm thiểu các hư hỏng mặt đường như nứt môi, nứt do nhiệt độ thấp, biến dạng vĩnh cửu (HLVBX) trong quá trình khai thác. Phương pháp thiết kế Superpave hiện đang được áp dụng phổ biến tại Hoa Kỳ, Canada và nhiều quốc gia phát triển khác.

Bài báo này phân tích phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave và một số kết quả nghiên cứu thực nghiệm trong phòng tại Việt Nam.

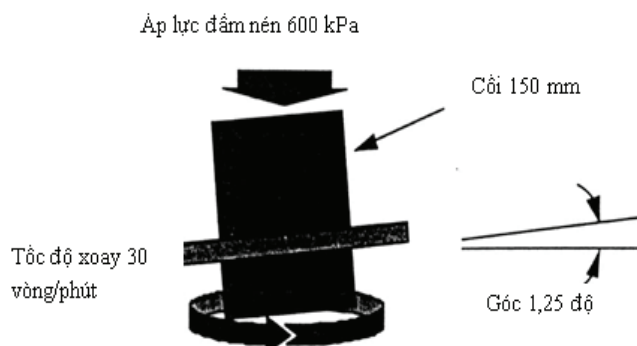
Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu lý thuyết về phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave

Nghiên cứu được thực hiện qua việc nghiên cứu các tài liệu liên quan đến phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave của Hoa Kỳ [2, 3] và theo Marshall của Hoa Kỳ, Việt Nam [1], từ đó phân tích, đánh giá những đặc trưng cơ bản của phương pháp thiết kế BTN theo Superpave.

Thông qua việc nghiên cứu các tài liệu [1-3], nhóm nghiên cứu nhận thấy phương pháp Superpave kế thừa và phát triển một số nội dung của phương pháp thiết kế Marshall (gồm: các chỉ tiêu kỹ thuật với cốt liệu; cấp phối hỗn hợp cốt liệu; các chỉ tiêu về đặc tính thể tích như độ rỗng dư, độ rỗng cốt liệu, độ rỗng lấp đầy nhựa), tuy nhiên so với phương pháp Marshall, phương pháp Superpave có đặc thù (ưu điểm) nổi bật sau:

Quy định về đầm mẫu BTN bằng đầm xoay: thiết bị đầm xoay (SGC) là sản phẩm của SHRP nhằm mô phỏng được quá trình đầm nén BTN như ngoài hiện trường và các điều kiện ảnh hưởng của tải trọng xe chạy. Do bộ phận gia tải tiếp xúc với mẫu, mẫu vừa bị tác dụng của lực thẳng đứng, vừa bị tác động của mô men xoắn nên bị nén chặt lại. Cách đầm này mô phỏng như cách lu lèn BTN tại hiện trường. Minh họa cách đầm xoay mẫu BTN theo Superpave thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Minh họa cách đầm mẫu BTN bằng đầm xoay.

Quy định về độ chặt lớn nhất cho phép (tỷ trọng khối yêu cầu) ứng với các số vòng đầm mẫu (công đầm nén) quy định: khác với phương pháp Marshall chỉ quy định đầm nén mẫu với chày đầm lớn nhất (ví dụ 75 chày x 2) và xác định độ chặt (tỷ trọng khối) của mẫu, Superpave quy định phải đầm nén mẫu với 3 mức vòng đầm xoay gọi là: số vòng xoay ban đầu (N_{ini}); thiết kế (N_{des}); lớn nhất (N_{max}) và độ chặt tương ứng của các mức đầm đó phải thỏa mãn yêu cầu quy định. Việc quy định này có ưu điểm là đã xem xét đến đặc tính góc cạnh của cốt liệu cũng như của cấp phối cốt liệu trong hỗn hợp BTN.

Quy định về lựa chọn nhựa đường PG phù hợp với nhiệt độ môi trường và đặc tính dòng xe: đây là điểm khác biệt giữa thiết kế Superpave so với thiết kế Marshall. Với các vùng có nhiệt độ môi trường (thể hiện qua nhiệt độ mặt đường trung bình cao nhất của 7 ngày và nhiệt độ mặt đường thấp nhất của 1 ngày trong chuỗi số liệu quan trắc nhiệt độ ít nhất trong 20 năm) khác nhau thì mức nhựa đường PG lựa chọn sẽ khác nhau.

Sử dụng nhựa đường PG theo quy định tại AASHTO M 320 [4]. Tiêu chuẩn phân cấp nhựa đường PG không phân loại riêng cho nhựa đường thường, nhựa đường cải thiện polime mà quy định chung là việc sử dụng nhựa đường thường hay nhựa đường polime tùy thuộc vào mức nhựa đường PG. Ví dụ, công bố của Hoa Kỳ về các loại nhựa đường phù hợp với mức nhựa PG được thể hiện ở hình 2.

Nhiệt độ thấp, °C	Nhiệt độ cao, °C				
	52	58	64	70	76
-16	52-16	58-16	64-16	70-16	76-16
-22	52-22	58-22	64-22	70-22	76-22
-28	52-28	58-28	64-28	70-28	76-28
-34	52-34	58-34	64-34	70-34	76-34
-40	52-40	58-40	64-40	70-40	76-40

= Dầu thô thông thường
 = Dầu thô chất lượng cao
 = Nhựa đường polime

Hình 2. Các loại nhựa đường phù hợp với phân cấp nhựa đường PG.

Thông qua các phép thử quy định tại [4], Superpave đã xem xét tính chất của nhựa đường ảnh hưởng tới khả năng làm việc của lớp kết cấu mặt đường BTN dưới sự tác động của nhiệt và tải trọng (nứt môi, nứt do nhiệt độ thấp, HLVBX). Ngoài ra Superpave còn quy định việc điều chỉnh

mác nhựa đường PG theo đặc tính dòng xe (theo cấp lưu lượng xe ESAL và tốc độ dòng xe lưu thông) [2].

Quy định về tỷ lệ D/B: Superpave khuyến nghị tỷ số giữa lượng lọt sàng 0,075 mm và hàm lượng nhựa (D/B) cho hỗn hợp cốt liệu mịn là từ 0,6-1,2 và cho hỗn hợp cốt liệu thô là từ 0,8-1,6 khi thiết kế hỗn hợp BTN [2, 3]. Tỷ lệ D/B hợp lý là cơ sở để tạo nên hỗn hợp vữa nhựa phù hợp, tạo điều kiện để hỗn hợp BTN vừa có khả năng kháng môi, kháng HLBVX. Nếu ít hạt mịn sẽ dẫn tới thừa nhựa và BTN có xu thế bị HLBVX, còn ngược lại dẫn đến dễ bị môi.

Quy định về cường độ chịu kéo gián tiếp TSR: dưới tác động của nước, mẫu BTN bão hòa nước sẽ suy giảm cường độ, nếu hệ số cường độ chịu kéo gián tiếp - TSR (tỷ số cường độ giữa mẫu ướt và mẫu khô) nhỏ hơn quy định (thường là 0.8) thì mẫu BTN thiết kế có khả năng nhạy ẩm lớn, cần phải xem xét cải thiện, hoặc bổ sung phụ gia tăng dính bám, hoặc phải thay nguồn cốt liệu [2, 3].

Quy định về thiết kế hỗn hợp BTN theo đặc tính cơ học (cường độ): việc phân tích các chỉ tiêu cơ học liên quan đến hiệu suất khai thác của hỗn hợp BTN (khả năng chống nứt môi, nứt do nhiệt độ thấp, biến dạng vĩnh cửu HLBVX) luôn được quan tâm khi thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave. Các chỉ tiêu cơ học phải đảm bảo để thí nghiệm, phản ánh được đặc trưng khai thác của BTN. Báo cáo của NCHRP 492 [5] đã tổng kết những chỉ tiêu cơ học cần đánh giá liên quan đến chất lượng khai thác của mặt đường BTN. Hiện nay đa số các bang ở Mỹ và Canada đều thiết kế hỗn hợp BTN theo đặc tính thể tích, sau đó đánh giá độ nhạy ẩm và đánh giá khả năng chống HLBVX, chống nứt [5].

Nhóm chống HLBVX ở nhiệt độ cao chủ yếu có 2 loại thí nghiệm là Hamburg Wheel Tracking và APA. Thí nghiệm Hamburg Wheel Tracking được sử dụng rộng rãi hơn ở Mỹ, Canada và nhiều nước trên thế giới, Việt Nam cũng đã quy định trong tiêu chuẩn thiết kế hỗn hợp BTN. Nhóm thí nghiệm chống nứt phổ biến sử dụng là: thí nghiệm uốn dầm 4 điểm; thí nghiệm Overlay test (OT); thí nghiệm uốn dầm bán nguyệt (SCB); thí nghiệm IDEAL Cracking Test và thí nghiệm kéo nén (DCT).

Nghiên cứu thực nghiệm thiết kế BTN theo Superpave

Mục đích của việc triển khai nghiên cứu thực nghiệm này nhằm đánh giá tính phù hợp của vật liệu (đá dăm, cát, bột khoáng, nhựa đường); của hỗn hợp BTN khi áp dụng phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave, có so

với phương pháp Marshall để đưa ra các khuyến nghị liên quan.

Kế hoạch thực nghiệm: nhóm nghiên cứu đã tiến hành phân tích, lựa chọn các thông số đầu vào: cấp phối, loại nhựa đường, loại vật liệu thử nghiệm và thiết kế quy hoạch thực nghiệm để xác định số mẫu/thí nghiệm phù hợp, đảm bảo kết quả có độ chụm, độ tin cậy cao. Về cấp phối: lựa chọn 2 kích cỡ danh định lớn nhất (19 và 12,5 mm). Về nhựa đường PG phù hợp với lưu lượng xe lựa chọn: lựa chọn các mức nhựa PG64, PG76, PG82 theo tiêu chuẩn phân loại nhựa đường PG. Về loại vật liệu thử nghiệm: lựa chọn 3 nguồn gốc cốt liệu khác nhau (cốt liệu đá vôi, đá bazan khu vực phía Bắc và đá andesit dính bám kém khu vực Nam Trung Bộ). Về mức lưu lượng xe thiết kế: lựa chọn 2 mức lưu lượng xe thiết kế là mức lưu lượng nhẹ (0,3-3) triệu ESAL và mức lưu lượng nặng >30 triệu ESAL.

Phương pháp thực nghiệm: việc triển khai thực nghiệm thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave được tiến hành theo các bước quy định tại [2, 3]. Việc thiết kế hỗn hợp BTN theo Marshall được tiến hành theo các bước quy định tại [1].

Kết quả và bàn luận

Kết quả thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm trong phòng thiết kế hỗn hợp BTN12,5 và BTN19 theo Superpave được đưa ra trong bảng 1, 2, 3.

Bảng 1. Thành phần hạt của cấp phối thí nghiệm.

Cỡ sàng (mm)	Phần trăm lọt sàng BTN12,5 (%)					Phần trăm lọt sàng BTN19 (%)				
	Cấp phối vừa	Cấp phối thô	Cấp phối mịn	Yêu cầu kỹ thuật		Cấp phối vừa	Cấp phối thô	Cấp phối mịn	Yêu cầu kỹ thuật	
25,0						100	100	100	100	100
19,0	100	100	100	100	100	95	92	97	90	100
12,5	95	92	97	90	100	84	78	89		90
9,5	85	80	89		90	72	63	80		
4,75	60	50	68			47	40	55		
2,36	39	30	48	28	58	30	25	35	23	49
1,18	24	21	28			20	17	24		
0,6	17	15	19			14	12	17		
0,3	12	10	14			10	8	12		
0,15	8	7	10			7	6	9		
0,075	6	5	7	2	10	6	5	7	2	8

Bảng 2. Tổng hợp kết quả thiết kế hỗn hợp BTN12,5 theo Superpave.

TT	Các chỉ tiêu thiết kế hỗn hợp BTN Superpave	Loại BTN12,5									Yêu cầu kỹ thuật
		PG64 (cấp phối vừa)			PG76 (cấp phối thô)			PG82 (cấp phối thô)			
		Đá vôi	Bazan	Andesite	Đá vôi	Bazan	Andesite	Đá vôi	Bazan	Andesite	
1	Hàm lượng nhựa, %	5,10	5,15	5,20	5,10	5,15	5,10	5,10	5,15	5,20	
2	Độ rỗng dư, %	3,98	3,95	4,04	4,06	4,03	4	3,99	4,05	4,04	4
3	Độ rỗng cốt liệu, %	15,1	14,65	15,72	15	14,22	15,4	14,86	14,25	15,44	≥14
4	Độ rỗng lấp đầy nhựa, %	73,9	73,15	74,33	72,91	71,3	74,02	73,18	71,18	73,84	65-75
5	Tỷ số D/B	1,07	1,13	1,01	1,09	1,19	1,04	1,10	1,19	1,04	0,6-1,2
6	Độ chặt ứng với số vòng xoay ban đầu, %	85,21	85,3	85,79	85,09	84,9	85,89	84,85	84,9	86	≤89
7	Độ chặt ứng với số vòng xoay lớn nhất, %	97,41	97,5	96,93	97,28	97,19	97,33	97,12	96,98	97,08	≤98
8	Cường độ ép chèn khô, kPa	866	920	780	1120	1240	1070	1228	1280	1114	690-1380
9	Hệ số cường độ ép chèn	0,90	0,88	0,84	0,94	0,93	0,88	0,96	0,97	0,90	≥0,8
10	Độ sâu HLBX sau 15000 lần với PG64, 40000 lần với PG76, PG82, mm	2,25	2,45	2,72	3,59	3,16	1,83	1,76	1,46	1,71	≤12,5
11	Số chu kỳ phá hoại môi, tần số 10Hz, 300μe	550460	600520	247350	650760	812530	450230	1010250	1396520	511980	

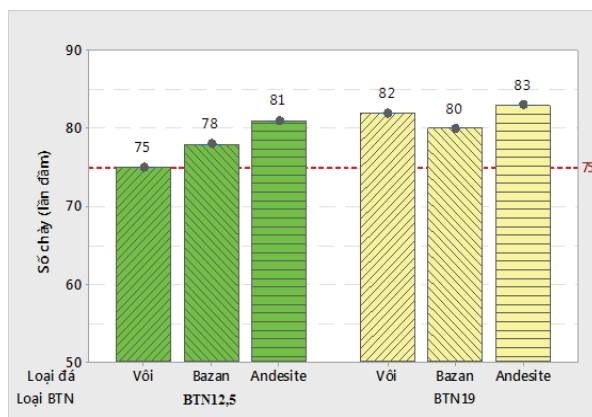
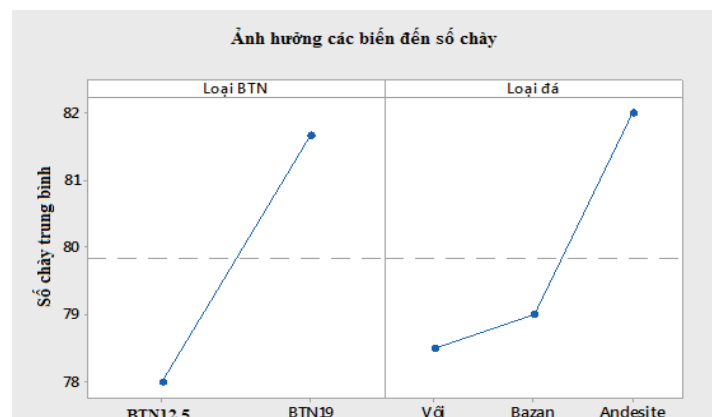
Bảng 3. Tổng hợp kết quả thiết kế hỗn hợp BTN19 theo Superpave

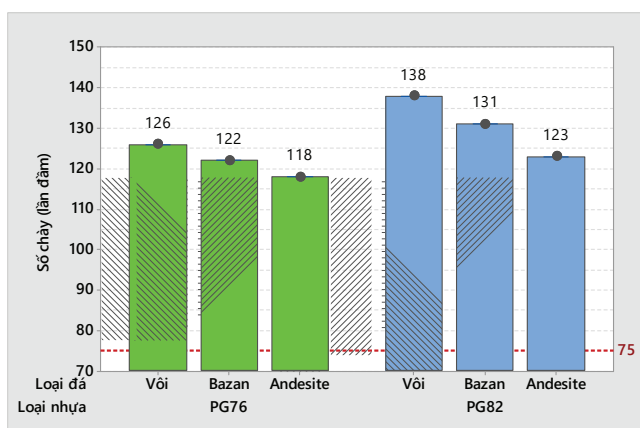
TT	Các chỉ tiêu thiết kế hỗn hợp BTN Superpave	BTN19-PG64 (cấp phối vừa)			Yêu cầu kỹ thuật
		Đá vôi	Bazan	Andesite	
1	Hàm lượng nhựa, %	4,90	4,95	4,80	
2	Độ rỗng dư, %	4,02	4,04	3,98	4
3	Độ rỗng cốt liệu, %	14,31	14,2	14,77	≥14
4	Độ rỗng lấp đầy nhựa, %	71,88	71,18	73,08	65-75
5	Tỷ số D/B	1,17	1,20	1,10	0,6-1,2
6	Độ chặt ứng với số vòng xoay ban đầu, %	85,53	85,52	86,02	≤89
7	Độ chặt ứng với số vòng xoay lớn nhất, %	96,81	97,38	97,14	≤98
8	Cường độ ép chèn khô, kPa	952	1010	770	690-1380
9	Hệ số cường độ ép chèn	0,87	0,85	0,83	≥0,8
10	Độ sâu HLBX sau 15000 lần, mm	3,24	3,97	3,15	≤12,5
11	Số chu kỳ phá hoại môi, tần số 10Hz, 300μs	451027	474830	157990	

Nhóm nghiên cứu nhận thấy: hỗn hợp BTN19 và BTN12,5 (với 3 mức nhựa đường PG là PG64, PG76, PG82 và 3 nguồn cốt liệu khác nhau là đá vôi, đá bazan khu vực phía Bắc, đá andesit đỉnh tám kém khu vực Nam Trung Bộ của Việt Nam) có các chỉ tiêu cơ lý thỏa mãn theo quy định của Superpave [2].

Kết quả phân tích BTN theo Superpave so với BTN theo Marshall

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu thực nghiệm thiết kế BTN theo Superpave và theo Marshall đối chứng, nhóm nghiên cứu tiến hành phân tích thống kê với phần mềm Minitab 18, sử dụng phân tích phương sai ANOVA để phân tích, đánh giá các kết quả thí nghiệm. Kết quả phân tích thống kê công đầm nén với mức lưu lượng nhẹ (0,3-3 triệu ESAL) được đưa ra ở hình 3A và hình 3B. Kết quả phân tích thống kê

**Hình 3A. Công đầm nén các loại BTN (mức lưu lượng nhẹ).****Hình 3B. Ảnh hưởng các biến đến công đầm nén (mức lưu lượng nhẹ).**



Hình 4A. Công đầm nén BTN12,5 (mức lưu lượng nặng).

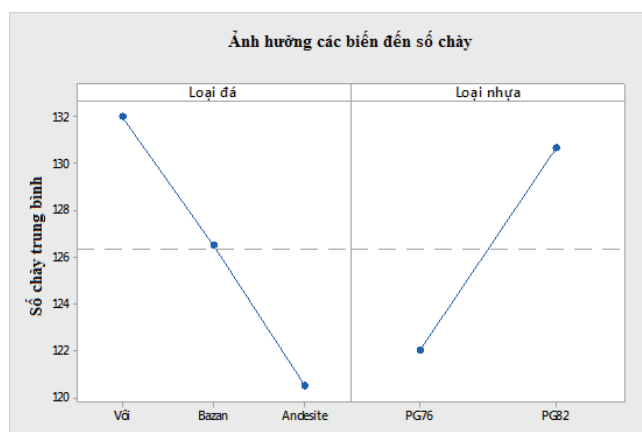
công đầm nén với mức lưu lượng nặng (>30 triệu ESAL) được đưa ra ở hình 4A và hình 4B.

Trên cơ sở phân tích thống kê công đầm nén, nhóm nghiên cứu đưa ra một số đánh giá như sau: công đầm nén Marshall (số chày đầm) để hỗn hợp BTN đạt độ rỗng dư thiết kế 4% như thiết kế Superpave của tất cả các loại đá với các loại nhựa đều lớn hơn so với công đầm nén 75 chày quy định theo Marshall. Loại BTN ảnh hưởng đến công đầm nén, BTN19 thô hơn nên đòi hỏi số chày đầm phải nhiều hơn BTN12,5. Loại nhựa có ảnh hưởng đến công đầm nén, nhựa PG82 có độ quán tính cao hơn nhựa PG76 nên công đầm nén cũng đòi hỏi cao hơn. Loại đá cũng có ảnh hưởng đến công đầm nén theo thứ tự giảm dần công đầm nén đối với các loại đá: vôi, Bazan, Andesite.

Kết luận và kiến nghị

Thiết kế hỗn hợp BTN theo Superpave có nhiều nội dung được kế thừa từ thiết kế Marshall (các chỉ tiêu kỹ thuật với cốt liệu; cấp phối hỗn hợp cốt liệu; các chỉ tiêu về đặc tính thể tích như độ rỗng dư, độ rỗng cốt liệu, độ rỗng lấp đầy nhựa). Tuy nhiên có những điểm đặc trưng tỏ ra có ưu điểm hơn so với thiết kế Marshall, thể hiện ở các nội dung: sử dụng nhựa đường PG phù hợp với nhiệt độ môi trường của vùng dự án và hiệu chỉnh mức nhựa PG theo đặc tính dòng xe; sử dụng đầm xoay tạo mẫu BTN; quy định độ chặt yêu cầu ứng với các vòng xoay Nini, Ndes, Nmax; tỷ số D/B; hệ số cường độ ép chày TSR; các chỉ tiêu cơ học liên quan đến hiệu suất khai thác của hỗn hợp BTN (như khả năng chống nứt môi, nứt do nhiệt độ thấp, HLBX).

Thông qua kết quả nghiên cứu thực nghiệm trong phòng,



Hình 4B. Ảnh hưởng các biến đến công đầm nén (mức lưu lượng nặng).

nhóm nghiên cứu đã nắm vững được công nghệ thiết kế BTN theo phương pháp Superpave (yêu cầu vật liệu, cấp phối, phương pháp thiết kế hỗn hợp, các chỉ tiêu đánh giá chất lượng BTN...) và nhận thấy: công đầm nén của phương pháp Marshall cố định 75 chày/mặt là không đủ để BTN đảm bảo độ chặt, chịu tác dụng của lưu lượng xe. Công đầm nén của phương pháp Superpave cao hơn phương pháp Marshall. Phương pháp Superpave đã xét đến ảnh hưởng của lưu lượng xe chạy đến công đầm nén, nhằm đảm bảo cho hỗn hợp BTN có đủ khả năng chịu lực, chống lại biến dạng không hồi phục.

Với những kết quả đã đạt được, chúng tôi kiến nghị Việt Nam cần sớm chuyển đổi việc áp dụng phương pháp thiết kế hỗn hợp BTN từ thiết kế theo Marshall sang thiết kế theo Superpave và cần tuân theo nguyên tắc thiết kế cân bằng BMD (Balanced Mix Design) giữa các đặc trưng thể tích - độ nhạy âm, khả năng chống HLBX và khả năng chống nứt... góp phần phát triển cơ sở hạ tầng, đáp ứng yêu cầu hội nhập.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] TCVN 8820:2011, *Hỗn hợp bê tông nhựa nóng - Thiết kế theo phương pháp Marshall*.
- [2] AASHTO M 323-2015, *Superpave Volumetric Mix Design*.
- [3] AASHTO R 35-2015, *Practice for Superpave Volumetric Mix Design for Asphalt Mixture*.
- [4] AASHTO M 320-2015, *Performance Grade Asphalt Binder*.
- [5] NCHRP Report 492 (2016), *Performance Specifications for Asphalt Mixtures*, Transportation Research Board, Washington, D.C.

Nghiên cứu phát triển hệ thống ly hợp lưu chất điện - từ biến dùng điều khiển tốc độ tải được truyền động bằng động cơ điện

Nguyễn Quốc Hưng¹, Lê Đại Hiệp¹, Nguyễn Minh Huy², Nguyễn Thời Trung^{3*}

¹Khoa Cơ khí, Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh

²Khoa Kỹ thuật, Trường Đại học Tiền Giang

³Viện Khoa học Tính toán, Trường Đại học Tôn Đức Thắng

Ngày nhận bài 30/9/2019; ngày chuyển phản biện 3/10/2019; ngày nhận phản biện 4/11/2019; ngày chấp nhận đăng 12/11/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các tác giả đề xuất cấu hình ly hợp mới sử dụng lưu chất điện - từ biến (MRF) để điều khiển tốc độ đầu ra của động cơ điện. Cấu hình ly hợp mới đã khắc phục được các nhược điểm của ly hợp MRF cũ, như khắc phục được hiện tượng thắt nút cổ chai, không cần sử dụng cổ góp điện. Mô hình ứng xử lưu biến dẻo Bingham được sử dụng để tính toán mô men truyền động của ly hợp sử dụng lưu chất điện - từ biến. Từ cấu hình ly hợp được đề xuất, nghiên cứu đã tối ưu hóa đa mục tiêu để tìm ra kích thước tối ưu nhất của ly hợp sao cho khối lượng và công suất là nhỏ nhất với mô men truyền động cần thiết. Một ly hợp có mô men truyền động 10 Nm đã được thiết kế và chế tạo dựa trên kết quả thiết kế. Hệ thống thí nghiệm đo mô men của ly hợp được xây dựng để kiểm tra đặc tính của ly hợp. Bên cạnh đó, hệ thống điều khiển tốc độ đầu ra của tải với quy luật mong muốn cũng được xây dựng và kiểm chứng.

Từ khóa: điều khiển tốc độ động cơ, lưu chất điện - từ biến (MRF), ly hợp sử dụng lưu chất điện - từ biến (MRC), phanh MRF.

Chỉ số phân loại: 2.3

Đặt vấn đề

Thông thường tốc độ của động cơ điện nói chung, động cơ DC nói riêng được điều khiển bằng cách thay đổi hiệu điện thế cung cấp cho phần cứng. Tuy nhiên, phương pháp này khó đáp ứng được ở tốc độ thấp. Cùng với đó, đáp ứng cơ của hệ thống điều khiển động cơ không đủ nhanh để đáp ứng theo mô men đầu ra trong những trường hợp phát sinh những mô men đột biến. Các vấn đề này gây ra những khó khăn nhất định cho việc điều khiển tốc độ của hệ thống tải dẫn động bởi động cơ. Những năm gần đây, điều khiển tốc độ động cơ sử dụng phanh và ly hợp lưu chất điện biến (Electro-rheological Fluid - ERF) đã được nghiên cứu và áp dụng [1-2]. Tuy nhiên, trong những nghiên cứu này vẫn còn tồn tại một số vấn đề mà nguyên nhân chính là do ứng suất làm việc của ERF tương đối nhỏ, do vậy để tạo ra mô men lớn thì bản cực phải lớn, dẫn đến kích thước của hệ thống lớn. Lưu chất điện - từ biến (Magneto-rheological Fluid: MRF) là một loại lưu chất thông minh có chứa các hạt phân tử vật liệu từ tính có khả năng chuyển đổi tính chất lưu biến khá nhanh và mạnh khi chịu tác động của từ trường. Ưu điểm nổi bật của lưu chất MRF so với lưu chất ERF là ứng suất chảy dẻo cao hơn nhiều lần, ít bị lắng đọng hơn và hiệu

điện thế tác động nhỏ hơn. Do vậy, lưu chất MRF hiện đang được nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi trong các ứng dụng khác như phanh, cơ cấu hai chiều và ly hợp [3-4].

Nghiên cứu này phát triển hệ thống điều khiển tốc độ của tải được dẫn động bởi động cơ điện thông qua ly hợp MRF. Cấu hình mới của ly hợp MRF cũng được đề xuất để giải quyết các nhược điểm tồn tại ở các nghiên cứu trước như hiện tượng thắt cổ chai, dùng cổ góp điện. Mô hình tính toán mômen truyền động của ly hợp MRF được xây dựng dựa trên ứng xử lưu biến dẻo Bingham của lưu chất MRF. Thiết kế tối ưu của ly hợp MRF được thực hiện để tìm ra những kích thước tối ưu nhằm tạo ra mô men cần thiết với khối lượng và công suất nhỏ nhất có thể. Dựa vào kết quả tối ưu, một mô hình của ly hợp MRF đã được chế tạo để thực hiện thí nghiệm nghiên cứu các đặc tính kỹ thuật và kiểm chứng với kết quả lý thuyết.

Nội dung nghiên cứu và thiết kế chế tạo

Hệ thống ly hợp MRF dùng điều khiển tốc độ quay của trục tải

Cấu hình ly hợp sử dụng lưu chất điện - từ biến truyền thống được trình bày ở hình 1. Trong ly hợp (hình 1A), cuộn

*Tác giả liên hệ: nguyenthotrung@tdtu.edu.vn

Development of a speed control system for rotary load driven by electric motors via magneto-rheological clutch

Quoc Hung Nguyen¹, Dai Hiep Le¹, Minh Huy Nguyen²,
Thoi Trung Nguyen^{3*}

¹Faculty of Mechanical Engineering,

Industrial University of Ho Chi Minh City

²Faculty of Engineering, Tien Giang University

³Institute for Computational Science, Ton Duc Thang University

Received 30 September 2019; accepted 12 November 2019

Abstract:

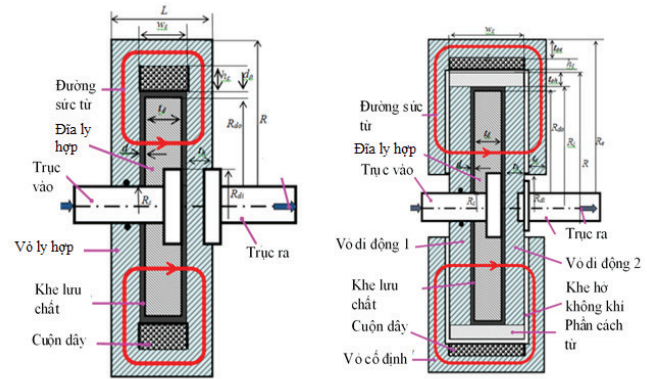
In this work, the new configuration of magneto-rheological clutch (MRC) is proposed to control the output speed of electrical motor. This configuration deals with some drawbacks in conventional configuration such as bottle-necks phenomenon, using collector with brushes (commutator). The Bingham model has been employed to analyse the transmitting torque of MRC. An optimal design of the MRC is then established to find out the optimal geometric dimensions of the clutch that can transform a required torque with the minimum mass and power consumption. Based on the results, a prototype of the MRC with 10 Nm transmitting torque has been manufactured, and its performance characteristics have been experimentally investigated. In addition, a controller has also been designed to control the output speed of the system. In order to evaluate the effectiveness of the proposed motor speed control system, experimental results of the system are obtained and presented with discussions.

Keywords: magneto-rheological fluid (MRF), MRF brake, MR clutch (MRC), speed control.

Classification number: 2.3

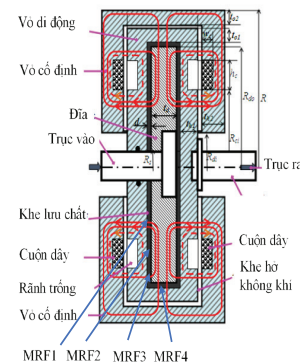
dây được lắp đặt trên vỏ của ly hợp. Vỏ này được nối với trục ra của ly hợp và có chuyển động quay trong quá trình ly hợp làm việc. Vì vậy, điện điều khiển cho ly hợp phải được cấp thông qua cổ góp điện. Cổ góp điện không những làm tăng mô men ma sát mà còn bị mài mòn theo thời gian nên cần quá trình bảo dưỡng liên tục. Hơn thế nữa, với việc đặt cuộn dây bên ngoài vỏ trụ, hiện tượng thất nút cổ chai xảy ra, làm giảm đi hiệu suất làm việc cũng như tăng kích thước của ly hợp khi yêu cầu mô men lớn. Ly hợp hình 1B được đề xuất với việc thiết kế một hộp vỏ di động đặt bên trong

vỏ cố định bên ngoài [5]. Cuộn dây được đặt trên vỏ cố định nên ly hợp không cần sử dụng cổ góp điện để cấp điện cho cuộn dây. Trong nghiên cứu này, cấu hình ly hợp mới được đề xuất ở hình 2.



(A) Cuộn dây đặt trên vỏ quay của ly hợp (B) Cuộn dây đặt trên vỏ ngoài cố định

Hình 1. Cấu hình ly hợp dùng lưu chất điện - từ biến truyền thống: (A) Cuộn dây đặt trên vỏ quay của ly hợp; (B) Cuộn dây đặt trên vỏ ngoài cố định.



Hình 2. Ly hợp được đề xuất với cuộn dây nằm 2 bên vỏ cố định.

Ở cấu hình ly hợp được đề xuất, cuộn dây được đặt ở hai bên vỏ cố định. Khi cấp điện ngược chiều cho hai cuộn dây, từ thông sinh ra đi qua thành mỏng của vỏ di động đến bảo hòa thì bắt đầu đi xuyên qua các rãnh lưu chất. Dưới ảnh hưởng của từ thông, ứng xử của lưu chất thay đổi theo công thức [3]:

$$\tau_y = \tau_{y0} + (\tau_{y\infty} - \tau_{y0}) \left(2e^{-B\alpha_{\tau y}} - e^{-2B\alpha_{\tau y}} \right) \quad (1)$$

$$\mu = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty}) \left(2e^{-B\alpha_{\mu}} - e^{-2B\alpha_{\mu}} \right)$$

Trong đó, τ_y , μ lần lượt là ứng suất chảy, độ nhớt của lưu chất dưới tác động của từ trường; τ_{y0} , μ_0 lần lượt là ứng suất chảy, độ nhớt của lưu chất khi không có từ trường tác động; $\tau_{y\infty}$, μ_{∞} lần lượt là giá trị bão hòa của ứng suất chảy, độ nhớt của lưu chất khi có từ trường rất lớn tác động (lưu

chất ở trạng thái bão hòa từ trường); α_{sty} , $\alpha_{s\mu}$ lần lượt là hệ số mô men bão hòa của ứng suất chảy, độ nhớt; B là mật độ từ trường được đặt vào. Các thông số cơ bản mô hình Bingham của MRF dựa trên thực nghiệm được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thông số lưu biến của lưu chất MR 132 DG.

Thông số	Giá trị
τ_{yo}	15 pa
$\tau_{y\infty}$	40000 pa
μ_o	0,1 pa.s
μ_{∞}	3,8 pa.s
$\alpha_{s\mu}$	4,5 T ⁻¹
α_{sty}	2,9 T ⁻¹

Hiện nay đã có nhiều nghiên cứu về việc phân tích mô men sinh ra của phanh hay ly hợp [6]. Mô men truyền động của ly hợp sử dụng lưu chất điện - từ biến chủ yếu bao gồm các lực: lực ma sát giữa lưu chất với các mặt tiếp xúc của đĩa, lực ma sát giữa lưu chất với mặt trụ viên ngoài của đĩa, ngoài ra còn có mô men sinh ra của phốt lắp trên trục có tác dụng ngăn chặn sự rò rỉ lưu chất ra bên ngoài. Mô men truyền động của ly hợp được xác định như sau:

$$T_c = \frac{\pi \mu_{ci} R^4}{d} \left[1 - \left(\frac{R_i}{R_{ci}} \right)^4 \right] \Omega + \frac{4\pi \tau_{yd1}}{3} (R_{ci}^3 - R_i^3) + \frac{\pi \mu_{d2} R^4}{d} \left[1 - \left(\frac{R_{ci}}{R_{co}} \right)^4 \right] \Omega + \frac{4\pi \tau_{yd2}}{3} (R_{co}^3 - R_{ci}^3) + \frac{\pi \mu_{d3} R^4}{d} \left[1 - \left(\frac{R_{co}}{R_d} \right)^4 \right] \Omega + \frac{4\pi \tau_{yd3}}{3} (R_d^3 - R_{co}^3) + 2\pi R_d^2 t_d \left(\tau_{yd4} + \mu_{d4} \frac{\Omega R_d}{d_o} \right) + 2T_{sf} \quad (2)$$

$$T_{co} = \frac{\pi \mu_{do} R^4}{d} \left[1 - \left(\frac{R_i}{R_d} \right)^4 \right] \Omega + \frac{4\pi \tau_{yo}}{3} (R_d^3 - R_i^3) + 2\pi R_d^2 t_d \left(\tau_{yo} + \mu_{do} \frac{\Omega R_d}{d_o} \right) + 2T_{sf} \quad (3)$$

$$T_{sf} = 0,65 (2R_s)^2 \Omega^{1/3} \quad (4)$$

Với T_c và T_{co} là mô men truyền động khi có từ trường và không có từ trường tác động; R_i và R_d là bán kính trong và ngoài của đĩa; t_d là chiều dày của đĩa; R_{ci} và R_{co} là bán kính trong và ngoài của cuộn dây; d là khe hở ở mặt đầu của đĩa với vỏ ly hợp; d_o là khe hở giữa mặt trụ ngoài của vỏ ly hợp và vỏ cố định; Ω là vận tốc góc tương đối giữa trục chủ động và trục bị động; τ_{yd1} , τ_{yd2} , τ_{yd3} , τ_{yd4} là giới hạn chảy của MRF1, MRF2, MRF3, MRF4; τ_{yo} là giới hạn chảy của lưu chất MRF ở trạng thái không có tác động của từ trường; μ_{d1} , μ_{d2} , μ_{d3} , μ_{d4} là độ nhớt sau chảy dẻo của MRF1, MRF2, MRF3, MRF4; μ_{do} là độ nhớt của lưu chất MRF ở trạng thái không có tác động của từ trường; T_{sf} là mô men ma sát giữa trục và phốt.

Thiết kế tối ưu ly hợp MRF

Trong thiết kế bài toán tối ưu cho ly hợp sử dụng lưu chất MRF, khối lượng và công suất của ly hợp được xem như hàm mục tiêu của bài toán tối ưu trong thiết kế. Khối

lượng càng nhỏ thì kết cấu ly hợp càng gọn gàng, phù hợp ở những nơi bị giới hạn về không gian lắp đặt. Hơn thế nữa, mô men quán tính của ly hợp sẽ được giảm đi đáng kể. Điều này ảnh hưởng nhiều trong việc điều khiển tốc độ đầu ra của ly hợp. Công suất cần thiết cho ly hợp liên quan trực tiếp đến nguồn điện cấp cho các cuộn dây. Công suất càng nhỏ, càng tiết kiệm năng lượng cũng như phù hợp với nguồn điện dùng để điều khiển mô men truyền động của ly hợp. Khối lượng của ly hợp được xác định theo công thức sau:

$$m = V_d \rho_d + V_{v1} \rho_{v1} + V_{v2} \rho_{v2} + V_{MR} \rho_{MR} + V_{tr} \rho_{tr} + V_c \rho_c \quad (5)$$

Với V_d , V_{v1} , V_{v2} , V_{MR} , V_{tr} và V_c lần lượt là thể tích của đĩa, vỏ di động, vỏ cố định, lưu chất MRF, các trục của ly hợp và cuộn dây; ρ_d , ρ_{v1} , ρ_{v2} , ρ_{MR} , ρ_{tr} , ρ_c lần lượt là khối lượng riêng của đĩa, vỏ di động, vỏ cố định, lưu chất MRF, trục của ly hợp và cuộn dây.

Công suất tiêu thụ của 2 cuộn dây của ly hợp được xác định như sau:

$$P = 2I^2 R_w = 2I^2 \frac{2R_c \varepsilon w_c h_c r}{\pi d_w^2} \quad (6)$$

Trong đó, I là cường độ dòng điện cấp cho cuộn dây và R_w là điện trở của mỗi cuộn dây, R_c là bán kính trung bình của cuộn dây; ε là hệ số điện dẫn khi quấn dây, hệ số này thiết lập là 0,8 trong thiết kế này; r là trở kháng của dây (0,01726 cho dây đồng); d_w là đường kính của dây quấn; w_c , h_c là chiều dài và rộng của cuộn dây quấn.

Để đơn giản cho quá trình tối ưu đa mục tiêu, hàm đa mục tiêu được tuyến tính hóa như sau:

$$OBJ = \alpha \frac{m_c}{m_r} + \beta \frac{P}{P_r} \quad (7)$$

Trong đó, m_c , P là khối lượng và công suất của ly hợp; m_r , P_r là khối lượng và công suất tham chiếu của ly hợp được xác định từ thiết kế ban đầu trước tối ưu; α, β là các trọng số của hàm mục tiêu có giá trị từ 0÷1,0. Trong nghiên cứu này, khối lượng và công suất được xác định là có ảnh hưởng ngang nhau nên giá trị của α, β được chọn bằng nhau và bằng 0,5.

Để phân tích mô men truyền động của ly hợp MRF, mô hình phần tử hữu hạn của ly hợp dùng phần mềm ANSYS như hình 3 được sử dụng để tính toán từ trường qua khe MRF.

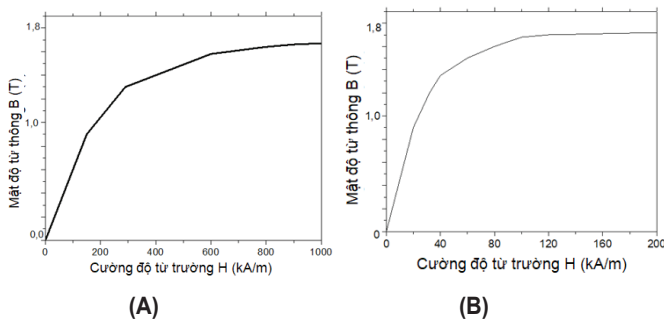


Hình 3. Mô hình phần tử hữu hạn dùng phân tích mạch từ của ly hợp.

Trong nghiên cứu này, mỗi cạnh được chia 10 phần tử. Vật liệu của các chi tiết ly hợp được trình bày trong bảng 2. Trong đó, đĩa và vỏ của ly hợp sử dụng vật liệu có khả năng dẫn từ tốt. Trục sử dụng vật liệu cách từ để ngăn chặn sự đông cứng lưu chất ở gần khu vực phốt chấn làm hư hỏng phốt. Lưu chất 132 DG được sử dụng trong tính toán thiết kế ở nghiên cứu này vì có ứng suất chảy, độ nhớt ở mức trung bình. Đường cong quan hệ giữa cường độ từ trường và từ thông đi qua được trình bày ở hình 4.

Bảng 2. Vật liệu sử dụng trong thiết kế ly hợp MRF.

Chi tiết	Vật liệu	Khối lượng riêng (kg.m^{-3})
Trục	Inox 304	7900
Đĩa và vỏ	Thép C45	7850
Cuộn dây	Đồng	8900



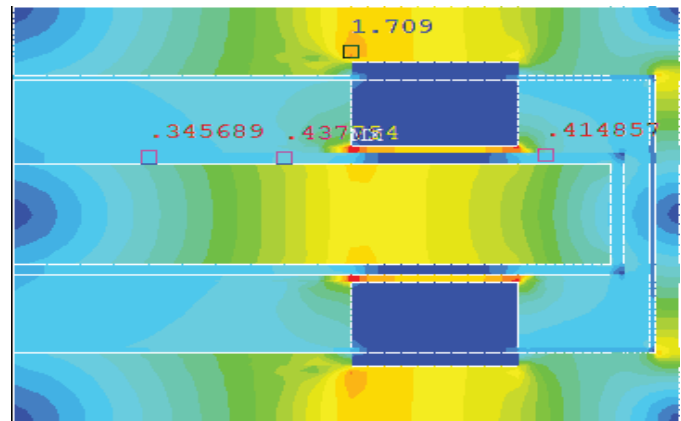
Hình 4. Đường cong B-H của vật liệu sử dụng để thiết kế ly hợp: (A) Vật liệu thép C45; (B) Lưu chất MR132DG.

Công cụ tối ưu tích hợp với mô hình phần tử hữu hạn trên phần mềm Ansys được sử dụng để tìm lời giải tối ưu. Đã có nhiều nghiên cứu trước đây trình bày quá trình tối ưu cơ cấu sử dụng lưu chất MR [7, 8]. Đầu tiên, mô hình phần tử hữu hạn cho ly hợp được xây dựng sử dụng phần tử PLANE13 của Ansys. Môi trường đa từ trường được sử dụng để giải mạch từ đi qua lưu chất. Sau đó tính lưu biến của lưu chất từ công thức (1) được xác định dựa vào từ thông trung bình của từng đoạn lưu chất. Sau đó, mô men truyền động, khối lượng và công suất của ly hợp được xác định lần lượt qua công thức (2), (5) và (6). Giá trị khối lượng và công suất tính được từ những giá trị ban đầu được xem như các tham số tham chiếu ở công thức (7). Thuật toán tối ưu First order trong Ansys được sử dụng để giải bài toán tối ưu với mô men truyền động được ràng buộc là lớn hơn hoặc bằng 10 Nm. Điều kiện hội tụ của các biến được thiết lập là 0,1%. Bên cạnh đó, kích thước khe hở không khí giữa vỏ cố định và vỏ di động được cố định là 0,3 mm. Lưu ý rằng, khe hở càng nhỏ, từ thông đi qua dễ dàng, mô men truyền động của ly hợp càng lớn, tổn thất từ trường nhỏ. Tuy nhiên, độ hở của khe không khí cần được suy xét trên phương diện khả năng, chi phí gia công và lắp ráp. Tương tự vậy, bề rộng của rãnh lưu chất cũng được cố định là 0,8 mm. Khe lưu chất càng nhỏ, hiệu suất của ly hợp càng lớn và ngược lại. Đường kính dây quấn được chọn là 0,5 mm, do đó cường độ tối đa cấp cho cuộn dây là 2,5 A để đảm bảo khả năng an toàn.

Kết quả

Lời giải bài toán thiết kế tối ưu ly hợp

Với các thông số như phần trên, bài toán tối ưu ly hợp sẽ hội tụ sau 25 vòng lặp. Kết quả giải bài toán tối ưu được trình bày trong hình 5 và bảng 3. Kết quả hình 5 cho thấy, từ thông đi qua rãnh mỏng của vỏ di động bão hòa từ nên từ thông bị ép đi qua rãnh lưu chất. Cường độ từ trường phân bố dọc theo rãnh lưu chất không đồng đều và có giá trị trung bình xấp xỉ 0,4 Tesla. Bảng 3 trình bày giá trị tối ưu của biến thiết kế và các thông số cơ bản của ly hợp tại giá trị tối ưu.



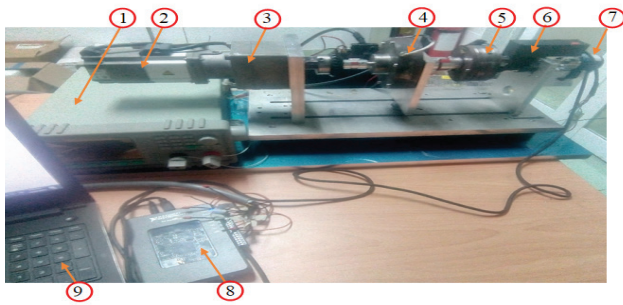
Hình 5. Phân bố từ trường của ly hợp sau khi tối ưu.

Bảng 3. Kết quả sau tối ưu của các biến thiết kế ly hợp.

Kích thước biến thiết kế (mm)	Đặc tính ly hợp
Cuộn dây: rộng $w_c=1,022$; cao $h_c=9,943$; bán kính trong $R_w=34,799$; số vòng quấn: 39 Đĩa: $R_i=14,2$, $R_o=50,3$; bề dày: $b=7,5$ Khe hở lưu chất: 0,8 Vỏ cố định: $RR=54,5$, $L_s=30,7$ Vỏ di động: $R=52,7$, $L_c=19,9$	Mô men tải tối đa (Nm): 10,33 Khối lượng ly hợp (kg): 2,235 Công suất tiêu thụ (W): 10,23 Điện trở cuộn dây (Ω): 0,818

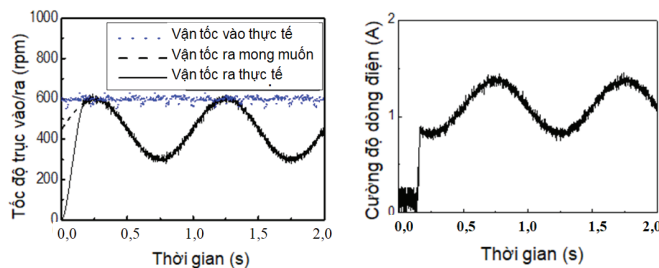
Điều khiển tốc độ động cơ dùng ly hợp MRF

Sau khi tối ưu ly hợp đề xuất với ràng buộc mô men truyền động là 10 Nm, từ dữ liệu bảng 3, ly hợp mẫu được chế tạo dựa trên kết quả các biến thiết kế đã được tối ưu. Để đánh giá khả năng làm việc của ly hợp MRF, hệ thống thí nghiệm điều khiển vận tốc đầu ra của ly hợp có tác động của tải được bố trí như hình 6. Trong đó, chuyển động quay từ động cơ AC servo qua hộp giảm tốc tới đầu vào của ly hợp. Đầu ra của ly hợp được kết nối với tải. Cảm biến mô men cũng được bố trí giữa trục ra của ly hợp và tải để đo lường mô men tải. Tốc độ quay của tải được đo bằng Encoder. Để tạo ra mô men tải mong muốn, trong nghiên cứu này phanh MRF [9] với tải trọng tối đa 10 Nm được sử dụng. Để điều khiển tốc độ mong muốn của trục tải thông qua ly hợp MRF, bộ điều khiển PID được sử dụng.

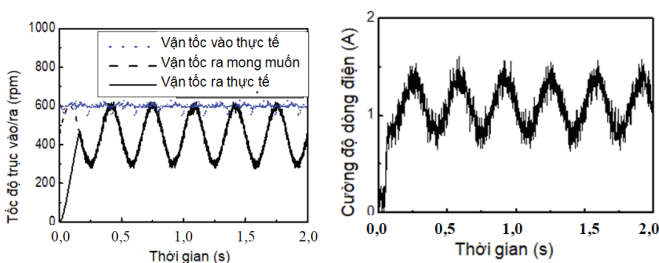


Hình 6. Hệ thống điều khiển tốc độ đầu ra của ly hợp với vận tốc mong muốn: (1) nguồn dòng, (2) động cơ servo, (3) hộp số, (4) ly hợp từ, (5) tải, (6) cảm biến mô men, (7) Encoder, (8) card thu thập dữ liệu, (9) máy tính.

Hình 7A và 7B biểu diễn kết quả thực nghiệm tốc độ đầu ra của trục ly hợp được điều khiển đáp ứng theo tốc độ mong muốn là tốc độ biến thiên hình sin với tần số lần lượt là 1 Hz và 3 Hz. Trong thí nghiệm này, mô men tải do phanh MRF tạo ra là 3 Nm. Tốc độ đầu vào của ly hợp (tốc độ động cơ AC) được giữ cố định 600 rpm bằng bộ điều khiển biến tần. Tốc độ thực tế đầu vào cũng được thể hiện trên hình 7A và 7B. Từ hình 7A và 7B ta nhận thấy, mặc dù tốc độ đầu vào được cố định ở 600 rpm, nhưng tốc độ vào thực tế có dao động khá lớn, với sai lệch lên đến 10%. Điều này cũng dễ hiểu vì tốc độ động cơ AC được điều khiển bằng bộ biến tần và không có mạch phản hồi tốc độ. Quan sát kết quả tốc độ đầu ra của ly hợp ta nhận thấy, tốc độ thực tế đầu ra rất gần với giá trị mong muốn với sai số trung bình là 6%. Sai số khá cao này có thể là kết quả không ổn định của các thông số như vận tốc góc của trục chủ động (động cơ DC), ma sát và mô men tải trọng. Trong những nghiên cứu tiếp theo, thuật toán điều khiển bền vững (robust control algorithm) được xem xét để điều khiển tốc độ trục tải với tải trọng thay đổi.



(A) đáp ứng ở tần số 1 Hz



(B) đáp ứng ở tần số 3 Hz

Hình 7. Đáp ứng điều khiển tốc độ.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, một phương pháp mới để điều khiển tốc độ của hệ thống tải dẫn động bởi động cơ điện thông qua hệ thống ly hợp lưu chất điện - từ biến đã được đề xuất, thiết kế tối ưu, chế tạo và thực nghiệm. Thiết kế tối ưu đã xem xét tới mô men truyền động cần thiết, kích thước và khối lượng của ly hợp MRF. Mục tiêu của bài toán tối ưu là xác định kích thước hình học tối ưu của ly hợp sao cho khối lượng ly hợp nhỏ nhất trong khi mô men truyền động có thể đạt được giá trị mô men yêu cầu, trong nghiên cứu này là 10 Nm. Mô hình mẫu của ly hợp MRF đã được chế tạo để làm thí nghiệm đánh giá. Một hệ thống điều khiển tốc độ đầu ra của động cơ DC kết nối với tải thông qua ly hợp MRF và bộ điều khiển PID đã được thiết kế, chế tạo. Kết quả thí nghiệm điều khiển tốc độ thay đổi theo quy luật hình sin mong muốn với tần số 1 Hz và 3 Hz và mô men tải 3 Nm. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy tốc độ điều khiển đáp ứng tốt với tốc độ mong muốn với sai số trung bình là 6%. Sai số này có thể là do các thông số của hệ thống không ổn định như vận tốc góc của trục chủ động, ma sát và mô men tải trọng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 107.01-2018.335. Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.B. Choi, D.Y. Lee (2005), "Rotational motion control of a washing machine using electrorheological clutches and brakes", *Journal of Mechanical Engineering Science*, **7**, pp.627-637.
- [2] Sang-Soo Han, Seung-Bok Choi, Chae-Cheon Cheong (2000), "Position control of X-Y table mechanism using electro-rheological clutches", *Mechanism and Machine Theory*, **11**, pp.1563-1577.
- [3] Quoc Hung Nguyen, Seung-Bok Choi (2014), "A new method for speed control of a DC motor using magnetorheological clutch", *Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems*.
- [4] Seung-Bok Choi, Sung-Ryong Hong, Chae-Cheon Cheong, Yong-Kun Park (1999), "Comparison of field-controlled characteristics between ER and MR clutches", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **8**, pp.615-619.
- [5] Q. Hung Nguyen, H.M. Hieu Do, V. Quoc Nguyen, N. Diep Nguyen, D. Thang Le (2018), "Development of magneto-rheological fluid (MRF) based clutch for output torque control of AC motors", *Smart Structures and NDE for Industry 4.0*, 106020J.
- [6] Quoc-Hung Nguyen and Seung-Bok Choi (2012), "Optimal design of a novel hybrid MR brake for motorcycles considering axial and radial magnetic flux", *Smart Materials and Structures*, **21**, p.055003.
- [7] Q.H. Nguyen, Y.M. Han, S.B. Choi and N.M. Wereley (2007), "Geometry optimization of MR valves constrained in a specific volume using the finite element method", *Smart Materials and Structures*, **16**, p.2242.
- [8] Q.H. Nguyen and S.B. Choi (2008), "Optimal design of vehicle MR damper considering damping force and dynamic range", *Smart Materials and Structures*, **18**, p.015013.
- [9] Quoc Hung Nguyen, Ngoc Diep Nguyen, Seung Bok Choi (2015), "Design and evaluation of a novel magnetorheological brake with coils placed on the side housings", *Smart Materials and Structures*, **4**, p.047001.

Nghiên cứu phương pháp phân tích đồng vị bền trong nước quả táo sử dụng hệ phân tích phổ kế lazer để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm

Hà Lan Anh*, Đặng Đức Nhận, Nguyễn Thị Tươi, Mai Đình Kiên, Võ Thị Anh

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân

Ngày nhận bài 6/9/2019; ngày chuyển phản biện 9/9/2019; ngày nhận phản biện 11/10/2019; ngày chấp nhận đăng 17/10/2019

Tóm tắt:

Nghiên cứu này có mục đích xây dựng phương pháp chiết nước quả táo bằng kỹ thuật chân không - đông lạnh và phân tích thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong nước quả táo từ Mỹ và Newzealand trên hệ phổ kế lazer LWIA - 24D - Los Gatos nhằm hỗ trợ đánh giá nguồn gốc địa lý của sản phẩm. Kết quả chiết - cân và kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha=5\%$ và $p<0,05$ cho thấy, phương pháp chiết ổn định, lượng nước thu được đảm bảo cho phân tích thành phần đồng vị bền vì không có dấu hiệu thống kê chỉ ra sự khác nhau giữa các giá trị trung bình của lượng nước thu được từ nhiều lần chiết khác nhau của cùng một loại mẫu với độ lệch chuẩn nhỏ hơn hoặc bằng 0,03 (g). Kết quả phân tích các thành phần đồng vị trong mẫu nước quả táo cho thấy độ ổn định và độ tin cậy đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn của nhà sản xuất đưa ra đối với phép phân tích thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ với độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,3‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,3‰. Các kết quả phân tích thành phần đồng vị bền trong nước mẫu táo của Mỹ, Newzealand cho thấy có sự khác biệt về tỷ số đồng vị bền, đây là cơ sở để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý sản phẩm.

Từ khóa: nguồn gốc địa lý, phổ kế lazer, táo, thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$.

Chỉ số phân loại: 2.4

Mở đầu

Đồng vị bền ^2H và ^{18}O đã được phát triển trở thành công cụ hữu ích cho quá trình điều tra quan hệ của nguồn nước với thực vật để nhận ra nguồn nước thực vật đã sử dụng và trả lời cho câu hỏi về nguồn gốc nước khác nhau của các thực vật ở các vùng miền khác nhau. Trong quá trình quang hợp của thực vật, nước là nguồn duy nhất cung cấp hydro để quang hợp, oxy được các thực vật lấy từ nhiều nguồn bao gồm oxy trong khí quyển, CO_2 và nước trong đất. Do đó, thành phần đồng vị ^2H và ^{18}O của nước từ trái cây hay các loại rau phản ánh thành phần đồng vị của nước ngầm và nước khí tượng tại mỗi địa phương [1].

Do đặc tính phụ thuộc của mức độ phân tách đồng vị trong nước vào nhiệt độ, vĩ độ và điều kiện tự nhiên, Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) đã tư vấn cho các nước thành viên sử dụng các giá trị thành phần đồng vị bền của Hydro và Oxy là $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ nhằm nhận biết nguồn gốc địa lý của từng sản phẩm, đặc biệt là nước trái cây và rượu [2-7].

Hiện nay, trên thị trường Việt Nam có rất nhiều các loại

táo nhập khẩu có nguồn gốc chủ yếu từ các nước như Mỹ, Newzealand và Trung Quốc với nhiều chủng loại đa dạng và phong phú. Nhưng có một thực trạng là sự thiếu trung thực của người cung cấp sản phẩm đã gây cho người tiêu dùng nỗi lo sản phẩm không đảm bảo an toàn. Do vậy, việc xác định nguồn gốc sản phẩm đang trở thành vấn đề thiết yếu trong thương mại và mang tính pháp lý toàn cầu.

Phương pháp thực nghiệm

Xử lý mẫu

Nước được chiết từ quả táo tươi bằng phương pháp chiết chân không - đông lạnh - đã được chứng minh là phương pháp chiết nhanh, ưu việt trong việc hạn chế chiết đồng thời các chất hữu cơ lẫn mẫu [8, 9]. Phương pháp này được thực hiện tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị dựa trên hướng dẫn của bản TECHDOC 1783 về “Các phương pháp hỗ trợ lấy mẫu và chuẩn bị mẫu cho phân tích đồng vị và hạt nhân” do IAEA ban hành [10]. Để chiết nước từ mẫu, mẫu được cân từ 2-5 g vào lọ thủy tinh, phủ lên bề mặt mẫu một lớp bông thủy tinh, ghi nhãn và đưa vào đông đá, sau đó tiến hành chiết chân không.

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

Investigation into the method for stable isotope analysis of water in apple using laser spectroscopic to assist in verifying the geographical origin of products

Lan Anh Ha*, Duc Nhan Dang, Thi Tuoi Nguyen,
Dinh Kien Mai, Thi Anh Vo

Institute for Nuclear Science and Technology

Received 6 September 2019; accepted 17 October 2019

Abstract:

This study aims at the development of a cryogenic vacuum extraction method for extracting water in apple following the determination of stable isotope composition of hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) of water in apple from the United State and New Zealand using a laser LWIA - 24D - Los Gatos spectrometer for tracing the geographical origin of products. Results of extracting - weighing and checking t-test at the significance level $\alpha=5\%$ and $p<0.05$ showed that the extraction method functioned stably, the amount of water collected ensured no fractionation of deuterium and oxygen-18, there are no statistical difference between the mean values of water amount collected from different extraction batches of the same sample. The standard deviation among extraction batches less than or equal to 0.03 (g). The analytical results on laser spectroscopy showed that the stability and reliability met the manufacturers' criteria for the analysis of isotopic composition $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ with the standard deviation of all samples be less than 0.3‰ and standard errors less than 0.3‰. The results of the stable isotope analysis of water in apple samples from the US and New Zealand showed the difference in the composition of hydrogen and oxygen in apple's water so that it is believed that there is a basis to support the assessment of the authenticity of the products.

Keywords: apple, geographical origin, isotopic composition $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$, laser spectrometer.

Classification number: 2.4

Phân tích mẫu

Phân tích thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ được thực hiện trên thiết bị phổ kế hấp thụ laser LWIA - 24D. Mẫu nước được đưa vào buồng hóa hơi qua hệ bơm mẫu tự động, sau đó hơi nước đi vào buồng quang học có môi trường chân không cao. Điôt laser tạo ra tia bức xạ có bước sóng gần vùng quang phổ tia hồng ngoại đi qua hơi nước trong buồng quang học. Các gương phản xạ cao trong buồng quang học thu nhận những photon laser và tạo hàng nghìn tia khác xuyên qua hơi nước để nâng cao hiệu suất xác định sự hấp thụ ánh sáng của các đồng vị trong nước. Các tia sau khi ra khỏi buồng quang học, những photon laser còn lại được hội tụ thông qua một thấu kính trên detector photon, từ đó xác định được sự hấp thụ quang học thông qua bộ thu nhận và phân tích dữ liệu, tại đây sự hấp thụ quang học được chuyển thành thành phần đồng vị của mẫu bằng cách so sánh với sự hấp thụ của chuẩn trong máy đã biết giá trị đồng vị. Sau mỗi mẫu đo đặc, hơi nước trong buồng quang học được hút ra bằng bơm hút chân không. Hiệu ứng nhớ sau mỗi lần phân tích được loại trừ bằng cách bơm phân tích 3 lần chuẩn bị trước 3 lần phân tích lấy giá trị.

Tính toán kết quả đo đồng vị trong mẫu

Thành phần đồng vị bền của hydro $\delta^2\text{H}$ và oxy $\delta^{18}\text{O}$ là tỷ số giữa đồng vị nặng và đồng vị nhẹ trong mẫu so với tỷ số chuẩn biểu thị bằng giá trị $\delta\text{‰}$ như sau:

$$\delta^{\text{NE}} = \left(\frac{R_{\text{mẫu}}}{R_{\text{chuẩn}}} - 1 \right) \times 1000$$

Trong đó, N là số khối của đồng vị nặng của nguyên tố E (H hoặc O), $R_{\text{mẫu}}$ là tỷ số của đồng vị nặng so với đồng vị nhẹ ($^2\text{H}/^1\text{H}$ hoặc $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) trong mẫu đo, $R_{\text{chuẩn}}$ là tỷ số của đồng vị nặng với đồng vị nhẹ ($^2\text{H}/^1\text{H}$ hoặc $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) trong mẫu chuẩn V-SMOW (Standard Mean Ocean Water - SMOW là mẫu chuẩn do IAEA cung cấp).

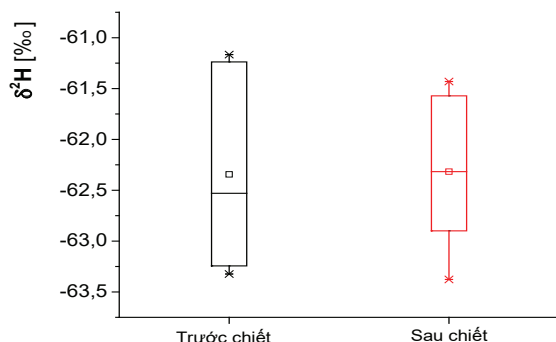
Kết quả và thảo luận

Đánh giá phương pháp chiết chân không - đông lạnh ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết

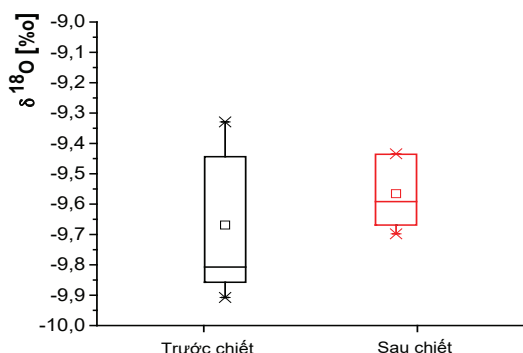
Để thực hiện đánh giá này, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phân tích mẫu nước máy tại phòng thí nghiệm và so sánh giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết chân không đông lạnh. Mẫu trước khi chiết và mẫu sau khi chiết được thực hiện phân tích thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trên hệ phổ kế laser LWIA - 24D.

Kết quả phân tích được kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha=5\%$, $p<0,05$ cho thấy không có dấu hiệu thống kê khác

nhau giữa giá trị $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy trong phòng thí nghiệm trước chiết và sau chiết (hình 1, hình 2). Giá trị trung bình $\delta^2\text{H}$ của mẫu nước trước và sau chiết gần như giống nhau (-62,34‰ cho mẫu trước chiết và -62,32‰ cho mẫu sau chiết), tương tự với giá trị trung bình $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu nước trước và sau chiết (-9,67‰ cho mẫu trước chiết và -9,57‰ cho mẫu sau chiết) cũng chỉ ra không có sự khác nhau của các giá trị trước và sau chiết (bảng 1, bảng 2).



Hình 1. So sánh giá trị $\delta^2\text{H}$ trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.



Hình 2. So sánh giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Bảng 1. Mô tả thống kê giá trị $\delta^2\text{H}$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Phạm vi phân tán	Trước chiết $\delta^2\text{H}$	Sau chiết $\delta^2\text{H}$
Trung bình (n=6)	-62,34 [‰]	-62,32 [‰]
Sai số chuẩn	0,13	0,16
Trung vị	-62,53 [‰]	-62,32 [‰]
Độ lệch chuẩn	0,16	0,19
t Stat	-0,081	
Giá trị t tới hạn	2,245	
Giá trị tối thiểu	-63,32 [‰]	-63,38 [‰]
Giá trị tối đa	-61,17 [‰]	-61,43 [‰]

Bảng 2. Mô tả thống kê giá trị $\delta^{18}\text{O}$ của nước máy tại phòng thí nghiệm trước và sau quá trình chiết mẫu chân không - đông lạnh.

Phạm vi phân tán	Trước chiết $\delta^{18}\text{O}$	Sau chiết $\delta^{18}\text{O}$
Trung bình (n=6)	-9,67 [‰]	-9,57 [‰]
Sai số chuẩn	0,12	0,06
Trung vị	-9,81 [‰]	-9,59 [‰]
Độ lệch chuẩn	0,06	0,03
t Stat	-0,81	
Giá trị t tới hạn	2,77	
Giá trị tối thiểu	-9,91 [‰]	-9,70 [‰]
Giá trị tối đa	-9,33 [‰]	-9,43 [‰]

Như vậy, kết quả phân tích và đánh giá thống kê cho thấy, phương pháp chiết chân không - đông lạnh không làm ảnh hưởng đến thành phần đồng vị của mẫu được chiết.

Khảo sát, đánh giá khả năng tách nước từ quả táo của phương pháp chiết chân không - đông lạnh

Dựa theo hướng dẫn của IAEA [10], 15 mẫu táo tươi được tiến hành theo đúng quy trình chiết chân không - đông lạnh để tính lượng nước thu được khi chiết 2 (g) mẫu táo tươi và độ ổn định của quá trình chiết. Kết quả chiết - cân và kiểm tra t-test với mức ý nghĩa $\alpha=5\%$, $p<0,05$ cho thấy không có dấu hiệu thống kê chỉ ra sự khác nhau của lượng nước thu được từ các lần chiết khác nhau với các giá trị trung bình của lượng nước thu được từ nhiều lần chiết khác nhau của cùng một loại mẫu gần như không có sự khác biệt với độ lệch chuẩn nhỏ hơn hoặc bằng 0,03 g. Từ kết quả này ta có thể kết luận phương pháp chiết ổn định, lượng nước thu được đảm bảo cho phân tích tỷ số đồng vị bền (bảng 3).

Bảng 3. Kết quả đánh giá lượng nước thu được và ổn định của phương pháp chiết.

Loại táo	$m_{\text{nước}}$ (g)	$m_{\text{2nước}}$ (g)	$m_{\text{3nước}}$ (g)
Táo Rose newze 1	1,33	1,32	1,33
Táo Rose newze 2	1,35	1,33	1,35
Táo Rose newze 3	1,32	1,35	1,33
Táo Rose newze 4	1,34	1,33	1,35
Táo Rose newze 5	1,35	1,34	1,32
$m_{\text{trung bình}}$ (g)	1,34	1,33	1,34
Độ lệch chuẩn	0,01	0,01	0,01
Táo Gala USA 1	1,22	1,23	1,18
Táo Gala USA 2	1,17	1,22	1,22
Táo Gala USA 3	1,22	1,21	1,23

Táo Gala USA 4	1,23	1,20	1,21
Táo Gala USA 5	1,23	1,22	1,20
m_{trung bình} (g)	1,21	1,22	1,21
Độ lệch chuẩn	0,03	0,01	0,02
Táo đá 1	1,48	1,47	1,44
Táo đá 2	1,47	1,45	1,44
Táo đá 3	1,44	1,47	1,45
Táo đá 4	1,48	1,44	1,47
Táo đá 5	1,44	1,47	1,47
m_{trung bình} (g)	1,46	1,46	1,45
Độ lệch chuẩn	0,02	0,01	0,02

Nghiên cứu độ chính xác của phép phân tích thực hiện trên phổ kế laser

Theo TCVN 6910 1-6:2002 và tiêu chuẩn quốc tế ISO 5725 1-6:1994, hai thuật ngữ độ chụm và độ đúng diễn tả độ chính xác của phép phân tích [11]. Do đó, để xác định độ chính xác của phép đo, nhóm nghiên cứu đã thực hiện phép đo lặp lại với các chuẩn (STD 2C, STD 3C, STD 4C) và mẫu thí nghiệm đã được xác nhận giá trị thành phần đồng vị tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị ở Viên (Áo). Mỗi mẫu đo được lặp lại 6 lần để tính toán độ chụm được mô tả bằng độ lệch chuẩn và độ đúng được mô tả bằng độ lệch bias cho phép phân tích. Các mẫu trước khi đo được thực hiện quá trình chuẩn bị mẫu đo tương tự như mẫu thực theo quy trình chiết chân không - đông lạnh. Kết quả đạt được (bảng 4, bảng 5) cho thấy, độ lệch chuẩn đều nhỏ hơn 0,3‰ đối với phép đo $\delta^2\text{H}$ và nhỏ hơn 0,1‰ đối với phép đo $\delta^{18}\text{O}$. Độ lệch bias đối với các phép đo đều rất nhỏ, đạt giá trị xung quanh $\pm 1\%$.

Bảng 4. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo $\delta^2\text{H}$.

Tên mẫu		STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu sông Hồng	Mẫu Cát Bà
		δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰
Số lần phân tích	1	-123,20	-97,56	-51,65	-61,59	-14,70
	2	-123,19	-97,52	-51,53	-61,81	-14,85
	3	-123,01	-97,37	-51,72	-61,59	-14,79
	4	-123,27	-97,52	-51,75	-61,51	-14,98
	5	-123,00	-97,47	-51,70	-61,54	-14,87
	6	-122,94	-97,33	-51,50	-61,55	-14,74
Độ lệch chuẩn ‰		0,13	0,09	0,10	0,11	0,10
Giá trị trung bình ‰		-123,10	-97,46	-51,64	-61,60	-14,82
Giá trị gốc ‰		-123,30	-97,30	-51,60	-61,53 ^{IAEA validated}	-14,84 ^{IAEA validated}
Độ lệch bias ‰		-0,16	0,17	0,08	0,11	-0,12

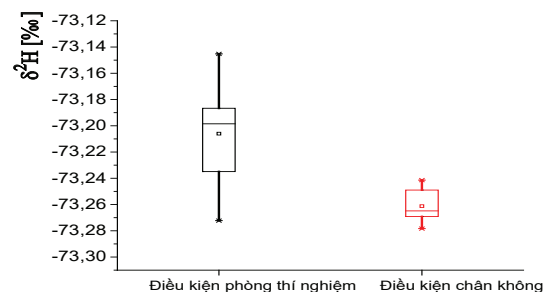
Bảng 5. Kết quả thực hiện kiểm tra độ chính xác của phép đo $\delta^{18}\text{O}$.

Tên mẫu		STD 2C	STD 3C	STD 4C	Mẫu sông Hồng	Mẫu Cát Bà
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}}$ ‰
Số lần phân tích	1	-16,27	-13,38	-7,99	-8,82	-2,22
	2	-16,25	-13,35	-8,00	-8,90	-2,19
	3	-16,26	-13,37	-7,86	-9,02	-2,18
	4	-16,24	-13,36	-8,00	-9,06	-2,20
	5	-16,25	-13,33	-7,89	-8,99	-2,20
	6	-16,27	-13,37	-7,95	-8,86	-2,19
Độ lệch chuẩn ‰		0,01	0,02	0,06	0,09	0,01
Giá trị trung bình ‰		-16,25	-13,36	-7,95	-8,94	-2,20
Giá trị gốc ‰		-16,24	-13,39	-7,94	-9,06 _{IAEA validated}	-2,22 _{IAEA validated}
Độ lệch bias ‰		0,06	- 0,22	0,13	-1,32	-0,94

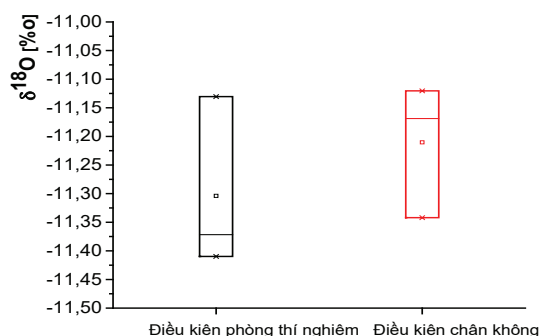
Các giá trị gốc của mẫu thực hiện kiểm tra độ chính xác đều đã được chứng nhận bởi nhà cung cấp Los Gatos và IAEA với sai số tính theo độ lệch chuẩn $\pm 0,5\%$ với $\delta^2\text{H}$ và $\pm 0,15\%$ với $\delta^{18}\text{O}$. Kết quả trình bày ở bảng 4 và bảng 5 cho thấy, độ lệch chuẩn đạt được lớn nhất $\pm 0,13\%$ đối với phép đo giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\pm 0,09$ đối với $\delta^{18}\text{O}$. Từ các kết quả kiểm tra độ lệch chuẩn và độ lệch bias, chúng ta có thể khẳng định độ chính xác của phép phân tích khi thực hiện các quy trình chiết mẫu chân không - đông lạnh và phân tích trên hệ phổ kế laser tại phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị.

Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện trong phòng thí nghiệm khi chuẩn bị mẫu đến kết quả thành phần đồng vị

Năm mẫu táo được chuẩn bị trong điều kiện phòng thí nghiệm với nhiệt độ dao động trong khoảng 21 đến 23°C, độ ẩm khoảng 60% và 5 mẫu táo được chuẩn bị trong buồng sạch hút chân không. Các mẫu táo được chuẩn bị từ cùng 1 quả táo được mua từ cửa hàng, được chiết nước và giá trị đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$. Kết quả đo được tính toán và kiểm định t-test với mức ý nghĩa $\alpha=5\%$, $p<0,05$ và trình bày ở hình 3, hình 4 cho thấy không có sự khác nhau về giá trị tỷ số đồng vị khi các mẫu được chuẩn bị trong cả 2 điều kiện môi trường 21 đến 23°C, độ ẩm khoảng 60% và buồng sạch hút chân không như trên. Nhưng trong điều kiện chân không kết quả có độ chụm tốt hơn. Do vậy, khi chuẩn bị mẫu luôn chọn điều kiện phòng thí nghiệm có điều hòa kiểm soát nhiệt độ và độ ẩm hoặc buồng sạch được hút chân không.



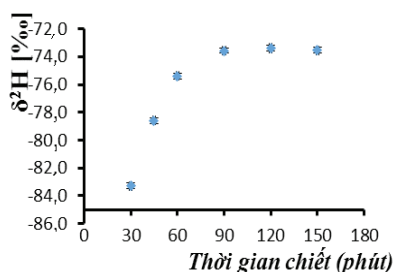
Hình 3. So sánh giá trị thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau.



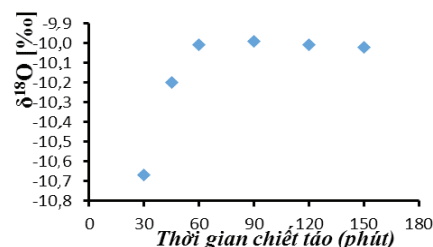
Hình 4. So sánh giá trị tỷ số đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu nước chiết trong hai điều kiện môi trường chuẩn bị mẫu khác nhau.

Nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian chiết mẫu đến giá trị đồng vị

Để thực hiện kiểm tra này, nhóm nghiên cứu đã chuẩn bị các mẫu tảo theo đúng quy trình nghiên cứu và chiết trong các khoảng thời gian khác nhau, lần lượt là 30, 45, 60, 90, 120, 150 phút. Theo các nghiên cứu [9, 12, 13] và dữ liệu thực nghiệm tại Phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị về ứng dụng chiết nước bằng kỹ thuật chân không - đông lạnh cho phân tích đồng vị bền không cần phải đạt 100% độ thu hồi nước để thu được mẫu nước không phân tách đồng vị mà chỉ cần tìm được thời gian tối thiểu cho quá trình chiết để mẫu đạt được giá trị ổn định. Đối với mỗi loại mẫu khác nhau sẽ có một thời gian tối thiểu khác nhau, ví dụ như trong nghiên cứu của Adam G. West và cộng sự (2006) thời gian tối thiểu chiết nước từ thân cây dao động trong khoảng từ 60 phút đến 75 phút cho 3 loại thân cây khác nhau: cây A. Altissima (75 phút), cây P. edulis (60 phút), cây J. osteosperma (60 phút). Trong nghiên cứu trên hệ chiết tại Phòng thí nghiệm thủy văn đồng vị thời gian tối thiểu cho ổn định đồng vị là 90 phút đối với $\delta^2\text{H}$ và 60 phút đối với $\delta^{18}\text{O}$ (hình 5 và hình 6). Do đó, dựa trên kết quả thực nghiệm và tài liệu hướng dẫn của IAEA, nhóm nghiên cứu lựa chọn thời gian chiết mẫu nước từ quả tảo cho nghiên cứu là 2 giờ cho cả hai loại đồng vị Hydro và Oxy.



Hình 5. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị $\delta^2\text{H}$ trong mẫu tảo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian.



Hình 6. Kết quả giá trị tỷ số đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ trong mẫu tảo chiết chân không - đông lạnh theo thời gian.

Khảo sát độ ổn định của phép đo nước tách từ tảo trên máy lazer

Việc phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của 5 loại mẫu tảo khác nhau được thực hiện cho nghiên cứu này, mỗi mẫu được thực hiện chiết và phân tích 6 lần. Các kết quả được trình bày trong bảng 6 và bảng 7. Kết quả phân tích trên hệ quang phổ hấp thụ lazer và đánh giá thống kê cho thấy đối với cả 5 loại mẫu, sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của phép phân tích thành phần đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu đều nhỏ hơn 0,1‰ với sai số chuẩn nhỏ hơn 0,1‰. Kết quả phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ cũng chỉ ra sự biến thiên giá trị tỷ số đồng vị rất nhỏ giữa các lần đo với phương sai trong khoảng từ 0,01 đến 0,04. Độ lệch chuẩn của các mẫu đều nhỏ hơn 0,3‰ với các sai số chuẩn cũng nhỏ hơn 0,3‰. Kết quả này cho thấy, độ ổn định và độ tin cậy của phép phân tích nước chiết tảo trên phổ kế lazer đạt yêu cầu theo các tiêu chuẩn IAEA và phù hợp với các nghiên cứu đã công bố trên thế giới [14].

Bảng 6. Kết quả phân tích giá trị $\delta^2\text{H}$ của một số loại tảo.

Tên mẫu		Gala USA	RED USA	Táo đá	Rose Newzeland
		δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰	δ^2H_{vsmow} ‰
Số lần phân tích	1	-113,58	-97,65	-73,38	-54,52
	2	-113,60	-97,42	-73,37	-54,60
	3	-113,38	-97,38	-73,40	-54,62
	4	-113,89	-97,37	-73,21	-54,59
	5	-113,72	-97,40	-73,67	-54,53
	6	-113,38	-97,26	-73,64	-54,52
Độ lệch chuẩn ‰		0,20	0,13	0,18	0,04
Giá trị trung bình ‰		-113,59	-97,41	-73,45	-54,56
Phương sai		0,04	0,02	0,03	0,00
Sai số chuẩn ‰		-0,08	0,05	0,07	0,02

Bảng 7. Kết quả phân tích giá trị $\delta^{18}\text{O}$ của một số loại táo.

Tên mẫu		Gala USA	RED USA	Táo đá	Rose Newzeland
		$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} \text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vsmow}} \text{‰}$
Số lần phân tích	1	-16,04	-13,58	-11,79	-9,78
	2	-16,06	-13,56	-11,71	-9,65
	3	-15,98	-13,48	-11,69	-9,66
	4	-15,93	-13,51	-11,73	-9,68
	5	-16,15	-13,59	-11,77	-9,69
	6	-15,95	-13,63	-11,80	-9,63
Độ lệch chuẩn ‰		0,08	0,05	0,04	0,05
Giá trị trung bình ‰		-16,02	-13,56	-11,75	-9,68
Sai số chuẩn ‰		0,03	0,02	0,02	0,02

Các kết quả phân tích $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của các loại mẫu táo từ các vùng địa lý khác nhau như táo từ Mỹ và Newzland cho thấy có sự khác nhau rõ rệt về giá trị của các thành phần đồng vị theo các vùng địa lý khác nhau. Đây là cơ sở khoa học cho việc xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm.

Kết luận

Với mục tiêu nghiên cứu xây dựng phương pháp phân tích thành phần đồng vị bền của Hydro $\delta^2\text{H}$ và Oxy $\delta^{18}\text{O}$ trong nước táo tươi để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm táo nhập khẩu, nhóm nghiên cứu đã xây dựng được phương pháp xử lý chiết chân không - đông lạnh trong 2 giờ, phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm để chiết nước từ quả táo tươi cho phân tích thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ sử dụng hệ phổ kế hấp thụ lazer LWIA - 24D. Kết quả phân tích thành phần đồng vị bền của nguyên tố Hydro, Oxy trên hệ phổ kế hấp thụ lazer LWIA - 24D cho thấy, phương pháp chiết ổn định, nước chiết thu được không bị phân tách đồng vị, đảm bảo cho phân tích tỷ số đồng vị bền.

Kết quả phân tích trên hệ phổ kế lazer cho thấy, độ lệch chuẩn đạt được lớn nhất là $\pm 0,13\text{‰}$ đối với phép đo giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\pm 0,09\text{‰}$ đối với $\delta^{18}\text{O}$. Độ chệch bias đối với các phép đo đều rất nhỏ, đạt giá trị xung quanh $\pm 1\%$.

Các kết quả phân tích $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của nước trong các mẫu táo từ các vùng địa lý khác nhau như từ Mỹ, từ Newzland cho thấy có sự khác nhau rõ rệt về giá trị thành phần đồng vị. Đây là cơ sở khoa học để hỗ trợ các nhà quản lý thị trường xác thực nguồn gốc địa lý các sản phẩm táo nhập khẩu dựa trên thành phần đồng vị bền trong nước táo.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của các đồng nghiệp trong quá trình thực hiện các thí nghiệm tại Viện Khoa học và Kỹ thuật hạt nhân. Nghiên cứu này được thực hiện từ sự hỗ trợ của đề tài thuộc Bộ Khoa học và Công nghệ. Nghiên cứu sinh được hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kahmen, E. Schefuß, D. Sachse (2013), "Leaf water deuterium enrichment shapes leaf wax n-alkane δD values of angiosperm plants I: Experimental evidence and mechanistic insight", *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, **111**, pp.39-49.
- [2] Da-wen Sun (2008), *Modern techniques for food authentication*, Academic Press.
- [3] Gerard Downey (2016), *Advances in food authenticity testing*, Woodhead Publishing.
- [4] Karyne Rogers (2017), *Isotope for food traceability and authenticity*, National Isotope Centre, GNS Science, New Zealand.
- [5] S. Kelly, S. Heaton, J. Hoogewerff (2005), "Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis", *Trends in Food Science & Technology.*, **16(12)**, pp.555-567.
- [6] P.R. Ashurst, M.J. Dennis (1996), *Food Authentication*, Blackie Academic & Professional, Doi.org/10.1002/food.19970410121.
- [7] A. Rossmann (2001), "Determination of stable isotope ratios in food analysis", *Food Reviews International*, **17(3)**, pp.347-381.
- [8] Cody Millar, Dyan Pratt, David J. Schneider, Jeffrey J. McDonnell (2018), "A comparison of extraction systems for plant water stable isotope analysis", *Rapid Commun. Mass sp.*, **32**, pp.1031-1044.
- [9] N. Orlowski, H.-G. Frede, N. Bruggemann, and L. Breuer (2013), "Validation and application of a cryogenic vacuum extraction system for soil and plant water extraction for isotope analysis", *Journal of Sensors and Sensor Systems*, **2**, pp.179-193.
- [10] TECHDOC 1783 (2016), *Supporting sampling and sample preparation tools for isotope and nuclear analysis*, International Atomic Energy Agency - Library cataloging in publication data.
- [11] Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6910 1-6:2002, Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo.
- [12] L. Araguás-Araguás, K. Rozanski, R. Gonfiantini, D. Louvat (1995), "Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses", *Journal of Hydrology*, **168**, pp.159-171.
- [13] A.G. West, S.J. Patricson, and J.R. Ehleringer (2006), "Water extraxtion times for plant and soil materials used in stable isotope analysis", *Rapid Commun. Mass sp.*, **20**, pp.1317-1321.
- [14] D. Penna, B. Stenni, M. Sanda, S. Wrede, T.A. Bogaard, A. Gobbi, M. Borga, B.M.C. Fischer, M. Bonazza, and Z. Charova (2010), "One the reproducibility and repeatability of lazer absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis", *Hydro. Earth Syst. Sci.*, **14**, pp.1551-1566.

Chế tạo và khảo sát độ bền nhiệt của pin mặt trời chất màu nhạy quang

Nguyễn Thái Hoàng, Nguyễn Thị Thùy Hương, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Lê Viết Hải*

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

Ngày nhận bài 23/8/2019; ngày chuyển phản biện 27/8/2019; ngày nhận phản biện 30/9/2019; ngày chấp nhận đăng 21/10/2019

Tóm tắt:

Pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSSC) được chế tạo theo quy trình lắp ráp riêng phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm ở Việt Nam. Pin đạt hiệu suất chuyển đổi năng lượng 8%, dòng ngắn mạch 17,5 mA/cm², thế mạch hở 0,752 V và hệ số lấp đầy 0,62, tương đương với các nghiên cứu trên thế giới. Độ bền của pin được khảo sát trong điều kiện thử nghiệm gia tốc ở 85°C trong 1.000 giờ, cho thấy tính năng của pin suy giảm đáng kể, hiệu suất giảm còn 0,83%, dòng ngắn mạch 2,5 mA/cm², thế mạch hở 0,621 V và hệ số lấp đầy 0,535. Phương pháp phổ tổng trở điện hóa (EIS) được áp dụng để xác định nguyên nhân suy giảm tính năng của pin trong quá trình phơi nhiệt trên cơ sở phân tích các mô hình mạch tương ứng với dữ liệu tổng trở. Kết quả cho thấy điện cực quang anod bị suy giảm tính năng thể hiện qua sự tăng tổng trở trên giao diện TiO₂/dung dịch điện ly sau 120 giờ phơi nhiệt. Sau 240 giờ phơi nhiệt sự giảm cấp của chất điện ly bắt đầu xảy ra, thể hiện qua sự tăng điện trở khuếch tán. Sự giảm cấp của dung dịch điện ly còn được chứng minh qua sự phục hồi tính năng của pin khi thay mới dung dịch điện ly vào pin sau 1.000 giờ phơi nhiệt.

Từ khóa: độ bền nhiệt, pin mặt trời chất màu nhạy quang, tổng trở điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.5

Đặt vấn đề

Việc khai thác, sử dụng các nguồn năng lượng hóa thạch ngày càng nhiều nhằm đáp ứng nhu cầu năng lượng cho phát triển kinh tế - xã hội và tăng dân số, đã dẫn đến nguy cơ cạn kiệt nguồn nhiên liệu và gây ra mất cân bằng môi trường sinh thái. Khí CO₂ thải ra nhiều từ quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch đã tạo ra hiệu ứng nhà kính gây ra chuỗi hiệu ứng: nóng lên toàn cầu, biến đổi khí hậu và nhiều tác hại khác đến môi trường, hệ sinh thái [1]. Sử dụng các nguồn năng lượng sạch và tái tạo để thay thế, bổ sung cho nguồn năng lượng hóa thạch truyền thống là giải pháp chiến lược cho sự phát triển bền vững của nhiều quốc gia trên toàn cầu. Trong đó năng lượng mặt trời được quan tâm nhiều bởi những ưu điểm vượt trội: (i) Năng lượng mặt trời là nguồn năng lượng sạch, không phát thải khí nhà kính, trữ lượng ổn định và vô tận; (ii) Pin mặt trời có lịch sử phát triển lâu đời từ nghiên cứu cơ bản đến thử nghiệm ứng dụng và thương mại hóa nên nền tảng khoa học khá vững chắc, cơ sở hạ tầng, kỹ thuật khá đầy đủ, tối ưu; (iii) Pin mặt trời rất tiện dụng, có thể chuyển trực tiếp năng lượng mặt trời thành điện năng, có khả năng tích hợp dễ dàng với các thiết bị sử dụng năng lượng truyền thống.

Quá trình nghiên cứu phát triển pin mặt trời qua nhiều thời kỳ đã đạt được những thành quả quan trọng, ngày càng

có nhiều chủng loại pin mặt trời được ra đời với hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao, giá thành rẻ và công nghệ chế tạo đơn giản, dễ dàng. Trong đó pin mặt trời chất màu nhạy quang là một điểm hình. Pin mặt trời chất màu nhạy quang (Dye-sensitized solar cells, DSSC) do Michael Grätzel và Brian O'Regan sáng chế và công bố năm 1991 [2]. Cấu tạo DSSC gồm có điện cực quang anod là chất màu nhạy quang Cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (tên thương mại là N3) gắn trên chất bán dẫn tinh thể nano TiO₂, điện cực catod là kim loại platin và hệ điện ly là I₃⁻/I⁻ trong dung môi acetonitrile. Pin hoạt động dựa trên sự quang hóa của chất màu nhạy quang. Khi chất màu nhạy quang bị kích thích bởi photon ánh sáng, điện tử ở trạng thái kích thích chuyển sang vùng dẫn của bán dẫn TiO₂ rồi chuyển đến catod thông qua mạch ngoài. Điện tử trên catod khử I⁻ trong dung dịch điện ly thành I₃⁻ theo phản ứng $3I^- + 2e \rightarrow I_3^-$. Chất màu nhạy quang (N3) được tái tạo từ trạng thái oxy hóa bởi I₂ trong dung dịch điện ly theo phản ứng $2N3^+ + I_2 \rightarrow 2N3 + 2I^-$ [2-8]. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin DSSC công bố trong sáng chế năm 1991 là 7,1%. Sau đó hiệu suất của pin được cải thiện lên 11% vào năm 2001 [3]. Quá trình hoạt động ngoài trời, DSSC bị suy giảm tính năng do tác động của nhiệt độ và ánh sáng. Nguyên nhân có thể do sự suy thoái chất màu nhạy quang bởi phản ứng trao đổi phối tử xảy ra giữa chất màu nhạy

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

Investigation of thermal stability of dye-sensitised solar cells

Thai Hoang Nguyen, Thi Thuy Huong Nguyen,
Le Thanh Nguyen Huynh, Viet Hai Le*

University of Science, VNUHCM

Received 23 August 2019; accepted 21 October 2019

Abstract:

The dye-sensitised solar cell (DSSC) was assembled and studied for the long - term stability under thermal ageing test at 85°C. The performances of the DSSCs before the test (fresh cell) and after ageing were characterised under irradiation of intensity of 100 mW/cm² (AM 1.5) using the solar simulator system. The fresh cell showed an energy conversion efficiency of 8%, a short-circuit current of 17.5 mA/cm², an open-circuit voltage of 0.752 V and a fill factor of 0.62. After ageing at 85°C for 1,000 hours, the cell performances decreased significantly with an energy conversion efficiency of 0.83%, a short-circuit current of 2.5 mA/cm², an open-circuit voltage of 0.621 V, and a fill factor of 0.535. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was applied to study the degradation mechanism of the cells under thermal ageing test. It was found that the loss of performance of DSSCs after the first thermal ageing in 240 hours was caused by the degradation of photoanode. By increasing the aging time, the performance of DSSCs was degraded by the degradation of the cathode and the electrolyte.

Keywords: dye-sensitised solar cells, electrochemical impedance, thermal stability.

Classification number: 2.5

quang và dung môi hoặc chất phụ gia của dung dịch điện ly; sự bay hơi dung môi trong dung dịch điện ly; quang phân hủy các chất trong pin bởi xúc tác quang TiO₂ dưới ánh sáng tử ngoại [9-11].

Việt Nam đang trên đà phát triển mạnh mẽ nguồn năng lượng mặt trời. Theo quy hoạch phát triển điện lực quốc gia điều chỉnh (2016), công suất điện mặt trời được nâng từ mức chưa đáng kể lên thành 850 MW vào năm 2020. Các công nghệ pin năng lượng ở Việt Nam chủ yếu sử dụng các sản phẩm thương mại nhập về từ các nước phát triển điển hình như Đức, Mỹ và gần đây là Trung Quốc. Để có thể tự chế tạo được pin mặt trời, bắt kịp với trình độ phát triển công nghệ pin mặt trời trên thế giới, Việt Nam cần đầu tư nghiên cứu chế tạo các loại pin mặt trời thế hệ mới, giá thành rẻ, chế tạo đơn giản như pin mặt trời chất màu nhạy quang, pin mặt trời chấm lượng tử, pin mặt trời perovskite.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày một phương pháp chế tạo pin mặt trời chất màu nhạy quang bằng công nghệ chế tạo đơn giản, có thể áp dụng trong nước với hiệu suất đạt được khá cao. Ngoài ra, chúng tôi còn áp dụng phương pháp thử nghiệm gia tốc nhiệt để khảo sát độ bền phân hủy của pin DSSC. Đồng thời áp dụng phương pháp tổng trở điện hóa để phân tích không phá mẫu nguyên nhân phân hủy của pin.

Hóa chất và phương pháp

Hóa chất

Dimethylformamide (DMF), acetonitrile, ethanol và TiCl₄ được cung cấp bởi Công ty Sigma-Aldrich (Đức). Chất nhạy quang Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato) bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II) (tên thương mại N719), dung dịch điện ly bền (HSE), nhựa nhiệt dẻo (surlyn), keo platin in lụa (platisol), keo TiO₂ loại truyền suốt ánh sáng (DSL 18NR-AO) và tán xạ ánh sáng (WER2-O), thủy tinh dẫn điện (FTO) được mua từ Công ty Dyesol (Úc).

Chế tạo pin mặt trời DSSC

Chế tạo điện cực catod: tấm thủy tinh dẫn điện (FTO) có kích thước 1,2×2 cm được khoan hai lỗ nhỏ 1 mm, sau đó tấm FTO được xử lý theo quy trình: ngâm trong nước xà phòng, rửa với nước, rửa bằng ethanol, ngâm trong dung dịch HCl 0,1 M pha trong ethanol, siêu âm trong 15 phút, rửa lại ba lần bằng nước cất và sấy khô. Tạo màng Pt trên tấm FTO bằng phương pháp in lụa. In ba lớp keo platisol bằng khung in 90T, sau mỗi lớp in, mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 120°C trong 10 phút. Sau đó màng platisol trên tấm FTO được nhiệt phân trong lò nung theo quy trình nhiệt: 350°C trong 5 phút, 450°C trong 30 phút.

Chế tạo điện cực anod: tấm FTO có kích thước 1,2×2

cm, được xử lý tương tự như catod. Sau đó tấm FTO được ngâm trong dung dịch TiCl_4 40 mM ở 70°C khoảng 30 phút rồi rửa sạch bằng nước cất và sấy khô. Tạo màng TiO_2 trên tấm FTO bằng phương pháp in lụa. In 2 lớp keo TiO_2 truyền suốt DSL 18NR-AO bằng khuôn in 34T, mỗi lớp in lụa được sấy khô ở 120°C trong 10 phút. Cuối cùng in một lớp keo TiO_2 tán xạ WER2-O và sấy khô ở 120°C . Màng keo TiO_2 trên tấm FTO được thiêu kết trong lò nung theo quy trình gia nhiệt: 200°C trong 5 phút, 300°C trong 5 phút, 375°C trong 5 phút, 450°C trong 5 phút và 500°C trong 30 phút.

Quy trình ráp pin: ghép hai điện cực anod và catod lại với nhau bằng miếng nhựa nhiệt dẻo surlyn trên bàn ép nhiệt ở 170°C trong 10 giây. Chuyển pin vào tủ thao tác để tiến hành hấp phụ chất màu nhạy quang lên TiO_2 và bơm chất điện ly trong môi trường khí trơ. Bơm 10 μl dung dịch N719 10 mM pha trong dung môi DMF vào pin thông qua hai lỗ khoan trên catod, sau đó rút dung môi và chất nhạy quang thừa ra khỏi pin bằng máy rút chân không. Thực hiện bơm - rút chất màu nhạy quang ba lần liên tục, lần cuối cùng giữ dung dịch chất màu nhạy quang trong pin khoảng 20 giờ. Sau đó rút dung môi ra khỏi pin và rửa pin bằng dung môi acetone hai lần liên tiếp. Bơm dung dịch điện ly HSE vào pin qua lỗ khoan, sau đó bịt kín lỗ khoan bằng tấm thủy tinh mỏng và phủ lên bề mặt một lớp keo epoxy. Quét một lớp keo bạc mỏng lên đầu hai điện cực để pin dẫn điện tốt hơn khi đo thông số tính năng và điện hóa.

Đo tính năng DSSC: tính năng của DSSC được đo bằng phép đo I-V trên máy Keithley model 2400 (USA) và nguồn sáng mô phỏng ánh sáng mặt trời Oriel Sol1A (Newport). Công suất ánh sáng được hiệu chỉnh về giá trị chuẩn 100 mW/cm^2 (AM 1,5) bằng một pin chuẩn silic, model 91150V (Newport).

Đo tổng trở điện hóa DSSC: tổng trở điện hóa của DSSC được đo trên máy Autolab 302N (EcoChimie, Hà Lan). Thực hiện đo tại thế mạch hở trong điều kiện pin chiếu sáng, tần số đo từ 100 kHz đến 10 mHz, biên độ thế 10 mV. Số liệu tổng trở được xử lý bằng phần mềm NOVA 1.12.

Khảo sát độ bền nhiệt của DSSC

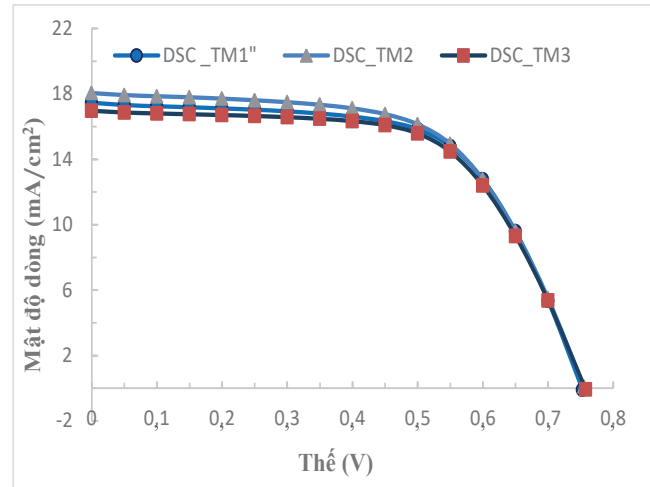
Pin DSSC phơi nhiệt ở 85°C trong tủ sấy liên tiếp trong 1.000 giờ. Tính năng và tổng trở điện hóa của pin được xác định sau những khoảng thời gian 24 giờ phơi nhiệt khác nhau.

Kết quả và bàn luận

Tính năng của pin DSSC

Đường đặc trưng I-V của 3 pin DSSC ký hiệu DSC_TM1, DSC_TM2, DSC_TM3 chế tạo cùng điều kiện, đo trên nguồn giả lập ánh sáng mặt trời với cường độ 100 mW/cm^2 được biểu diễn trên hình 1. Các thông số tính năng của

pin được liệt kê trong bảng 1 cho thấy, ba pin có tính năng tương đương nhau: mật độ dòng ngắn mạch (J_{sc}) khoảng 17-18 mA/cm^2 , thế mạch hở (V_{oc}) $\sim 0,75 \text{ V}$, hệ số lấp đầy (FF) $\sim 0,61$ và hiệu suất chuyển đổi năng lượng (η) 8,0-8,2%. Kết quả trên cho thấy quy trình chế tạo pin khá ổn định, có độ lặp lại khá tốt.

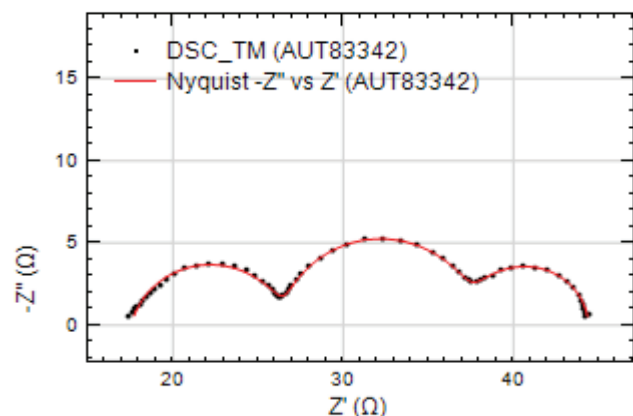


Hình 1. Đường I-V của các DSSC được chế tạo theo cùng một quy trình.

Bảng 1. Thông số tính năng của các DSSC được chế tạo theo cùng một quy trình.

Loại pin	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	Fill-factor	η (%)
DSC_TM1	17,5	0,75	0,62	8,1
DSC_TM2	18,1	0,76	0,60	8,2
DSC_TM3	17,0	0,76	0,62	8,0

Tính chất điện hóa của pin được xác định bằng phép đo tổng trở điện hóa. Hình 2 là phổ Nyquist của pin DSSC đo ở thế mạch hở, chiếu sáng 100 mW/cm^2 .



Hình 2. Tổng trở Nyquist của DSC_TM1 đo tại thế mạch hở, cường độ sáng 100 mW/cm^2 .

Tại thế mạch hở (điều kiện cân bằng động, không có dòng điện chạy trong mạch ngoài) trên điện cực catot (Pt) tồn tại cân bằng oxy hóa - khử $I_3^- + 2e \leftrightarrow 3I^-$. Quá trình điện hóa trên catot được mô phỏng tương đương với thành phần mạch vật lý $R_{pt}C_{pt}$ trong tổng trở điện hóa, tương ứng với bán cung ở tần số cao trên phổ tổng trở Nyquist (hình 2). Trong khi đó, trên anod điện tử sinh ra từ chất màu nhạy quang khi bị kích thích bởi photon ánh sáng chuyển sang vùng dẫn của bán dẫn TiO_2 . Điện tử trên TiO_2 có thể đồng thời tham gia phản ứng tái hợp với chất điện ly theo phản ứng $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ nếu quá trình chuyển điện tử trên giao diện TiO_2 /chất màu nhạy quang xảy ra chậm [12]. Như vậy quá trình điện hóa trên anod có thể mô phỏng theo hai mô hình mạch vật lý tương đương tương ứng với hai trường hợp:

1) Quá trình tái hợp chậm, mạch vật lý RC mô tả cho sự chuyển điện tử trên màng TiO_2 thể hiện bởi bán cung ở vùng tần số trung bình. Thời gian sống của điện tử trên màng TiO_2 chính là hằng số thời gian được xác định theo biểu thức:

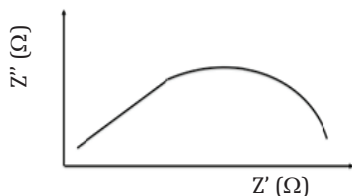
$$\tau_c = R_t C_\mu = 1/\omega = 1/2\pi f_{\max} \quad (1.1)$$

Trong đó R_t là điện trở chuyển điện tích trên màng TiO_2 , C_μ là điện dung màng TiO_2 , ω là tần số góc tương ứng với tần số tại điểm cực đại ($f_{\max}$) trên phổ tổng trở Nyquist.

2) Quá trình tái hợp nhanh, mạch vật lý Gerischer (G) mô phỏng cho phản ứng tái hợp điện tử và I_3^- đi kèm phản ứng hóa học (quá trình tái sinh chất màu nhạy quang bởi I^-). Tổng trở G (Z_G) được biểu diễn bởi biểu thức 1.2, thể hiện bởi bán cung ở vùng tần số trung bình với phần đầu thẳng, phần cuối tròn như mô tả trong hình 3 trên giản đồ Nyquist [12].

$$Z_G(\omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{k + j\omega}} \quad (1.2)$$

Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng tái sinh chất màu nhạy quang, Y_0 là độ dẫn nạp của quá trình tái hợp điện tử, j là số phức.



Hình 3. Đặc trưng của tổng trở Gerischer trên giản đồ Nyquist.

Quá trình khuếch tán giới hạn của dung dịch điện ly trong ngăn trống của pin, tổng trở được mô tả bởi thành phần O, xác định bởi biểu thức (1.3) [12, 13].

$$Z_o = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \tanh(B \sqrt{j\omega}) \quad (1.3)$$

Trong đó B đặc trưng cho tốc độ khuếch tán liên hệ với hệ số khuếch tán qua biểu thức $B^2 = \frac{l^2}{D}$. Khi $B < \sqrt{3}$ tổng trở khuếch tán tương đương với thành phần ($R_d C_d$) thể hiện bởi bán cung ở tần số thấp trên phổ Nyquist. Hệ số khuếch tán (D) của dung dịch điện ly xác định bởi biểu thức (1.4) [14-17].

$$D = \frac{l^2}{3C_d R_d} \quad (1.4)$$

Trong đó l là độ dày lớp khuếch tán, tương đương với khoảng cách giữa anod và catot (khoảng 60 μm = độ dày lớp surlyn), R_d , C_d lần lượt là điện trở và điện dung khuếch tán.

Tổng trở điện hóa của pin DSSC_TM 1 (hình 2) được mô phỏng bằng mạch tương đương $[R_s(R_{pt}Q_{pt})(R_tQ_\mu)(R_dC_d)]$. Trong đó Q_{pt} , Q_μ , C_d là các hằng số pha không đổi thay thế cho các đại lượng điện dung C_{pt} , C_μ , C_d trong trường không lý tưởng [15]. Các thông số điện hóa được xử lý bằng phần mềm NOVA 1.11 cho giá trị như trong bảng 2.

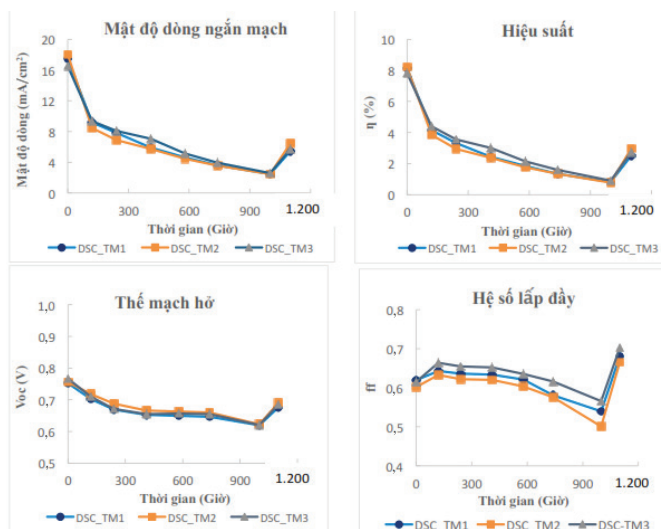
Bảng 2. Thông số tổng trở điện hóa của DSC_TM1 đo tại Voc, chiếu sáng 100 mW/cm².

Pin	Giao diện Pt/dung dịch điện ly		Giao diện TiO ₂ /dung dịch điện ly			Khuếch tán chất điện ly		
	R_{pt} (Ω)	Q_{pt} (μS)	τ_e (ms)	R_t (Ω)	Q_{μ} (μS)	R_d (Ω)	Q_d (mS)	$D \times 10^5$ (cm ² /s)
DSC_TM1	9,54	13,9	7,98	13,6	972	7,12	53,0	4,59
DSC_TM2	9,23	15,0	7,98	13,8	948	7,57	57,5	4,81
DSC_TM3	9,67	12,8	7,98	13,3	988	6,74	52,1	4,43

Khảo sát độ bền nhiệt của pin DSSC

Pin DSSC được phơi nhiệt ở 85°C trong 1.000 giờ liên tục. Tại những thời điểm 0, 120, 240, 410, 580, 740 và 1.000 giờ phơi nhiệt, pin DSSC được đánh giá tính năng và đo tổng trở điện hóa. Thông số tính năng của pin ở hình 4, bảng 3 cho thấy các pin DSSC có hiệu suất chuyển đổi năng lượng (η) trung bình là 8% khi chưa phơi nhiệt. Tuy nhiên sau 120 giờ phơi nhiệt đầu tiên, hiệu suất pin giảm nhanh xuống còn 4% và giảm chậm dần theo thời gian ủ nhiệt. Hình 4 cho thấy sự giảm hiệu suất đồng biến với sự suy giảm mật độ dòng ngắn mạch (I_{sc}) chứng tỏ nguyên nhân của sự giảm tính năng của pin là do sự giảm dòng quang điện. Trong khi đó, thế mạch hở (V_{oc}), hệ số lấp đầy (FF) giảm nhẹ (khoảng 10%) sau 1.000 giờ phơi nhiệt. Kết quả trên cho thấy nguyên nhân suy giảm tính năng của pin chủ yếu là do sự giảm cấp của điện cực quang anod (có thể là do sự giảm cấp của chất màu nhạy quang dưới tác động của nhiệt độ [18, 19]) và một phần do sự phân hủy của chất điện ly. Sự phân hủy của chất điện ly được kiểm chứng bằng

cách thay chất điện ly mới vào pin đã suy giảm tính năng sau 1.000 giờ phơi mẫu. Kết quả cho thấy hiệu suất của pin phục hồi từ 0,8% lên 2,7% (hình 4, bảng 3). Các thông số tính năng của pin đều được phục hồi, trong đó mật độ dòng quang điện J_{sc} phục hồi 34% từ 2,5 lên 5,9 mA/cm², thế mạch hở 10% và hệ số lấp đầy phục hồi 100%. Nguyên nhân suy giảm tính năng của pin được phân tích sâu hơn trên cơ sở phân tích dữ liệu tổng trở điện hóa.



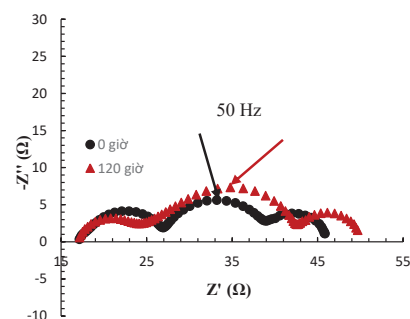
Hình 4. Thông số tính năng của các pin DSSC thay đổi theo thời gian phơi nhiệt ở 85°C liên tiếp trong 1.000 giờ và sự phục hồi tính năng của pin sau khi thay chất điện ly.

Bảng 3. Thông số tính năng trung bình của các pin DSSC thay đổi theo thời gian ủ nhiệt ở 85°C, trong 1.000 giờ và sự phục hồi tính năng của pin sau khi thay chất điện ly.

Thời gian ủ nhiệt (giờ)	η (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF
0	8,1	0,76	17,4	0,61
120	4,1	0,71	9,0	0,65
240	3,3	0,68	7,6	0,64
410	2,6	0,66	6,2	0,64
580	1,9	0,66	4,7	0,62
740	1,4	0,65	3,7	0,59
1.000	0,8	0,62	2,5	0,54
Thay chất điện ly mới	2,7	0,68	5,9	0,68

Hình 5 biểu diễn phổ tổng trở Nyquist của pin DSC_TM1 trước và sau 120 giờ phơi nhiệt ở 85°C được đo tại thế mạch hở, cường độ sáng 100 mW/cm². Trên phổ đồ nhận thấy bán cung thứ hai (vùng tần số trung bình, đặc trưng cho quá trình điện hóa trên giao diện TiO₂/dung dịch điện ly) thay đổi hình dạng và tăng độ lớn sau 120 giờ phơi nhiệt. Trong khi đó tổng trở trên giao diện catod/dung dịch điện ly và tổng trở khuếch tán của dung dịch điện ly không thay

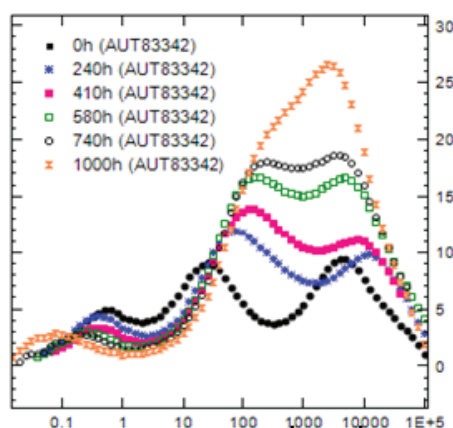
đổi nhiều. Chứng tỏ sự suy giảm tính năng của pin DSSC sau 120 giờ phơi nhiệt liên quan đến quá trình giảm cấp trên điện cực quang anod. Hình 5 cho thấy tổng trở ở vùng tần số trung bình trên phổ Nyquist của pin DSSC sau 120 giờ phơi nhiệt đặc trưng cho tổng trở Gerischer, tương ứng với trường hợp quá trình tái hợp xảy ra đáng kể trong pin. Phổ tổng trở Nyquist của pin DSC_TM1 theo thời gian ủ nhiệt được biểu diễn trên hình 6 cho thấy, trong khoảng thời gian dưới 400 giờ phơi nhiệt, tổng trở thay đổi (tăng) chủ yếu ở vùng tần số trung bình, tương ứng với quá trình điện hóa trên điện cực quang anod, trong khi tổng trở khuếch tán dung dịch điện ly không thay đổi nhiều. Phổ Bode góc pha cho thấy, giá trị đỉnh tần số trung bình tăng rõ rệt, chứng tỏ thời gian sống của điện tử trên màng TiO₂ giảm đi nhiều. Sự giảm thời gian sống của điện tử là do các điện tử trên TiO₂ bị tái hợp bởi chất điện ly. Trong khi đó, đỉnh tần số thấp đặc trưng cho quá trình khuếch tán chất điện ly thay đổi không đáng kể, chứng tỏ sự suy giảm tính năng của pin trong giai đoạn này ít liên quan đến dung dịch điện ly. Như vậy, sự phơi nhiệt pin DSC ở nhiệt độ 85°C tác động rõ ràng đến điện cực quang anod TiO₂ theo khuynh hướng tăng khả năng tái kết hợp giữa điện tử và I₃⁻ (biểu hiện bởi sự tăng độ dẫn nạp của quá trình tái hợp), giảm khả năng tái sinh chất màu nhạy quang (giảm hằng số tốc độ phản ứng tái sinh chất màu nhạy quang), kết quả dẫn tới làm giảm dòng quang điện (J_{sc}), giảm hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin theo thời gian ủ nhiệt.



Hình 5. Phổ tổng trở của pin DSC_TM1 tại t=0 giờ và t=120 giờ ủ nhiệt tại 85°C.

Khi thời gian phơi mẫu kéo dài hơn 400 giờ, sự giảm cấp trên catod thể hiện rõ rệt qua sự tăng điện trở chuyển điện tích R_{pt} (hình 6, bảng 5).

Hoạt động của một pin DSSC là chuỗi của nhiều quá trình xảy ra liên tục, một khi điện tử bị tái kết hợp mạnh do sự phân hủy nhiệt, điện tử chuyển sang bán dẫn TiO₂ bị hạn chế, ảnh hưởng đến các quá trình tiếp theo như giảm phản ứng chuyển điện tích trên catod (R_{pt} tăng). Ngoài ra, sự phân hủy nhiệt của các chất màu nhạy quang đã làm giảm tốc độ tái sinh của chúng (k giảm), tác động làm giảm dòng quang điện và giảm hiệu suất của pin DSSC.



Hình 6. Phổ Nyquist và Bode góc pha của DSC_TM1 thay đổi theo thời gian phơi mẫu ở 85°C.

Bảng 4. Sự thay đổi thông số mạch điện theo thời gian ủ nhiệt ở 85°C của pin DSC_TM1.

Thời gian (giờ)	Giao diện Pt/ dung dịch điện ly		Giao diện TiO ₂ / dung dịch điện ly		Khuếch tán chất điện ly	
	R_{ct} (Ω)	Y_0 (mS)	Y_0 (mS)	k (s ⁻¹)	Y_0 (mS)	$B(s^{1/2}) \times 10^2$
120	7,25	16,7	93,1	1,23	5,63	9,46
240	9,95	48,5	98,9	1,19	4,57	8,37
410	16,2	277	117	1,08	3,25	7,29
580	22,3	105	118	0,79	2,21	7,15
740	27,4	114	136	0,57	1,95	6,63
1.000	41,7	19,5	168	0,21	1,18	5,79

Kết luận

Pin DSSC được chế tạo theo quy trình mới của phòng thí nghiệm đạt hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao (8%). Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin bị suy giảm nhanh (khoảng 50%) sau 120 giờ phơi nhiệt ở 85°C trong tối, và giảm còn 0,8% sau 1.000 giờ phơi nhiệt. Phân tích tổng trở điện hóa của pin DSSC cho thấy, sự suy giảm nhanh tính năng của pin DSSC theo thời gian phơi nhiệt ở 85°C do sự phân hủy của điện cực quang anod xảy ra trước. Sau đó mới xảy ra sự phân hủy của dung dịch điện ly và điện cực catod. Phương pháp tổng trở điện hóa sử dụng khá hiệu quả trong việc phân tích, đánh giá độ bền nhiệt của pin DSSC. Các thông số động học như thời gian sống của điện tử, tốc độ phản ứng tái hợp, hệ số khuếch tán của dung dịch điện ly được xác định chi tiết. Ngoài ra, phương pháp tổng trở điện hóa là phương pháp đo không phá hủy mẫu nên cũng có thể được áp dụng để xác định độ bền hoạt động thực tế của pin dưới điều kiện chiếu sáng, chịu tải.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh qua đề tài mã số HS2015-18-01. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Dincer, C. Acar (2015), "A review on clean energy solutions for better sustainability", *International Journal of Energy Research*, **39**, pp.585-606.
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, **353**, pp.737-740.
- [3] M. Gratzel (2001), "Photoelectrochemical cells", *Nature*, **414**, pp.338-344.
- [4] M. Gratzel (2005), "Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cell", *Inorganic Chemistry*, **44**, pp.6841-6851.
- [5] M. Grätzel (2003), "Dye-sensitized solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, pp.145-153.
- [6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson (2010), "Dye - sensitized solar cell", *Chemical Reviews*, **110**(11), pp.6595-6663.
- [7] J. Gong, J. Liang, K. Sumathy (2012), "Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, pp.5848-5860.
- [8] Haider Iftikhar, Gabriela Gava Sonai, Syed Ghufan Hashmi, Ana Flávia Nogueira and Peter David Lund (2019), "Progress on electrolytes development in dye-sensitized solar cells", *Materials*, **12**(12), p.1998.
- [9] D. Bari, N. Wrachien, R. Tagliaferro, S. Penna, T.M. Brown, A. Reale, A. Di Carlo, G. Meneghesso, A. Cester (2011), "Thermal stress effects on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs)", *Microelectronics Reliability*, **51**, pp.1762-1766.
- [10] A.G. Kontos, T. Stergiopoulos, V. Likodimos, D. Milliken, H. Desilvesto, G. Tulloch, P. Falaras (2013), "Long-term thermal stability of liquid dye solar cells", *J. Phys. Chem. C.*, **117**, pp.8636-8646.
- [11] S.K. Yadav, S. Ravishankar, S. Pescetelli, A. Agresti, F. Fabregat-Santiago, A. Di Carlo (2017), "Stability of dye-sensitized solar cells under extended thermal stress", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**(33), pp.22546-22554.
- [12] Q. Wang, J.-E. Moser, M. Grätzel (2005), "Electrochemical impedance spectroscopic analysis of dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B.*, **109**, pp.14945-14953.
- [13] S. Sarker, H.W. Seo, and D.M. Kim (2013), "Electrochemical impedance spectroscopy of dye-sensitized solar cells with thermally degraded N719 loaded TiO₂", *Chemical Physics Letters*, **585**, pp.193-197.
- [14] Ross Macdonald and William B. Johnson (2005), *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, pp.83-86.
- [15] T.H. Nguyen, H.M. Tran, T.P.T. Nguyen (2013), "Application of electrochemical impedance spectroscopy in characterization of mass- and charge transfer processes in dye-sensitized solar cells", *ECS Trans.*, **50**, pp.49-58.
- [16] J. Bisquert, L. Bertoluzzi, I. Mora-Sero, and G. Garcia-Belmonte (2014), "Theory of impedance and capacitance spectroscopy of solar cells with dielectric relaxation, drift-diffusion transport, and recombination", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(33), pp.18983-18991.
- [17] Subrata Sarker, A.J. Saleh Ahammad, Hyun Woo Seo, and Dong Min Kim (2014), "Electrochemical impedance spectra of dye-sensitized solar cells: fundamentals and spreadsheet calculation", *International Journal of Photoenergy*, Article ID 851705, 17 pages.
- [18] Hoang Thai Nguyen, Ha Minh Ta, Torben Lund (2007), "Thermal thiocyanate ligand substitution kinetics of the solar cell dye N719 by acetonitrile, 3-methoxypropionitrile, and 4-tert-butylpyridine", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91**, pp.1934-1942.
- [19] G. Xue, Y. Guo, T. Yu, J. Guan, X. Yu, J. Zhang, J. Liu, Z. Zou (2012), "Degradation mechanisms investigation for long-term thermal stability of dye-sensitized solar cells", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, pp.1496-1511.

Hiệu suất của bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài cho công trình kim loại ngầm trong môi trường đất

Nguyễn Ngọc Phong, Đỗ Chí Linh*, Phạm Hồng Hạnh, Phạm Thy San, Ngô Thị Ánh Tuyết

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 18/11/2019; ngày chuyển phản biện 22/11/2019; ngày nhận phản biện 25/12/2019; Ngày chấp nhận đăng 31/12/2019

Tóm tắt:

Các hệ thống bồn chứa và các hệ thống ống dẫn đặt ngầm trong môi trường đất là các cơ sở hạ tầng thiết yếu của nền kinh tế. Dưới ảnh hưởng của các điều kiện môi trường như độ ẩm, pH..., vấn đề ăn mòn của các công trình kim loại ngầm trong đất gây ảnh hưởng rất lớn về kinh tế cũng như kỹ thuật. Bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài (ICCP) là một phương pháp hiệu quả nhất trong chống ăn mòn cho các công trình ngầm trong môi trường đất và được quan tâm nghiên cứu nhiều trên thế giới. Trong nghiên cứu này, phương pháp bảo vệ catot ICCP sử dụng anot trợ nền titan phủ hỗn hợp oxit kim loại (MMO) chống ăn mòn cho kim loại thép cacbon trong môi trường đất đã được triển khai. Ảnh hưởng của các môi trường đất khác nhau đến tốc độ ăn mòn của các ống thép cacbon cũng đã được khảo sát. Cuối cùng, hiệu suất bảo vệ catot tại các giá trị điện thế bảo vệ $-0,85$ V, $-0,95$ V và $-1,05$ V (Ag/AgCl) trong các môi trường đất khác nhau đã được nghiên cứu đánh giá.

Từ khóa: anot trợ phủ hỗn hợp oxit kim loại MMO, ăn mòn, bảo vệ catot, điện thế bảo vệ, môi trường đất.

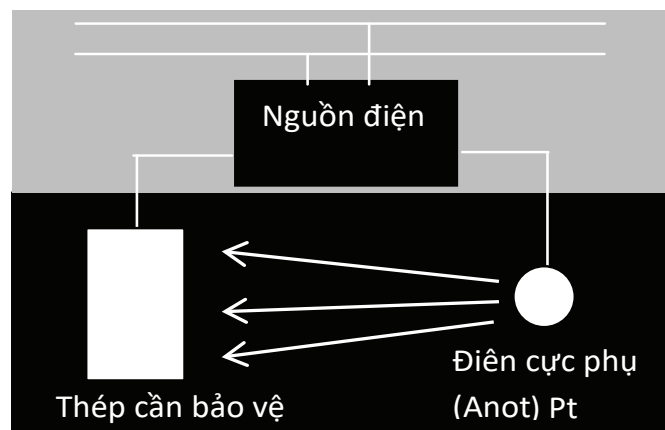
Chỉ số phân loại: 2.5

Mở đầu

Các hệ thống đường ống dẫn ngầm trong môi trường đất và các bể chứa là các cơ sở hạ tầng thiết yếu của ngành công nghiệp. Trong môi trường đất, các công trình kim loại rất dễ bị ăn mòn và đây là một vấn đề nghiêm trọng cả về kỹ thuật cũng như kinh tế. Theo một số khảo sát, khoảng 70% các ống kim loại đen bị hư hỏng do vấn đề ăn mòn tại các nước Canada, Anh và Úc [1]. Có nhiều yếu tố khác nhau của môi trường đất có ảnh hưởng nghiêm trọng đến tốc độ ăn mòn của các công trình kim loại trong đất, bao gồm pH, độ ẩm, độ dẫn điện, nhiệt độ, độ thấm... Các nguyên nhân này cũng dẫn đến sự đa dạng của các loại hình ăn mòn các công trình kim loại trong môi trường đất như ăn mòn đều, ăn mòn lỗ, ăn mòn khe và ăn mòn hốc [1, 2].

Chống ăn mòn kim loại là yêu cầu bắt buộc theo các tiêu chuẩn kỹ thuật quốc tế và trong nước khi thi công xây dựng các công trình ngầm trong môi trường đất. Có nhiều phương pháp khác nhau có thể sử dụng chống ăn mòn cho các công trình kim loại trong môi trường đất như sử dụng sơn phủ, chất ức chế... trong đó, phương pháp bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài ICCP là hiệu quả nhất, với thời gian bảo vệ có thể lên tới 30 năm tùy theo mục đích sử dụng. Nguyên tắc của phương pháp bảo vệ catot là ngăn cản sự hình thành các vùng anot trên bề mặt kim loại bằng cách cung cấp đủ điện tử đến các vùng anot để không cho quá trình ăn mòn

kim loại xảy ra. Hình 1 là sơ đồ nguyên lý của phương pháp bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài ICCP. Trong hệ thống ICCP, cực âm của nguồn điện một chiều được nối với công trình cần bảo vệ và cực dương nối với điện cực phụ (gang silic, graphite, hợp kim chì, Pt, hỗn hợp oxit dẫn điện...) được nhúng trong môi trường điện ly. Khi có một dòng điện một chiều DC được áp vào từ một điện cực phụ qua môi trường điện ly đến bề mặt kim loại, dòng điện sẽ ưu tiên chạy đến vùng catot, do đó điện thế ở vùng này sẽ dịch chuyển về phía âm do phân cực catot và đạt đến điện thế của vùng anot. Khi catot phân cực đến điện thế bằng điện thế anot thì những pin ăn mòn sẽ bị loại trừ.



Hình 1. Nguyên lý bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài.

*Tác giả liên hệ: Email: linhdc@ims.vast.ac.vn

Efficiency of impressed current cathodic protection for underground metallic structures

Ngoc Phong Nguyen, Chi Linh Do*,
Hong Hanh Pham, Thy San Pham, Thi Anh Tuyet Ngo

*Institute of Materials Science,
Vietnam Academy of Science and Technology*

Received 18 November; accepted 31 December 2019

Abstract:

All over the world, gas, water and oil pipelines, storage tanks and many other structures buried in the soil have been played an important role in the economy. Under the soil environmental factors such as moisture, pH, etc the corrosion of metallic structures buried in soil or in contact with soil has caused the serious engineering and economic problems. Impressed current cathodic protection ICCP has been the most effective method for corrosion prevention of the underground metallic structures. In this paper, an ICCP system using titanium anode coated with mixed metallic oxides MMO for corrosion prevention of ferrous pipelines was investigated. The influence of various soil environment on corrosion rate of ferrous pipelines was also evaluated. Finally, the efficiency of ICCP system at protection potentials of -0.85 V, -0.95 V, and -1.05 V (Ag/AgCl) in the various soil environments was studied.

Keywords: corrosion, impressed current cathodic protection ICCP, mixed metallic oxides MMO, protection potentials, soil.

Classification number: 2.5

Hiện nay, công nghệ ICCP đã được áp dụng phổ biến trong chống ăn mòn cho các công trình ngầm trong đất. Tiêu chuẩn phổ biến áp dụng trong phương pháp là điện thế bảo vệ của công trình cần đạt được tối thiểu -850 mV (Ag/AgCl) [1, 3]. Tuy nhiên, trong môi trường đất, sự đồng đều vật chất là rất khó xảy ra nên hiệu suất chống ăn mòn khi áp dụng phương pháp ICCP là rất khác nhau. Do đó, các nghiên cứu về ảnh hưởng của các thông số môi trường đất, các thông số bảo vệ của hệ thống ICCP và mô phỏng môi trường nghiên cứu đánh giá hiệu suất hệ thống bảo vệ ICCP vẫn đang rất được quan tâm nghiên cứu trên thế giới [4-6].

Tại Việt Nam, việc chống ăn mòn cho các công trình ngầm cũng đã được quan tâm nghiên cứu bởi các trường đại học và viện nghiên cứu chuyên ngành. Phương pháp ICCP cũng đã được nghiên cứu ứng dụng cho bảo vệ một số công trình ngầm trong đất. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội đã nghiên cứu bảo vệ tuyến đường ống dẫn xăng dầu của Xí nghiệp xăng dầu B12 Quảng Ninh bằng hệ anốt gang silic. Các tuyến ống dẫn ngầm trong đất tại Nhà máy đạm Phú Mỹ, đạm Cà Mau, Nhà máy lọc dầu Bình Sơn (Dung Quất) cũng đã được lắp đặt hệ thống ICCP. Tuy nhiên, việc chế tạo và lắp đặt hệ thống bảo vệ tại các nhà máy này đều do các công ty nước ngoài thực hiện. Từ năm 2006 Viện Khoa học Vật liệu đã nghiên cứu chế tạo điện cực anốt trên cơ sở titan phủ hỗn hợp ôxit kim loại (MMO) để ứng dụng trong một số lĩnh vực, trong đó có lĩnh vực bảo vệ catot chống ăn mòn. Hệ anốt trên phủ hỗn hợp ôxit kim loại quý hiếm này mặc dù có giá thành đầu tư cao nhưng thể hiện nhiều tính năng vượt trội, nên ngày nay được áp dụng rộng rãi trên khắp thế giới. Năm 2010 Viện Khoa học Vật liệu đã thiết kế chế tạo hệ thống bảo vệ catot cho Xí nghiệp xăng dầu Vũng Tàu để bảo vệ tuyến đường ống dẫn xăng dầu chạy dưới biển từ cảng xuất nhập vào đất liền. Như vậy, việc nghiên cứu thiết kế chế tạo hệ thống ICCP chống ăn mòn cho các công trình ngầm là rất cần thiết nhằm làm chủ được công nghệ và cung cấp thiết bị thay thế các thiết bị nhập ngoại. Trong nghiên cứu này, công nghệ bảo vệ catot ICCP sử dụng anốt trên nền titan phủ hỗn hợp ôxit kim loại MMO chống ăn mòn cho kim loại thép cacbon trong môi trường đất đã được triển khai. Ảnh hưởng của các môi trường đất khác nhau đến ăn mòn kim loại thép cacbon cũng đã được khảo sát. Cuối cùng, hiệu suất bảo vệ catot tại các giá trị điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V (Ag/AgCl) trong các môi trường đất khác nhau đã được nghiên cứu đánh giá.

Thực nghiệm

Chế tạo điện cực anốt trên MMO

Anốt trên nền titan phủ hỗn hợp ôxit kim loại MMO được chế tạo bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Dung dịch phủ lên bề mặt titan để tạo lớp phủ ôxit được chuẩn bị từ các muối kim loại: clorua ruthenium $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, clorua iridi

$\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ và clorua titan TiCl_3 . Ngoài ra còn dùng một số hoá chất khác trong quá trình chế tạo anot như butanol, HCl ... Thành phần dung dịch phủ và quy trình tạo lớp phủ ôxit theo tài liệu [7, 8].

Chuẩn bị môi trường đất trong thí nghiệm

Để khảo sát ảnh hưởng của điện trở đất đến hiệu suất bảo vệ catot, ba loại đất có thành phần khác nhau đã được chuẩn bị trong nghiên cứu, bao gồm:

- Mẫu đất 1 (M1): đất thịt trộn cát sông tỷ lệ 1: 1 về khối lượng.
- Mẫu đất 2 (M2): đất thịt trộn cát sông tỷ lệ 1: 3 về khối lượng.
- Mẫu đất 3 (M3): đất thịt trộn cát sông tỷ lệ 1: 3 về khối lượng và pha thêm Cl^- nồng độ 500 ppm.

Các mẫu đất sau khi pha trộn được đổ vào hộp gỗ có kích thước 300x80x80 cm được chia làm ba khoang. Hình ảnh của hệ thống bảo vệ catot được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Hình ảnh chuẩn bị thí nghiệm bảo vệ catot cho các mẫu thép trong môi trường đất.

Thí nghiệm bảo vệ catot

Chín mẫu ống thép (ký hiệu tương ứng O1, O2, O3, O4, O5, O6, O7, O8 và O9) được chôn trong các môi trường đất khác nhau M1, M2 và M3. Mỗi môi trường đất được chôn ba mẫu cùng với điện cực anot MMO và các mẫu này được áp các điện thế bảo vệ tương ứng là -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V đo theo điện cực so sánh Ag/AgCl . Các giá trị điện thế này được đo và điều chỉnh hàng ngày sử dụng một hệ thống biến trở. Các giá trị dòng điện đi qua mỗi mẫu được đo bằng ampe kế và ghi lại giá trị theo thời gian. Thời gian thử nghiệm được thực hiện trong 100 ngày. Ngoài ra, các mẫu thép không được bảo vệ catot cũng được chôn với cùng điều kiện để làm đối chứng.

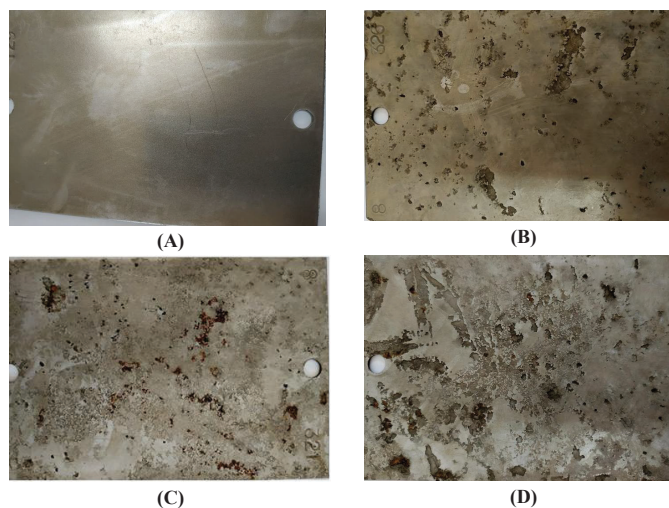
Các mẫu thép được nghiên cứu đánh giá bằng phương pháp chụp ảnh và phương pháp tổn hao khối lượng. Trong phương pháp tổn hao khối lượng, các mẫu được xác định khối lượng trước và sau khi thử nghiệm bảo vệ catot. Khối lượng của mẫu thép được đo bằng cân có độ chính xác tới 0,01 g. Từ các kết quả này có thể tính được tổn hao khối lượng của các mẫu khi có và không có bảo vệ catot. Thêm nữa, cũng từ các giá trị tổn hao khối lượng này có thể xác định được hiệu suất bảo vệ catot tại các điều kiện khác nhau theo công thức:

$$\text{Hiệu suất bảo vệ} = \frac{\Delta m_1 - \Delta m_2}{\Delta m_1} \times 100$$

Trong đó: Δm_1 là tổn hao khối lượng của các mẫu không được bảo vệ catot, g; Δm_2 là tổn hao khối lượng của các mẫu có bảo vệ catot, g.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu ăn mòn của mẫu thép trong môi trường đất



Hình 3. Bề mặt mẫu thép trước và sau thử nghiệm ăn mòn trong môi trường đất với thời gian 100 ngày: (A) Mẫu trước thử nghiệm, (B) Mẫu thử nghiệm trong môi trường đất M1, (C) Mẫu thử nghiệm trong môi trường đất M2, (D) Mẫu thử nghiệm trong môi trường đất M3.

Hình 3 là hình ảnh bề mặt mẫu thép trước và sau khi thử nghiệm. Các mẫu trước thử nghiệm có bề mặt sạch và bóng. Sau thử nghiệm ăn mòn trong đất với thời gian 100 ngày, quan sát bề mặt mẫu có thể thấy rõ các mẫu đã bị ăn mòn cục bộ và xuất hiện rất nhiều các lỗ và hốc ăn mòn. Điều này có thể do đặc trưng môi trường đất có sự rất không đồng đều nên dễ tạo ra sự khác biệt về nồng độ chất gây ăn mòn trên toàn bộ bề mặt mẫu. Bề mặt mẫu thử nghiệm trong môi trường đất M3 dường như bị ăn mòn nhiều hơn với sự xuất hiện của mật độ hốc ăn mòn nhiều hơn. Nguyên nhân có thể được lý giải do sự có mặt thêm của ion Cl^- với nồng độ 500 ppm đã làm giảm điện trở của đất và làm tăng tốc độ ăn mòn của mẫu thép.

Bảng 1 là các giá trị điện thế ăn mòn của các mẫu thép trong các môi trường đất khác nhau trước khi được áp dòng điện bảo vệ. Nhìn chung, các giá trị điện thế của các mẫu thép đều khá âm, chứng tỏ các mẫu này có thể sẽ bị ăn mòn nhiều trong các môi trường đất thử nghiệm.

Bảng 1. Điện thế ăn mòn của các mẫu thép trong các môi trường đất khác nhau.

Môi trường đất	M1			M2			M3		
Mẫu	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Điện thế ăn mòn (mV; Ag/AgCl)	-324	-365	-381	-462	-372	-392	-543	-551	-461

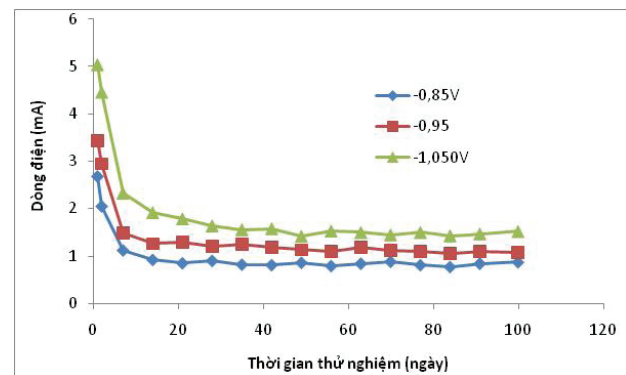
Bảng 2 trình bày các kết quả đo tổn hao khối lượng của các mẫu thép đã được thử nghiệm 100 ngày trong các môi trường đất khác nhau. Mẫu thép chôn trong môi trường M3 có giá trị tổn hao khối lượng lớn nhất (lên tới 9,48 g), trong khi các giá trị này tương ứng với các môi trường M1 và M2 chỉ là 3,30 và 6,08 g. Điều này có nghĩa tốc độ ăn mòn của mẫu thép trong môi trường đất M3 là cao nhất.

Bảng 2. Tổn hao khối lượng các mẫu thép không bảo vệ sau 100 ngày thử nghiệm trong các môi trường đất khác nhau.

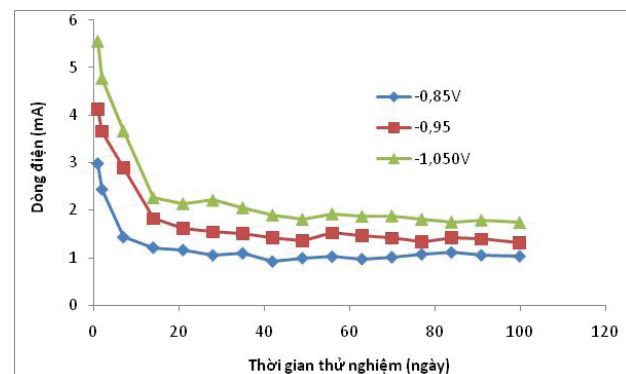
Môi trường đất	M1	M2	M3
Tổn hao khối lượng (g)	3,30	6,08	9,48

Nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường đất đến hiệu suất bảo vệ catot

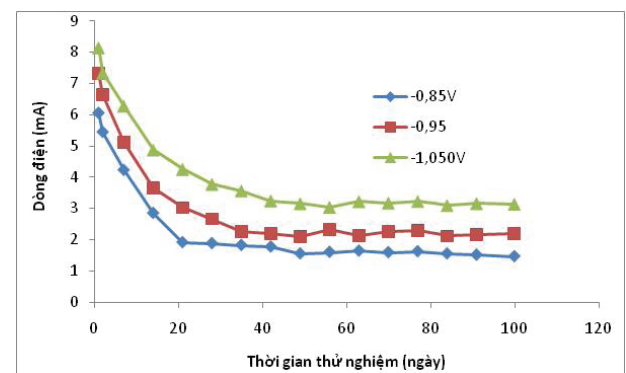
Sau khi đấu điện vận hành hệ thống bảo vệ catot, giá trị dòng điện đi qua mỗi mẫu sẽ được đo theo thời gian thử nghiệm. Hình 4 biểu diễn đồ thị thay đổi của giá trị dòng điện bảo vệ theo thời gian thử nghiệm tại các điện thế bảo vệ của hệ thống ICCP khác nhau. Nhìn chung, trong thời gian thử nghiệm ban đầu, các giá trị dòng điện bảo vệ cần rất cao. Điều này có thể được giải thích do khi bắt đầu, các mẫu cần năng lượng đủ lớn để dịch chuyển trạng thái bề mặt sang một cân bằng mới. Các phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt mẫu giúp dịch chuyển cân bằng của quá trình ăn mòn kim loại theo hướng giảm tốc độ hòa tan của sắt [1, 3, 5]. Sau một thời gian thử nghiệm, các giá trị dòng điện bảo vệ giảm xuống và dần ổn định. Lúc này, bề mặt mẫu đã đạt cân bằng và hiệu quả của quá trình bảo vệ catot đã trở nên rất đáng kể. Và từ thời điểm này, mẫu chỉ cần một dòng điện không lớn cũng đã đủ để duy trì cho điện thế bề mặt đủ cho yêu cầu bảo vệ. Trên các đồ thị, sự ổn định của giá trị dòng điện bảo vệ catot cho các mẫu đã được đảm bảo trong suốt 100 ngày thử nghiệm. Điều này cũng chứng tỏ, điện cực anot trơ MMO chế tạo sử dụng trong thử nghiệm này đã có tính chất điện rất tốt, vận hành hiệu quả và đã đảm bảo duy trì quá trình cung cấp dòng điện cho cả hệ thống bảo vệ catot trong suốt thời gian thử nghiệm.



Môi trường đất M1



Môi trường đất M2

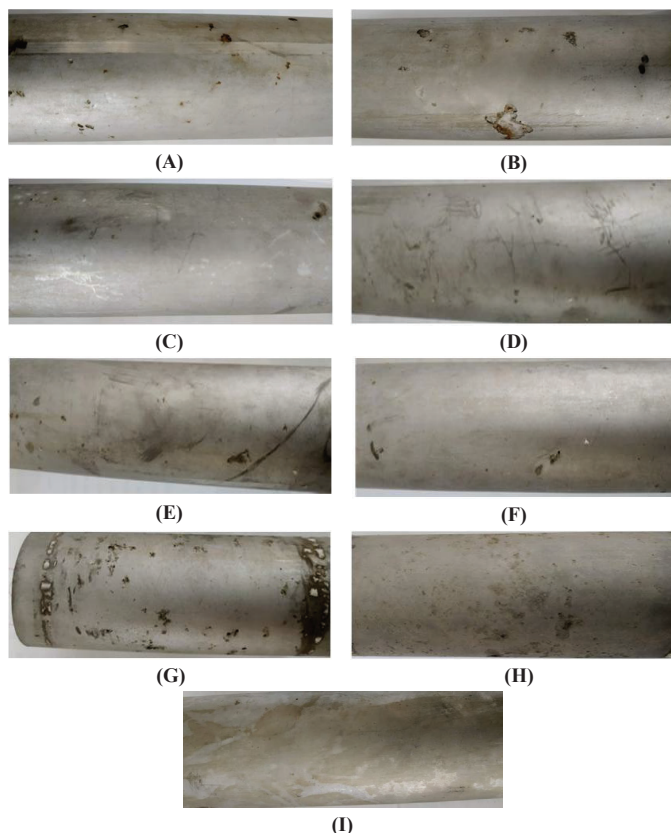


Môi trường đất M3

Hình 4. Đồ thị thay đổi dòng điện của các mẫu được áp điện thế bảo vệ khác nhau trong các môi trường đất M1, M2 và M3 với thời gian thử nghiệm 100 ngày.

Sau 100 ngày thử nghiệm bảo vệ catot, các mẫu ống thép được lấy ra khỏi các môi trường đất và tiến hành đo đạc, đánh giá hiệu suất bảo vệ catot. Hình 5 là hình ảnh bề mặt của các mẫu ống thép được bảo vệ catot tại các điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V trong các môi trường đất M1, M2 và M3. So với các mẫu đối chứng không được bảo vệ, bề mặt các ống vẫn giữ được sự nhẵn mịn và xuất hiện rất ít các lỗ và hốc ăn mòn. Điều này đã xác nhận hiệu quả chống ăn mòn của phương pháp bảo vệ catot. Với các mẫu

thử nghiệm trong môi trường đất M3, tại các giá trị điện thế bảo vệ thấp, bề mặt mẫu vẫn xuất hiện các hốc ăn mòn. Hiện tượng này chỉ chấm dứt hoàn toàn khi sử dụng giá trị điện áp bảo vệ -1,05 V. Điều đó có thể do môi trường đất M3 có điện trở thấp và sự có mặt thêm của ion Cl^- đã làm tăng tốc độ ăn mòn nên điều kiện bảo vệ catot cũng cần được áp dụng với tiêu chuẩn cao hơn.



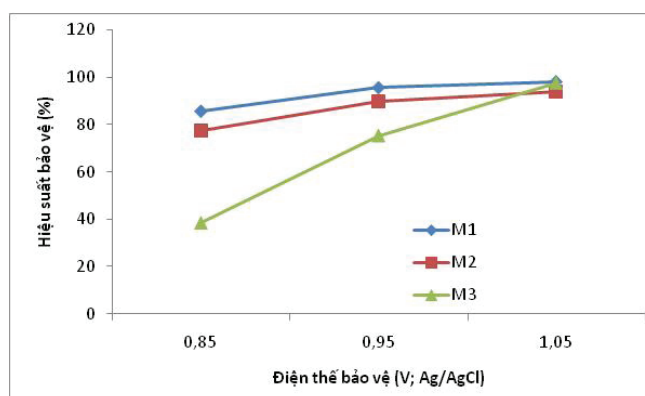
Hình 5. Hình ảnh bề mặt của các mẫu ống thép được bảo vệ catot tại các điện thế bảo vệ và môi trường đất khác nhau: (A) Điện thế bảo vệ -0,85 V trong môi trường đất M1; (B) Điện thế bảo vệ -0,95 V trong môi trường đất M1; (C) Điện thế bảo vệ -1,05 V trong môi trường đất M1; (D) Điện thế bảo vệ -0,85 V trong môi trường đất M2; (E) Điện thế bảo vệ -0,95 V trong môi trường đất M2; (F) Điện thế bảo vệ -1,05 V trong môi trường đất M2; (G) Điện thế bảo vệ -0,85 V trong môi trường đất M3; (H) Điện thế bảo vệ -0,95 V trong môi trường đất M3; (I) Điện thế bảo vệ -1,05 V trong môi trường đất M3.

Các mẫu sau thử nghiệm được đánh giá tổn hao khối lượng bằng phương pháp cân mẫu trước và sau khi thử nghiệm. Bảng 3 thể hiện các kết quả tổn hao trọng lượng của các mẫu được bảo vệ catot tại các điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V trong các môi trường đất M1, M2 và M3. Khi có bảo vệ catot, tốc độ ăn mòn của các mẫu thép giảm xuống rất nhiều. Tại giá trị điện thế bảo vệ -1,05 V, các mẫu thép có tổn hao trọng lượng rất nhỏ, nghĩa là các mẫu hầu như đã không bị ăn mòn.

Bảng 3. Kết quả đo tổn hao khối lượng của các mẫu ống thép được bảo vệ catot tại các điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V trong các môi trường đất M1, M2 và M3.

Môi trường đất	Điện thế bảo vệ (V; Ag/AgCl)		
	-0,85 V	-0,95 V	-1,05 V
M1	0,75 g	0,64 g	0,59 g
M2	0,47 g	0,27 g	0,19 g
M3	2,03 g	1,50 g	0,23 g

Bảng cách so sánh tương đối các giá trị tổn hao khối lượng của các mẫu khi có và không có bảo vệ catot, giá trị hiệu suất bảo vệ catot cho các mẫu đã được tính toán và rút ra. Hình 6 là đồ thị biểu diễn hiệu suất bảo vệ catot cho các mẫu tại các giá trị điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V trong các môi trường đất M1, M2 và M3. Các giá trị hiệu suất bảo vệ đều tăng khi tăng giá trị điện thế bảo vệ. Với môi trường đất M3, hiệu suất bảo vệ chỉ đạt khoảng 39% khi áp điện thế bảo vệ -0,85 V. Tại giá trị điện thế -1,05 V, hiệu suất bảo vệ catot đạt được rất cao, lên tới 98% trong cả ba loại môi trường đất.



Hình 6. Đồ thị hiệu suất bảo vệ catot cho các mẫu tại các giá trị điện thế bảo vệ -0,85 V, -0,95 V và -1,05 V trong các môi trường đất M1, M2 và M3.

Kết luận

1) Môi trường đất có ảnh hưởng nhiều đến tốc độ ăn mòn của các mẫu thép. Trong điều kiện thử nghiệm 100 ngày, các mẫu thép bị ăn mòn cục bộ với sự xuất hiện rất nhiều các lỗ và hốc ăn mòn. Mẫu thép chôn trong môi trường M3 bị ăn mòn nhiều nhất, với giá trị tổn hao khối lượng lớn nhất lên tới 9,8 g.

2) Hiệu suất chống ăn mòn của hệ thống bảo vệ catot ICCP trong ba loại môi trường đất khác nhau đã được nghiên cứu đánh giá. Với điện áp bảo vệ -1,05 V (Ag/AgCl), hiệu suất bảo vệ cao nhất cho các mẫu thép chôn trong đất của hệ thống bảo vệ catot ICCP lên tới 98%, nghĩa là các mẫu thép hầu như không bị ăn mòn.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài NCVCC 04.07/19-19. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Lazzari, P. Pedferri (2006), *Cathodic protection, 1st edision*.
- [2] A.E. Romer, G.E. Bell (2001), *Causes of external corrosion on buried water mains*, Pipeline Division Specialty Conference.
- [3] TCVN 6051:1995, Hệ bảo vệ catot - Yêu cầu thiết kế, lắp đặt và kiểm tra.
- [4] Muhammad Wasim, Shahrukh Shoaib, N.M. Mubarak, Inamuddin, Abdullah M. Asiri (2018), “Factors influencing corrosion of metal pipes in soils”, *Environmental Chemistry Letters*, **16**, pp.879-961.
- [5] Roman Kodym, Dalimil Snita, Vlastimil Fíla, Karel Bouzek, Milan Kouril (2017), “Investigation of processes occurring at cathodically protected underground installations: Mathematical modeling of reaction transport processes in soil”, *Corrosion Science*, **120**, pp.28-41.
- [6] Mingjie Dai, Jing Liu, Feng Huang, Yaohua Zhang, Y. Frank Cheng (2018), “Effect of cathodic protection potential fluctuations on pitting corrosion of X100 pipeline steel in acidic soil environment”, *Corrosion Science*, **143**, pp.428-437.
- [7] Nguyễn Ngọc Phong, Đỗ Chí Linh, Phạm Hồng Hạnh, Phạm Quang Ngân, Phạm Xuân Ngọc (2019), “Nghiên cứu phát triển hệ thống bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài chống ăn mòn vỏ tàu biển”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam series B*, **61(3)**, tr.53-57.
- [8] Nguyễn Ngọc Phong, Đỗ Chí Linh, Phạm Hồng Hạnh, Phạm Xuân Ngọc (2017), “Nghiên cứu điện cực anot trợ hỗn hợp oxit kim loại cho bảo vệ catot chống ăn mòn vỏ tàu biển”, *Tạp chí Hóa học*, **55**, tr.388-391.

Phân lập và tuyển chọn vi khuẩn acetic chịu nhiệt từ hạt ca cao lên men

Huỳnh Xuân Phong¹, Nguyễn Minh Tiến¹, Nguyễn Ngọc Thanh¹, Toshiharu Yakushi², Kazunobu Matsushita², Ngô Thị Phương Dung¹, Bùi Hoàng Đăng Long^{1*}

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

²Khoa Nông nghiệp, Đại học Yamaguchi, Nhật Bản

Ngày nhận bài 23/8/2019; ngày chuyển phản biện 26/8/2019; ngày nhận phản biện 26/9/2019; ngày chấp nhận đăng 1/11/2019

Tóm tắt:

Vi khuẩn acetic có vai trò quan trọng trong quá trình lên men acid acetic nhằm sản xuất nhiều sản phẩm có ích trong công nghiệp và đời sống. Nghiên cứu nhằm mục đích phân lập và tuyển chọn vi khuẩn acetic có khả năng chịu nhiệt và lên men acid từ ca cao. Các chủng vi khuẩn phân lập được đánh giá khả năng sinh acid và chịu nhiệt đến 43°C. Các chủng tuyển chọn được định danh đến mức độ loài bằng kỹ thuật sinh học phân tử. Kết quả đã phân lập được 16 chủng vi khuẩn acetic (AAB) từ 7 mẫu hạt ca cao lên men ở Bến Tre và Tiền Giang. Sơ tuyển được 10 chủng có đường kính vùng sáng trong khoảng 19-23 mm sau 48 giờ ủ ở 37°C trên môi trường bromocresol green ethanol agar. Kết quả cho thấy cả 10 chủng phân lập đều có khả năng phát triển ở nhiệt độ 43°C trên môi trường YPGD chứa 4% (v/v) ethanol. Tuyển chọn được 3 chủng AAB chịu nhiệt có khả năng lên men acid tốt là BT1H, BT2B1 và TG1D1 với nồng độ acid acetic đạt được sau 5 ngày lên men ở 37°C lần lượt là 4,45; 3,95 và 3,85% (w/v). Chủng BT2B1 được định danh là *Acetobacter pasteurianus*, chủng BT1H và TG1D1 được xác định là *Acetobacter tropicalis*.

Từ khóa: *Acetobacter pasteurianus*, *Acetobacter tropicalis*, phân lập, tuyển chọn vi khuẩn acetic chịu nhiệt.

Chỉ số phân loại: 2.8

Đặt vấn đề

Acid acetic là nguyên liệu được sử dụng phổ biến cho các ngành công nghiệp thực phẩm như sản xuất giấm, rau quả muối chua, công nghiệp nhuộm, in, chế biến mùn cưa, công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Từ hàng thế kỷ trước, lên men acid acetic hay còn gọi là lên men giấm đã được biết là quá trình lên men tự nhiên từ dịch chứa ethanol bởi một nhóm vi khuẩn lên men acid acetic rất quan trọng được gọi chung là vi khuẩn acid acetic (acetic acid bacteria - AAB) [1].

Các vi khuẩn lên men acid acetic đầu tiên được phát hiện là *Acetobacter aceti* (Beijerinck năm 1898) và *Gluconobacter suboxydans* (Kluyver và de Leeuw năm 1924) và được gọi chung là nhóm vi khuẩn acid acetic (AAB) [2]. Hiện nay, các nhà khoa học đã phân loại nhóm AAB thuộc họ Acetobacteraceae với 10 giống: *Acetobacter*, *Gluconobacter*, *Acidomonas*, *Gluconacetobacter*, *Asaia*, *Kozakia*, *Swaminathania*, *Saccharibacter*, *Neoasaia* và *Granulibacter* [3, 4]. Trong đó, *Acetobacter* và *Gluconobacter* được sử dụng lên men acid acetic phổ biến nhất vì chúng có khả năng oxy hóa rượu tạo acid acetic với nồng độ cao.

Trong những năm gần đây, việc gia tăng nhiệt độ toàn cầu dẫn đến một số thách thức nghiêm trọng trong việc lên men với quy mô công nghiệp vì những hệ thống làm lạnh lớn tiêu tốn quá nhiều năng lượng để giữ ở nhiệt độ tối ưu. Nhiệt độ thích hợp cho quá trình lên men acid acetic trong khoảng 30°C và quá trình lên men này luôn được giữ ổn định để đảm bảo quá trình lên men tối ưu. Nhiệt độ gia tăng thêm chỉ khoảng 2-3°C cũng là nguyên nhân gây bất lợi không chỉ cho mức độ lên men mà còn ảnh hưởng đến hiệu quả lên men [2, 5]. Vì vậy, việc phân lập và tuyển chọn các dòng vi khuẩn chịu nhiệt lên men acid acetic thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học [2, 6-8]. Qua đó có thể tiến tới một quy trình sản xuất giấm và các sản phẩm lên men từ AAB ở quy mô công nghiệp, mang lại hiệu quả kinh tế cao cho nhà sản xuất và giảm giá thành cho người tiêu dùng. Bên cạnh đó, việc phân lập và định danh các dòng AAB cũng góp phần làm phong phú thêm nguồn đa dạng sinh học, đặc biệt là nguồn vi sinh vật.

Quá trình lên men ca cao có sự tham gia đầu tiên của nấm men, sau đó là vi khuẩn và nhiệt độ trong thùng ủ thay đổi trong quá trình ủ, trong đó có sự tham gia của vi khuẩn acetic chuyển hóa rượu thành acid acetic [9]. Sản phẩm ca cao lên men tốt nhất ở nhiệt độ khá cao, đến 40-45°C [10].

*Tác giả liên hệ: bhdlong@ctu.edu.vn

Isolation and selection of thermotolerant acetic acid bacteria from fermented cocoa beans

Xuan Phong Huynh¹, Minh Tien Nguyen¹,
Ngoc Thanh Nguyen¹, Toshiharu Yakushi²,
Kazunobu Matsushita², Thi Phuong Dung Ngo¹,
Hoang Dang Long Bui^{1*}

¹Biotechnology Research and Development Institute, Can Tho University

²Faculty of Agriculture, Yamaguchi University, Japan

Received 23 August 2019; accepted 1 November 2019

Abstract:

Acetic acid bacteria (AAB) play an important role in the acetic acid fermentation in order to manufacture many useful products. The aim of this study was to isolate and select the thermotolerant acetic acid bacteria from fermented cocoa beans with high acid production. Acid acetic bacterial isolates were evaluated the acid production capacity and thermotolerant ability up to 43°C. The selected isolates were identified at species level using molecular techniques. As the result, 16 strains of AAB were isolated from 7 samples of fermented cocoa beans collected from Ben Tre and Tien Giang provinces. Ten isolates had high acid-producing yield with the diameter of yellow zone (19-23 mm) after 48 hours at 37°C on the bromocresol green ethanol agar medium. These 10 isolates could also grow at 43°C on the YPGD agar medium (added with 4.0% (v/v) of ethanol). Three thermotolerant isolates including BT1H, BT2B1, and TG1D1 were selected due to their good performances during fermentation with the concentrations of total acid produced at 4.45, 3.95, and 3.85% (w/v) respectively after 5 days of fermentation at 37°C. The isolate BT2B1 was identified as *Acetobacter pasteurianus* while BT1H and TG1D1 were *Acetobacter tropicalis*.

Keywords: *Acetobacter pasteurianus*, *Acetobacter tropicalis*, isolation, selection of thermotolerant acetic acid bacteria.

Classification number: 2.8

Vấn đề ẩm lên toàn cầu đang ảnh hưởng lớn đến các quá trình chuyển hóa sinh học, đặc biệt là lên men acid acetic do vi khuẩn acid acetic rất nhạy cảm với nhiệt độ (tối ưu ở 30°C [2]). Từ đó cho thấy quá trình lên men cao ở nhiệt độ khá cao là nguồn tiềm năng để có thể phân lập các loài vi khuẩn acetic chịu nhiệt. Nghiên cứu này nhằm phân lập, tuyển chọn và xác định hình thái, đặc điểm sinh hóa của các chủng vi khuẩn acid acetic chịu nhiệt được phân lập từ cao lên men.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên vật liệu và hóa chất

Mẫu hạt cao lên men tại thời điểm 2-4 ngày của quá trình lên men được thu về từ tỉnh Bến Tre, Tiền Giang và được trữ ở nhiệt độ 2-8°C. Môi trường YPGD (yeast extract 5 g/l, peptone 5 g/l, glycerol 5 g/l, D-glucose 5 g/l) và môi trường PM (5 g/l D-glucose, 20 g/l glycerol, 10 g/l yeast extract, 10 g/l peptone, 10% (v/v) dịch trích khoai tây) [8]. Môi trường bromocresol green ethanol agar (ethanol 0,2%, yeast extract 0,3%, bromocresol green 0,01%) [8]. Các hóa chất khác: CaCO₃, ethanol, phenolphthalein, NaOH... của Merck (Đức) và HiMedia Laboratories (Ấn Độ).

Phương pháp nghiên cứu

Phân lập và xác định đặc điểm hình thái và sinh hóa vi khuẩn acetic:

Cân 5 g mẫu cho vào bình tam giác có sẵn 50 ml nước cất vô trùng và pha loãng mẫu ở các nồng độ 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴ và 10⁻⁵. Sau đó, cấy trải trên môi trường YPGD agar có bổ sung 4% (v/v) ethanol, 2% (w/v) agar và 0,5% (w/v) CaCO₃. Ủ hiếu khí ở 37°C trong 24-48 giờ [2]. Quan sát và lựa chọn các khuẩn lạc tạo vòng halo trên môi trường là AAB. Khuẩn lạc AAB sẽ tạo vòng sáng xung quanh vì vi khuẩn này tạo ra acid acetic hòa tan CaCO₃ làm mất màu trắng đục của CaCO₃. Tiếp theo, cấy chuyển nhiều lần để thu được chủng AAB thuần với các tế bào đồng nhất. Quan sát hình dạng, đo kích thước tế bào và khuẩn lạc. Thực hiện nhuộm Gram, thử nghiệm catalase và oxidase.

Khảo sát khả năng sinh acid acetic của các chủng vi khuẩn acetic:

Tăng sinh các chủng AAB trong ống nghiệm chứa môi trường YPGD trong 24 giờ ở 37°C trong điều kiện hiếu khí. Nhỏ 1 giọt dung dịch nuôi cấy lên giữa đĩa môi trường thạch màu xanh chứa bromocresol green ethanol agar (ethanol 0,2%, yeast extract 0,3%, bromocresol green 0,01%) và ủ hiếu khí ở 37°C trong 24 giờ. Đo và so sánh các vòng màu vàng sinh ra xung quanh AAB sau 24 giờ và 48 giờ [8, 11]. Thử nghiệm được thực hiện 3 lần để lấy giá trị trung bình và các chủng có khả năng sinh acid tốt sẽ được lựa chọn để thử khả năng chịu nhiệt.

Đánh giá khả năng chịu nhiệt của các chủng AAB:

Cây chuyển các chủng AAB được tuyển chọn vào môi trường YPGD chứa 4% (v/v) ethanol. Ủ hiếu khí ở các mức nhiệt độ 35, 37, 39, 41 và 43°C. Theo dõi và đánh giá sự phát triển của các chủng AAB sau 2 và 3 ngày như sau: phát triển mạnh (đường cấy đậm và liên tục), phát triển trung bình (đường cấy nhạt và liên tục, hoặc đậm và đứt quãng), phát triển yếu (đường cấy nhạt và đứt quãng) [8, 11].

Tuyển chọn chủng AAB chịu nhiệt có khả năng sinh acid cao:

Mục đích nhằm tuyển chọn các chủng AAB lên men mạnh có khả năng phát triển tốt ở nhiệt độ cao. Nuôi ủ các chủng AAB trong ống nghiệm chứa 5 ml môi trường YPGD trong 48 giờ, lắc 150 vòng/phút ở 30°C. Rút 1 ml dịch tăng sinh cho vào 99 ml môi trường YPGD (bổ sung 4% (v/v) ethanol) và ủ lắc ở 35, 37 và 39°C [11, 12]. Xác định hàm lượng acid sinh ra mỗi ngày trong 7 ngày bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng NaOH 0,1 N. So sánh và tuyển chọn các chủng AAB có khả năng lên men acid tốt nhất.

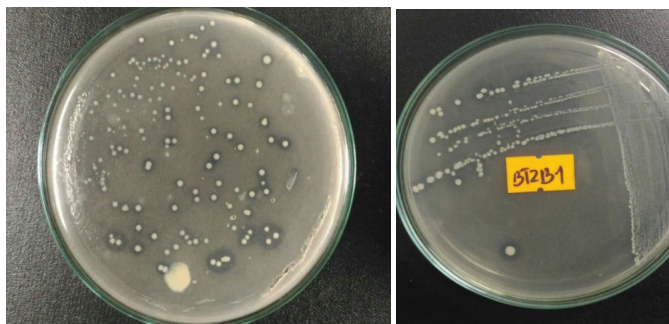
Định danh các chủng AAB chịu nhiệt được tuyển chọn:

Các chủng AAB tuyển chọn được ly trích DNA và định danh với cặp mồi để khuếch đại trình tự vùng bảo tồn trên 16S rDNA của nhóm α -Proteobacteria: 27F (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') và 1525R (5'-AAAGGAGGTGATCCAGCC-3') [8]. Sản phẩm PCR được giải trình tự sử dụng hệ thống giải trình tự ABI PRISM 3100 (Applied Biosystems, USA). Dựa trên trình tự 16S rDNA để phân tích và so sánh với trình tự các chủng vi khuẩn trên ngân hàng dữ liệu NCBI.

Kết quả và thảo luận

Phân lập tuyển chọn chủng AAB

Mười sáu chủng AAB đã được phân lập từ 7 mẫu hạt ca cao lên men ở Bến Tre và Tiền Giang. Các khuẩn lạc AAB tạo vòng halo trên môi trường YPGD agar bổ sung 4% (v/v) ethanol và 0,5% CaCO₃ (hình 1). Kết quả nhuộm Gram, thử nghiệm oxidase, catalase các chủng vi khuẩn phân lập được tổng hợp ở bảng 1.



Hình 1. Khẩn lạc trên môi trường YPGD agar (bổ sung 0,5% CaCO₃).

Bảng 1. Ký hiệu chủng phân lập và các đặc tính cơ bản của 16 chủng AAB.

Nguồn phân lập	STT	Chủng	Nhuộm Gram	Oxidase	Catalase
Xã An Khánh, Châu Thành, Bến Tre	1	BT1G	Gram âm	-	+
	2	BT1H	Gram âm	-	+
	3	BT1K1	Gram âm	-	+
Xã Phú Mỹ, Châu Thành, Bến Tre	4	BT2G	Gram âm	-	+
	5	BT2A2	Gram âm	-	+
	6	BT2E	Gram âm	-	+
	7	BT2F	Gram âm	-	+
	8	BT2B2	Gram âm	-	+
	9	BT2K	Gram âm	-	+
	10	BT2B1	Gram âm	-	+
	11	BT2H	Gram âm	-	+
	12	BT2C2	Gram âm	-	+
	13	BT2A1	Gram âm	-	+
Xã Hội Xuân, Cai Lậy, Tiền Giang	14	TG1C2	Gram âm	-	+
	15	TG1D1	Gram âm	-	+
Phường 10, TP. Mỹ Tho, Tiền Giang	16	TG2B	Gram âm	-	+

Tất cả 16 chủng AAB đều cho kết quả Gram âm vì tế bào có màu đỏ sau khi nhuộm với thuốc nhuộm safaranin. Tất cả 16 chủng AAB đều cho kết quả oxidase âm tính (thuốc thử không bị oxy hóa thành màu xanh dương của indolphenol) [13]. Tất cả 16 chủng AAB cho kết quả dương tính do có enzyme catalase, thủy phân H₂O₂ thành H₂O và O₂. Từ kết quả nhuộm Gram, thử nghiệm oxidase và catalase thu được cho thấy các chủng phân lập phù hợp với các đặc điểm điển hình của AAB [14].

Khả năng sinh acid acetic của các chủng AAB phân lập

Khả năng sinh acid của các chủng AAB được đánh giá bằng đường kính vòng sáng màu vàng xung quanh khuẩn lạc. Kết quả cho thấy kích thước vòng sáng của 16 chủng AAB ở thời điểm 24 giờ không có sự khác biệt về mặt thống kê (bảng 2). Tuy nhiên, kích thước vòng sáng của 16 chủng AAB ở thời điểm 48 giờ có sự khác biệt ý nghĩa về mặt thống kê. Trong đó, 10 chủng AAB được sơ tuyển với kích thước vòng sáng từ 19 mm trở lên ở thời điểm 48 giờ được đánh giá có khả năng sinh acid mạnh hơn 6 chủng còn lại. Do đó, 10 chủng được sơ tuyển để đánh giá khả năng chịu nhiệt.

Bảng 2. Khả năng sinh acid acetic của 16 chủng AAB.

STT	Chủng	Kích thước vòng sáng (mm)	
		Sau 24 giờ	Sau 48 giờ
1	BT1G	9,33 ^{cde}	17,0 ^{abc}
2	BT1H	9,0 ^{bcd}	19,33 ^d
3	BT1K1	8,0 ^{ab}	16,33 ^{ab}
4	BT2A1	9,33 ^{cde}	19,33 ^d
5	BT2A2	10,0 ^{de}	21,0 ^e
6	BT2B1	10,0 ^{de}	21,0 ^e
7	BT2B2	8,67 ^{bc}	17,33 ^{bc}
8	BT2C2	8,67 ^{bc}	17,67 ^c
9	BT2E	10,0 ^{de}	21,0 ^e
10	BT2F	8,0 ^{ab}	19,0 ^d
11	BT2G	8,0 ^{ab}	16,0 ^a
12	BT2H	7,33 ^a	16,0 ^a
13	BT2K	11,33 ^f	21,67 ^c
14	TG1C2	10,33 ^{ef}	19,0 ^d
15	TG1D1	11,33 ^f	23,0 ^f
16	TG2B	9,67 ^{cde}	19,33 ^d

Giá trị trong bảng là giá trị trung bình của 3 lần lặp lại. Các giá trị trung bình trong cùng một cột theo sau có các mẫu tự giống nhau thể hiện sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê ở mức độ tin cậy 95%.

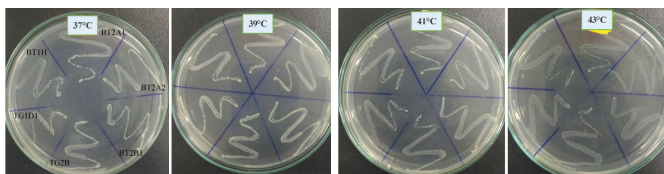
Khả năng chịu nhiệt của các chủng AAB

Mười chủng AAB đã sơ tuyển được cấy vào môi trường YPGD có bổ sung 4% (v/v) ethanol và ủ ở các mức nhiệt độ 37, 39, 41 và 43°C. Kết quả thử nghiệm khả năng chịu nhiệt cho thấy, sự phát triển khuẩn lạc trên môi trường YPGD có bổ sung 4% (v/v) ethanol của 10 chủng AAB không có sự khác biệt sau 48 giờ và 72 giờ (bảng 3). Sau 48 giờ ủ, tất cả các chủng đều phát triển ở 37, 39, 41 và 43°C (hình 2). Ở 37°C, tất cả 10 chủng phát triển mạnh; ở 39°C có 7 chủng phát triển mạnh, 3 chủng (BT2F, BT2K và BT2A1) phát triển trung bình; ở 41°C chủng BT1H phát triển mạnh, 9 chủng còn lại phát triển trung bình; ở 43°C có 5 chủng phát triển trung bình, 5 chủng phát triển yếu. So với nghiên cứu gần đây của Huỳnh Thị Hoàng Anh [12], chủng B2-3 chỉ phát triển tốt ở 37°C, còn chủng B3-2 phát triển tốt ở 37 và 39°C nhưng cả hai chủng không phát triển ở 43°C sau 48 giờ ủ. Từ đó cho thấy, 10 chủng AAB được sơ tuyển trong nghiên cứu này có khả năng chịu nhiệt cao hơn so với 2 chủng B2-3 và B3-2.

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm khả năng chịu nhiệt ở 37, 39, 41 và 43°C.

STT	Chủng	Sau 48 giờ				Sau 72 giờ			
		37°C	39°C	41°C	43°C	37°C	39°C	41°C	43°C
1	BT1H	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++
2	BT2A2	+++	+++	++	+	+++	+++	++	+
3	BT2E	+++	+++	++	+	+++	+++	++	+
4	BT2F	+++	++	++	+	+++	++	++	+
5	BT2K	+++	++	++	++	+++	++	++	++
6	BT2B1	+++	+++	++	++	+++	+++	++	+
7	BT2A1	+++	++	++	++	+++	++	++	++
8	TG1C2	+++	+++	++	+	+++	+++	++	+
9	TG1D1	+++	+++	++	+	+++	+++	++	+
10	TG2B	+++	+++	++	++	+++	+++	++	++

Ghi chú: (+) phát triển yếu, (++) phát triển trung bình, (+++) phát triển mạnh.

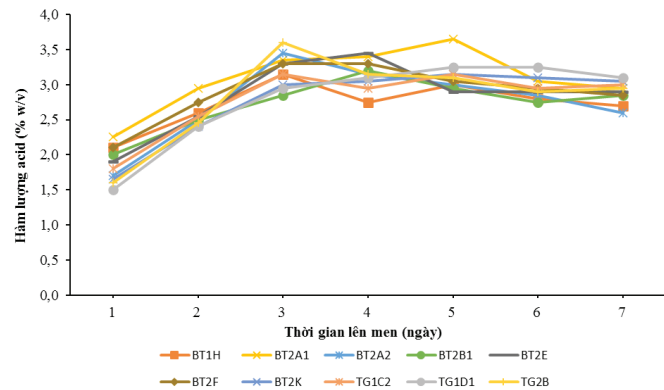


Hình 2. Sự phát triển của AAB ở 37, 39, 41 và 43°C (môi trường YPGD, 48 giờ).

Tuyển chọn chủng AAB chịu nhiệt có khả năng sinh acid tốt

Biểu đồ hàm lượng acid của 10 chủng AAB ở 35°C cho thấy khả năng sinh acid của các chủng tương đối đều nhau, tăng dần từ ngày 1 đến ngày 5 và có khuynh hướng giảm sau đó (hình 3). Tất cả 10 chủng đều tăng trong 3 ngày đầu lên men, đáng chú ý là chủng TG2B đạt hàm lượng acid cao nhất ở mức 3,60% (w/v) chỉ trong 3 ngày lên men, trong khi các chủng còn lại đạt giá trị acid cao nhất là ở ngày 4 hoặc ngày 5. Trong đó, chủng BT2A1 có lượng acid đạt cao nhất

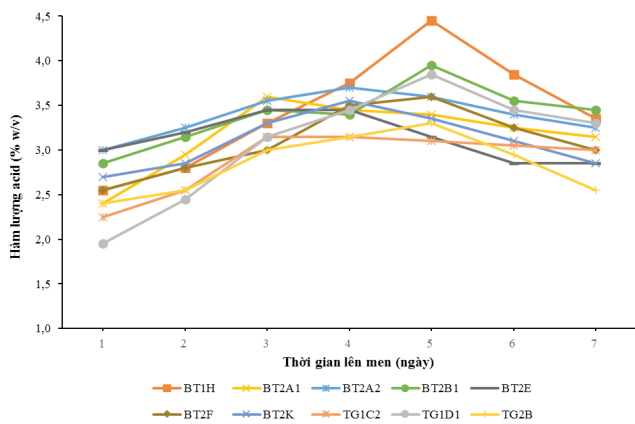
ở ngày 5 với hàm lượng acid là 3,65% (w/v) và chủng BT2E đạt hàm lượng acid cao nhất là ở ngày lên men thứ 4 (đạt được 3,45% (w/v)).



Hình 3. Hàm lượng acid acetic của 10 chủng AAB ở 35°C.

Hàm lượng acid sinh ra của các chủng BT1H, BT2A2, BT2F, TG1C2 và TG2B tăng từ ngày 1 đến ngày 3 (lần lượt là 3,15; 3,45; 3,30; 3,15 và 3,60% (w/v)) và đều giảm sau đó nhưng hàm lượng acid ở ngày thứ 5 vẫn duy trì ở mức trên 3,0% (w/v) (trong khoảng 3,0-3,15% (w/v)). Ba chủng BT2B1, BT2E và TG1D1 tăng khá đều từ ngày 1 đến ngày 4 (lần lượt là 3,20; 3,45 và 3,25% (w/v)) và cũng giảm sau đó, hàm lượng acid ở ngày 5 trong khoảng 2,85-2,95% (w/v). Nồng độ acid acetic có sự giảm là do một số loài AAB không chỉ có khả năng oxy hóa ethanol thành acid acetic mà còn có thể tiếp tục oxy hóa acid acetic thành nước và CO₂ [8]. Chủng BT2A1 có giá trị hàm lượng acid cực đại với 3,65% (w/v) ở ngày thứ 5 và cao nhất so với giá trị hàm lượng acid cực đại của các chủng còn lại. So với hàm lượng acid của 2 chủng đã tuyển chọn từ nghiên cứu của Huỳnh Thị Hoàng Anh [12] là B2-3 (4,44%) và B3-2 (5,08%) thì hàm lượng acid của chủng BT2A1 ở ngày thứ 5 thấp hơn khá nhiều nhưng cao hơn 2 chủng C2 (3,56%) và NH2 (3,44%) đã được tuyển chọn từ nghiên cứu của Nguyễn Thị Ngọc Giao [15].

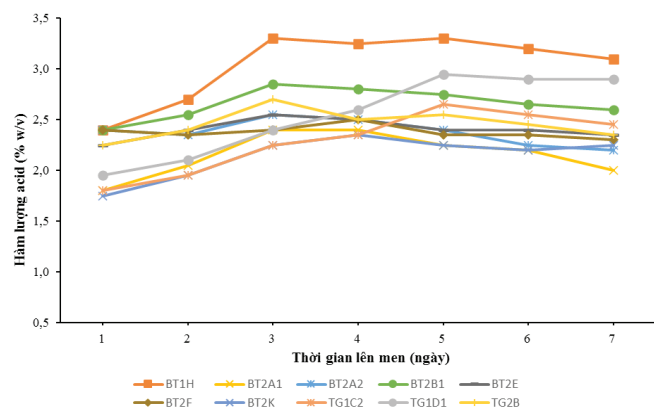
Kết quả từ biểu đồ hình 4 cho thấy, hầu hết 10 chủng AAB đều có khả năng sinh acid khá tương đồng ở 37°C. Cụ thể, hàm lượng acid đều tăng theo thời gian lên men và đạt giá trị cực đại trong khoảng 3 đến 5 ngày lên men. Chủng BT1H, BT2B1, BT2F, TG1D1 và TG2B có hàm lượng acid đạt cao nhất ở ngày 5 lần lượt là 4,45; 3,95; 3,60; 3,85 và 3,30% (w/v). Hàm lượng acid của chủng BT2A1 tối đa đạt được vào ngày lên men thứ 3, đạt mức 3,45% (w/v), sau đó giảm nhưng vẫn duy trì ở mức 3,40% (w/v) vào ngày lên men thứ 5. Bốn chủng BT2A2, BT2E, BT2K và TG1C2 có hàm lượng acid đạt cao nhất vào ngày lên men thứ 4 (lần lượt là 3,70; 3,45; 3,55 và 3,15% (w/v)). Hàm lượng acid của 4 chủng này giảm nhẹ ở ngày lên men thứ 5, đạt lần lượt ở mức 3,60; 3,15; 3,35 và 3,10% (w/v).



Hình 4. Hàm lượng acid acetic của 10 chủng AAB ở 37°C.

Kết quả cho thấy 3 chủng BT1H, BT2B1 và TG1D1 có hàm lượng acid ở ngày 5 đạt cao nhất, lần lượt là 4,45; 3,75 và 3,85% (w/v), cao hơn so với giá trị hàm lượng acid của các chủng còn lại ở ngày 5 (chỉ trong khoảng 3,30-3,70% (w/v)). So với 2 chủng B2-3 và B3-2 đã được tuyển chọn từ nghiên cứu của Huỳnh Thị Hoàng Anh [12], chủng BT1H với 4,45% (w/v) ở ngày 5 khá tương đồng với chủng B2-3 (4,44%) nhưng lại thấp hơn chủng B3-2 (5,08%); chủng BT2B1 và TG1D1 có hàm lượng acid ở ngày 5 thấp hơn 2 chủng B2-3 và B3-2. Tuy nhiên, hàm lượng acid ngày 5 của 3 chủng BT1H, BT2B1 và TG1D1 cao hơn nhiều so với 2 chủng C2 (3,56%) và NH2 (3,44%) theo nghiên cứu của Nguyễn Thị Ngọc Dao [15].

Hàm lượng acid của 10 chủng AAB ở 39°C trong 7 ngày lên men khá ổn định nhưng thấp hơn so với khi lên men ở 35 và 37°C (hình 5). Cụ thể, hàm lượng acid của các chủng AAB tuy có tăng trong quá trình lên men nhưng chỉ đạt dưới 3,0% (w/v) sau 7 ngày lên men (2,20-2,95%). Riêng chủng BT1H vẫn có khả năng duy trì khả năng sinh acid tốt nhất, đạt 3,3% (w/v) vào ngày lên men thứ 3 và duy trì đến ngày lên men thứ 5. Tuy hai chủng BT2B1 và TG1D1 chỉ đạt hàm lượng acid tối đa là 2,85% (ngày 3) và 2,95% (ngày 5) nhưng cũng cho thấy khả năng chịu nhiệt và sinh acid tốt hơn so với các chủng còn lại.

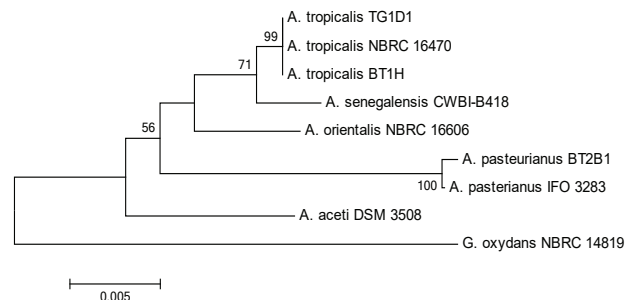


Hình 5. Hàm lượng acid acetic của 10 chủng AAB ở 39°C.

Như vậy, chủng BT1H, BT2B1, TG1D1 (ở 37°C) và BT2A1 (ở 35°C) là 4 chủng có khả năng lên men tốt nhất với hàm lượng acid ở ngày thứ 5 lần lượt là 4,45; 3,95; 3,85 và 3,65% (w/v). Từ các kết quả trên, nghiên cứu đã tuyển chọn được 3 chủng có khả năng sinh acid ở nhiệt độ 37°C tốt nhất là BT1H, BT2B1 và TG1D1 cũng như vẫn còn khả năng sinh acid ở 39°C. Hàm lượng acid của 3 chủng tuyển chọn cao hơn so với chủng C2 (3,56%) và NH2 (3,44%) ở 37°C [15]. Kết quả cho thấy, các chủng phân lập được từ ca cao lên men có khả năng chịu nhiệt tốt và duy trì khả năng lên men tốt hơn ở nhiệt độ cao là do bản thân các chủng này có nguồn gốc từ quá trình lên men ca cao ở nhiệt độ khá cao (40-45°C, thậm chí lên đến 50°C) [10]. Từ đó cho thấy tiềm năng khai thác và ứng dụng các chủng AAB chịu nhiệt trong các quá trình lên men acid acetic mà không chịu sự tác động lớn khi nhiệt độ khối lên men gia tăng nên sẽ giảm được chi phí làm mát, giảm chi phí vận hành hệ thống lên men.

Định danh các chủng AAB được tuyển chọn

Ba chủng BT1H, BT2B1 và TG1D1 có khả năng lên men tốt nhất ở 37°C cũng như duy trì khả năng lên men tốt ở 39°C được định danh bằng kỹ thuật sinh học phân tử thông qua kỹ thuật khuếch đại và giải trình tự gen vùng bảo tồn trên 16S rDNA của nhóm α -Proteobacteria. Kết quả so sánh mức độ tương đồng trình tự DNA của ba chủng BT1H, BT2B1 và TG1D1 với trình tự của các chủng vi khuẩn acetic trong ngân hàng gene trên NCBI cho thấy, chủng BT2B1 được định danh là *Acetobacter pasteurianus*, chủng BT1H và TG1D1 được xác định là *Acetobacter tropicalis* với mức độ tương đồng so sánh BLAST trên cơ sở dữ liệu NCBI đạt 98,7-99,8%. Cây phân loài ở hình 6 (sử dụng chương trình MEGA 6 với chỉ số bootstrap 1.000) của 3 chủng phân lập cho thấy mối quan hệ di truyền rất gần so với các loài đã định danh trong chi *Acetobacter*.



Hình 6. Cây phân loài di truyền của 3 chủng AAB chịu nhiệt được tuyển chọn.

Đặc điểm về hình thái khuẩn lạc và tế bào cũng như một số đặc điểm sinh hóa cơ bản của 3 chủng phân lập BT1H, BT2B1 và TG1D1 được trình bày ở bảng 4. Các đặc điểm cơ bản phù hợp với mô tả của loài *A. pasteurianus* và *A. tropicalis* trong tài liệu phân loại vi khuẩn Bergey [14]. Hai

loài này cũng được phân lập và đánh giá là các loài có khả năng chịu nhiệt và lên men acid acetic tốt ở nhiệt độ 37°C [2, 15, 16].

Bảng 4. Đặc điểm hình thái và sinh hóa của 3 chủng AAB chịu nhiệt được tuyển chọn.

STT	Chủng	Khuẩn lạc sau 48 giờ	Tế bào		Đặc điểm sinh hóa			
		Hình dạng	Đường kính (mm)	Hình dạng	Kích thước (μm)	Gram	Oxidase	Catalase
1	BT1H	Tròn, trơn, mờ, bìa nguyên, trắng ngà	2,0-2,5	Que ngắn	0,5-0,7 x 1,8-2,4	-	-	+
2	BT2B1	Tròn, trơn, mờ, bìa nguyên, trắng đục	2,0-2,5	Que ngắn	0,4-0,6 x 1,8-2,2	-	-	+
3	TG1D1	Tròn, trơn, mờ, bìa nguyên, trắng ngà	2,0-2,5	Que ngắn	0,4-0,7 x 1,8-2,4	-	-	+

Kết luận

Nghiên cứu đã phân lập được 16 chủng AAB từ 7 mẫu hạt ca cao lên men được thu về từ Bến Tre và Tiền Giang. Sơ tuyển được 10 chủng AAB là BT1H, BT2A1, BT2A2, BT2B1, BT2E, BT2F, BT2K, TG1C2, TG1D1 và TG2B có đường kính vòng sáng từ 19 mm trở lên sau 48 giờ ủ ở 37°C. Tất cả 10 chủng AAB đã sơ tuyển có khả năng chịu nhiệt ở 43°C. Kết quả đã tuyển chọn được 3 chủng AAB chịu nhiệt có khả năng lên men acid acetic tốt ở 37°C là BT1H, BT2B1 và TG1D1 thuộc giống *Acetobacter* với nồng độ acid acetic đạt được trong ngày lên men thứ 5 trong khoảng 3,85-4,45% (w/v).

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Chương trình Công nghệ sinh học tiên tiến Trường Đại học Cần Thơ và Chương trình CCP (Core-to-Core Program, 2014-2019).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lương Đức Phẩm (1998), *Công nghệ vi sinh vật*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [2] A. Saeki, G. Theeragool, K. Matsushita, H. Toyama, N. Lotong, O. Adachi (1997), "Development of thermotolerant acetic acid bacteria useful for Vinegar Fermentation at higher temperatures", *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*, **61(1)**, pp.138-145.
- [3] Y. Jojima, Y. Mihara, S. Suzuki, K. Yokozeki, S. Yamanaka, and R. Fudou (2004), "*Saccharibacter floricola* gen. nov., sp. nov., a novel osmophilic acetic acid bacterium isolated from pollen", *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **54(6)**, pp.2263-2267.
- [4] D.E. Greenberg, S.F. Porcella, F. Stock, A. Wong, P.S. Conville, P.R. Murray, S.M. Holland, and A.M. Zelazny (2006), "*Granulibacter bethesdensis* gen. nov., sp. nov., a distinctive pathogenic acetic acid bacterium in the family Acetobacteraceae", *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **56(11)**, pp.2609-2616.
- [5] S. Ohmori, H. Masai, K. Arima and T. Beppu (1980), "Isolation and identification of acetic acid bacteria for submerged acetic acid fermentation at high temperature", *Agricultural and Biological Chemistry*, **44(12)**, pp.2901-2906.
- [6] D. Moonmangmee, O. Adachi, Y. Ano, E. Shinagawa, H. Toyama, G. Theeragool, N. Lotong, and K. Matsushita (2000), "Isolation and characterization of thermotolerant *Gluconobacter* strains catalyzing oxidative fermentation at higher temperatures", *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **64(11)**, pp.2306-2315.
- [7] B. Ndoeye, S. Lebecque, R. Dubois-Dauphin, L. Tounkara, A.T. Guiro, C. Kere, B. Diarawa, and P. Thonart (2006), "Thermoresistant properties of acetic acid bacteria isolated from tropical products of Sub-Saharan Africa and destined to industrial vinegar", *Enzyme and Microbial Technology*, **39(4)**, pp.916-923.
- [8] W. Kanchanarach, G. Theeragool, T. Yakushi, H. Toyama, A. Adachi, K. Matsushita (2010), "Characterization of thermotolerant *Acetobacter pasteurianus* strains and quinoprotein alcohol dehydrogenases", *Applied Microbial and Biotechnology*, **85(3)**, pp.741-751.
- [9] R.F. Schwan, and A.E. Wheals (2004), "The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **44(4)**, pp.205-221.
- [10] Vương Thanh Tùng và Hà Thanh Toàn (2006), "Khảo sát ảnh hưởng của quá trình ủ lên men đến chất lượng hạt ca cao", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học Cần Thơ*, **5**, tr.149-157.
- [11] Huỳnh Xuân Phong, Nguyễn Mỹ Vi, Nguyễn Ngọc Thanh, Bùi Hoàng Đăng Long, Toshiharu Yakushi, Kazunobu Matsushita, Ngô Thị Phương Dung (2017), "Tuyển chọn vi khuẩn acetic chịu nhiệt ứng dụng trong lên men acid acetic", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **20(9B)**, tr.44-49.
- [12] Huỳnh Thị Hoàng Anh (2014), *Phân lập và tuyển chọn vi khuẩn acid acetic chịu nhiệt từ ca cao*, Luận văn đại học ngành Công nghệ sinh học, Trường Đại học Cần Thơ.
- [13] Trần Linh Thuớc (2003), *Phân tích vi sinh vật trong nước, thực phẩm và mỹ phẩm*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [14] M. Sievers and J. Swings (2005), "Genus I. *Acetobacter*", *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, **2**, pp.51-54.
- [15] Nguyễn Thị Ngọc Giao (2014), *Phân lập và tuyển chọn vi khuẩn acid acetic chịu nhiệt từ trái cây*, Luận văn đại học ngành Công nghệ sinh học, Trường Đại học Cần Thơ.
- [16] W. Kanchanarach, G. Theeragool, T. Inoue, T. Yakushi, O. Adachi, K. Matsushita (2010), "Acetic acid fermentation of *Acetobacter pasteurianus*: Relationship between acetic acid resistance and pellicle polysaccharide formation", *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, **74(8)**, pp.1591-1597.

Nghiên cứu một số giải pháp kỹ thuật tách các hợp chất gây mùi, vị không mong muốn trong nước dừa già để sản xuất nước dừa ở quy mô công nghiệp

Phạm Tuấn Đạt¹, Nguyễn Phương^{1*}, Nguyễn Trịnh Hoàng Anh¹, Mã Thị Bích Thảo¹,
Cù Văn Thành², Nguyễn Trường Thịnh², Lê Thị Bảo Ngọc², Nguyễn Phương Thảo³

¹Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ

²Công ty TNHH Chế biến dừa Lương Quới

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

Ngày nhận bài 25/11/2019; ngày chuyển phản biện 28/11/2019; ngày nhận phản biện 23/12/2019; ngày chấp nhận đăng 30/12/2019

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nước dừa thu từ trái dừa già 11-12 tháng tuổi được chứa trong thùng chứa bảo quản ở nhiệt độ 5°C, các hợp chất không mong muốn ảnh hưởng đến chỉ tiêu chất lượng của nước dừa già đã được xác định: hàm lượng chất béo 1,9%, hàm lượng protein tổng 0,20%, hàm lượng tạp chất không tan 0,48%, hàm lượng axit béo tự do 0,1 g/ml. Các thông số kỹ thuật được thực hiện trên thiết bị ly tâm 3 pha để tách các hợp chất không mong muốn trong nước dừa già gồm: nhiệt độ, tốc độ ly tâm. Kết quả nghiên cứu thí nghiệm trên thiết bị ly tâm 3 pha GF-75 dạng ống quy mô 30 l/mẻ cho thấy, nhiệt độ thích hợp 70 đến 80°C, tốc độ ly tâm 21.000 v/ph, cho các chỉ tiêu của nước dừa già: hàm lượng chất béo 0,035%, hàm lượng protein tổng 0,14%, hàm lượng tạp chất không tan 0%, hàm lượng axit béo tự do không phát hiện (KPH). Kết quả thử nghiệm trên thiết bị ly tâm 3 pha dạng đĩa, thông số kỹ thuật: nhiệt độ 70 đến 80°C, tốc độ ly tâm 6.800 v/ph, năng suất 4.000 l/h, cho các chỉ tiêu của nước dừa già: hàm lượng chất béo 0,036%, hàm lượng protein tổng 0,16%, hàm lượng tạp chất không tan 0,05%, hàm lượng axit béo tự do KPH. Các thông số kỹ thuật thử nghiệm phù hợp với quy mô sản xuất công nghiệp và đáp ứng yêu cầu chỉ tiêu chất lượng của nước dừa.

Từ khóa: axit béo tự do, chất béo, ly tâm 3 pha dạng đĩa, nước dừa, protein, tạp chất không tan.

Chỉ số phân loại: 2.10

Đặt vấn đề

Vấn đề hiện nay đang được quan tâm ở các nhà máy chế biến dừa tại tỉnh Bến Tre nói chung và Công ty TNHH chế biến dừa Lương Quới nói riêng là lượng nước dừa thải bỏ từ trái dừa già sau khi lấy hết phần cơm dừa là rất lớn (riêng ở Công ty TNHH chế biến dừa Lương Quới từ 90.000 đến 100.000 lít mỗi ngày). Nước dừa già chỉ được sử dụng một lượng nhỏ cho sản xuất thạch dừa, còn đa phần phải thải bỏ, gây ô nhiễm môi trường và lãng phí nguồn dinh dưỡng quý giá từ tự nhiên. Việc tận dụng nước dừa già để sản xuất nước uống sẽ góp phần quan trọng giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường và tạo thêm giá trị gia tăng cho doanh nghiệp. Đây là yêu cầu cấp thiết để giải quyết vấn đề môi trường cho các nhà máy chế biến dừa, đồng thời đa dạng hoá các sản phẩm, nâng cao giá trị gia tăng cho chuỗi sản phẩm từ trái dừa, góp phần tăng trưởng kinh tế - xã hội.

Nước dừa là nước uống tự nhiên cung cấp và bổ sung chất điện giải rất có lợi cho cơ thể, bởi trong nước dừa chứa

nhiều vitamin và khoáng chất như: vitamin A, vitamin E, Ca, K, Na, Mg... Ngoài ra, nước dừa còn có tác dụng giảm huyết áp, giảm lượng đường huyết, giúp cơ thể tăng cường hệ miễn dịch, chống lại các vi khuẩn gây bệnh, kháng khuẩn, virus, nấm...[1, 2]. Khoa học hiện đại đã chứng minh nước dừa là thực phẩm “hoàn hảo” thúc đẩy quá trình giảm cân hiệu quả. Các chất chống oxy hóa được tìm thấy trong nước dừa có thể giúp ngăn chặn các bệnh như: ung thư, lão hóa da, nếp nhăn, thị lực kém và các vấn đề về xương khớp [3-6].

Nước dừa già được lấy từ trái dừa trên 10 tháng tuổi không dùng uống trực tiếp do chứa một số chất gây mùi, vị khó chịu. Trong thành phần của nước dừa già có 0,20% protein và 1,90% chất béo, mặc dù với hàm lượng không cao nhưng thành phần này thường gây nên các hiện tượng như vẩn đục, kết tủa, mùi ôi chua do các chất béo bị biến đổi ngay trong nước dừa già cũng như trong quá trình lưu giữ, làm giảm chất lượng sản phẩm về chỉ tiêu cảm quan...[3, 5].

Ở quy mô công nghiệp, để sử dụng nước dừa già làm

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

Study on some technical solutions to separating unwanted odour and flavour compounds in mature coconut water for industrial-scale coconut water production

Tuan Dat Pham¹, Phuong Nguyen^{1*},
Trinh Hoang Anh Nguyen¹, Thi Bich Thao Ma¹,
Van Thanh Cu², Truong Thinh Nguyen²,
Thi Bao Ngoc Le², Phuong Thao Nguyen³

¹National Center for Technological Progress

²Luong Quoi Coconut Processing Company Limited

³University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 25 November 2019; accepted 30 December 2019

Abstract:

In this study, coconut water from 11 - to - 12 - month mature coconut fruits was preserved in a storage tank at 5°C, and unwanted compounds affecting the sensory criteria of mature coconut water were determined: fat content of 1.9%, total protein content of 0.20%, insoluble impurity content of 0.48%, and free fatty acid content of 0.1 g/ml. Technical specifications performed on 3-phase centrifugal equipment to separate these unwanted compounds in mature coconut water, including: temperature, and centrifugal speed, were considered. Results of experimental studies on GF-75 tubular 3-phase centrifugal equipment at the scale of 30 liters/batch, exhibited the appropriate specifications as follows: temperature of 70 to 80°C, and centrifugal speed of 21,000 rpm; and the following indicators of mature coconut water: fat content of 0.035%, total protein content of 0.14%, insoluble impurity content of 0%, and no detection of free fatty acid content. Test results on a 3-phase disc centrifugal device with the following, specifications: temperature of 70 to 80°C, centrifugal speed of 6,800 rpm, and yield 4,000 l/h exhibited the targeted indicators of mature coconut water: fat content of 0.036%, total protein content of 0.16%, insoluble impurity content of 0.05%, and no free fatty acid. The tested specifications were suitable for industrial production and met the required indicator for coconut water quality.

Keywords: coconut water, fat, free fatty acids, insoluble impurities, protein, 3-phase discs-centrifugal equipment.

Classification number: 2.10

nước uống cần thiết phải có giải pháp kỹ thuật loại bỏ protein không tan, tạp chất và đặc biệt là chất béo có trong nước dừa già trước khi chế biến nhằm đảm bảo chất lượng sản phẩm trong quá trình bảo quản và lưu thông trên thị trường.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Nước dừa sử dụng cho nghiên cứu được thu từ trái dừa già (11-12 tháng tuổi), chứa trong thùng chứa thể tích 10.000 l, bảo quản lạnh 5°C.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp phân tích hóa lý:

- Xác định hàm lượng chất béo trong nước dừa theo TCVN 6508:2007.

- Xác định hàm lượng protein trong nước dừa theo TCVN 10791:2015.

- Xác định hàm lượng tạp chất không tan trong nước dừa theo TCVN 6324:2010.

- Xác định hàm lượng (chỉ số) axit béo tự do (FFA - Free Fatty Acids) trong nước dừa theo TCVN 6127:1996.

Phương pháp công nghệ:

Xác định nhiệt độ của nước dừa già thích hợp cho ly tâm (thí nghiệm): thực hiện trên thiết bị ly tâm siêu tốc (GF-75) dạng ống. Mỗi lần ly tâm 30 l, tốc độ 21.000 v/ph, nhiệt độ của nước dừa già ở các mức: 29°C (nhiệt độ thường), kế tiếp là từ 65, 70, 75 và 80°C. Đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ ly tâm đến tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_0 (%), tỷ lệ thu hồi pha nước R_0 (%) và hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%), từ đó lựa chọn nhiệt độ ly tâm thích hợp.

Xác định tốc độ ly tâm thích hợp (thí nghiệm): thực hiện trên thiết bị ly tâm siêu tốc (GF-75) dạng ống. Mỗi lần ly tâm 30 l, nhiệt độ nước dừa già 75°C, tốc độ ly tâm điều chỉnh ở các mức: 9.000, 12.000, 15.000, 18.000 và 21.000 v/ph. Đánh giá ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_0 (%), tỷ lệ thu hồi pha nước R_0 (%) và hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%), từ đó lựa chọn tốc độ ly tâm thích hợp.

Xác định tỷ lệ thu hồi pha dầu: tỷ lệ thu hồi pha dầu (Y_0) được tính bằng % lượng pha lỏng nhẹ (pha dầu) thu được sau khi tách pha so với khối lượng nguyên liệu đưa vào tách, thể hiện bằng công thức:

$$Y_0 = M_0/M_m \times 100\%$$

Trong đó: M_0 là khối lượng pha dầu (kg) thu được; M_m là khối lượng nước dừa nguyên liệu (kg).

Xác định tỷ lệ thu hồi pha nước: tỷ lệ thu hồi pha nước (R_0) được tính bằng % lượng pha nước (nước dừa và các chất hoà tan) thu được sau khi tách pha so với khối lượng nguyên liệu đưa vào tách, thể hiện bằng công thức:

$$R_0 = M_r/M_m \times 100\%$$

Trong đó: M_r là khối lượng pha nước (kg) thu được; M_m là khối lượng nước dừa nguyên liệu (kg).

Xác định tỷ lệ thu hồi pha rắn: tỷ lệ thu hồi pha rắn S_0 được tính bằng % lượng pha rắn (các chất không hoà tan) thu được sau khi tách pha so với khối lượng nguyên liệu đưa vào tách, thể hiện bằng công thức:

$$S_0 = M_s/M_m \times 100\%$$

Trong đó: M_s là khối lượng pha rắn (kg) thu được; M_m là khối lượng nước dừa nguyên liệu (kg).

Đánh giá hiệu quả tách dầu trên thiết bị ly tâm 3 pha dạng đĩa quy mô công nghiệp (thực nghiệm): thực nghiệm trên thiết bị ly tâm dạng đĩa, tốc độ ly tâm 6.800 v/ph, năng suất thiết bị 4.000 l/h, nhiệt độ nước dừa già: $75 \pm 5^\circ\text{C}$. Đánh giá hiệu quả tách dầu thông qua các chỉ tiêu: tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_0 (%), tỷ lệ thu hồi pha nước R_0 (%), tỷ lệ thu hồi pha rắn S_0 (%) và hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%).

So sánh, đánh giá hiệu quả ly tâm thông qua một số chỉ tiêu hoá, lý của nước dừa: phân tích, đánh giá các chỉ tiêu: hàm lượng chất béo, hàm lượng protein, hàm lượng tạp chất không tan và hàm lượng axit béo tự do của nước dừa già ban đầu so với nước dừa già sau ly tâm sử dụng thiết bị ly tâm dạng ống, quy mô thí nghiệm 30 l/mẻ (thí nghiệm), tốc độ 21.000 v/p, nhiệt độ $75 \pm 5^\circ\text{C}$ và thiết bị ly tâm dạng đĩa, quy mô công nghiệp 4.000 l/h (thực nghiệm), tốc độ 6.800 v/ph, nhiệt độ $75 \pm 5^\circ\text{C}$.

Kết quả và bàn luận

Xác định hàm lượng: chất béo, protein, tạp chất không tan và axit béo tự do trong nước dừa già

Kết quả xác định hàm lượng: chất béo, protein, tạp chất không tan và axit béo tự do (FFA - Free Fatty Acids) trong nước dừa già được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng chất béo, protein, tạp chất không tan và axit béo tự do trong nước dừa già.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Nước dừa già
1	Hàm lượng chất béo	%	1,90
2	Hàm lượng protein tổng	%	0,20
3	Hàm lượng tạp chất không tan	%	0,48
4	Hàm lượng axit béo tự do (FFA)	g/ml	0,1

Trong thành phần của nước dừa già, chất béo chỉ chiếm 1,90%, do đặc tính chất béo (dầu dừa) đông ở nhiệt độ $< 23^\circ\text{C}$ nên khi bảo quản lạnh sẽ làm nước dừa tạo váng, ngoài ra protein và các hợp chất không tan thường gây đục, lắng cặn cho nước dừa. Hàm lượng axit béo tự do trong nước dừa già không cao (chỉ 0,1 g/ml) nhưng là sản phẩm của quá trình oxy hoá và thủy phân chất béo, là nguyên nhân chính gây nên mùi, vị chua khó chịu cho nước dừa già. Các chất không mong muốn này ảnh hưởng đến chỉ tiêu cảm quan của nước dừa. Mặt khác, trong môi trường nước, chất béo rất dễ bị thủy phân, gây mùi ôi cho sản phẩm. Thực tế nước dừa già không được sử dụng làm đồ uống, do vậy muốn sử dụng nước dừa già làm đồ uống giải khát cần thiết phải có giải pháp kỹ thuật để loại bỏ các chất ảnh hưởng tới chất lượng của nước dừa.

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hiệu quả tách dầu bằng ly tâm

Hiệu quả tách dầu bằng phương pháp ly tâm đồng nghĩa với tỷ lệ thu hồi pha dầu lớn nhất và hàm lượng dầu còn lại trong pha nước nhỏ nhất. Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với hiệu quả tách dầu bằng ly tâm được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ ly tâm tới tỷ lệ thu hồi pha dầu, tỷ lệ thu hồi pha nước và hàm lượng dầu trong pha nước.

Chỉ tiêu	Nhiệt độ nước dừa già lúc ly tâm ($^\circ\text{C}$)				
	29	65	70	75	80
Tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_0 (%)	3,98	5,53	8,34	8,73	8,94
Tỷ lệ thu hồi pha nước R_0 (%)	95,02	93,47	90,66	90,27	90,06
Hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%)	0,22	0,059	0,036	0,035	0,034

Từ kết quả bảng 2 cho thấy mối quan hệ giữa nhiệt độ và hiệu quả tách ly:

- Tỷ lệ thu hồi pha dầu tăng khi nhiệt độ ly tâm tăng, tăng đến 70°C tỷ lệ thu hồi pha dầu tăng mạnh (từ 3,98 đến 8,34%), nhưng khi tăng nhiệt độ trên 70°C thì tỷ lệ thu hồi pha dầu tăng không đáng kể (từ 8,34 đến 8,94%). Nhiệt độ tăng làm độ nhớt của nước dừa giảm đi, hiệu quả tách cũng tăng lên. Ngoài ra, do hàm lượng dầu trong pha nước giảm nhanh, kéo theo sự giảm thể tích của cả pha, hàm lượng dầu trong pha nước O_w cũng giảm theo. Điều này thể hiện rõ ở hàm lượng dầu trong nước (O_w) giảm đi rõ rệt từ 0,22% (29°C) xuống 0,036% (70°C) và 0,034% (80°C).

- Khi hàm lượng dầu trong pha nước giảm xuống mức 0,036 đến 0,034%, hàm lượng dầu trong nước không còn ảnh hưởng đến khối lượng của pha, tỷ lệ thu hồi của pha dầu trở thành hiệu suất tách dầu của thiết bị (Y_0).

- Nhiệt độ thích hợp cho ly tâm nước dừa là 75°C , quá

80°C một số hoạt chất của sản phẩm có nguy cơ bị biến tính, ảnh hưởng đến giá trị của nước dừa.

Từ kết quả thí nghiệm, chúng tôi lựa chọn khoảng nhiệt độ thích hợp cho ly tâm là 70-80°C để dễ dàng áp dụng vào thực tế sản xuất.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến hiệu quả tách dầu

Ảnh hưởng của tốc độ ly tâm đến hiệu quả tách dầu được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tốc độ ly tâm tới hiệu quả tách dầu.

Chỉ tiêu	Tốc độ quay ly tâm (v/ph)				
	9.000	12.000	15.000	18.000	21.000*
Tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_o (%)	6,49	7,32	7,73	8,48	8,73
Tỷ lệ thu hồi pha nước R_o (%)	92,51	91,68	91,27	90,52	90,27
Hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%)	0,087	0,069	0,055	0,036	0,035

*Tốc độ cao nhất của thiết bị ở mức an toàn.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy:

- Tỷ lệ thu hồi pha dầu tỷ lệ thuận với tốc độ ly tâm. Tốc độ ly tâm càng cao thì hiệu suất tách dầu càng lớn, nguyên nhân do tốc độ cao thì sự tách pha triệt để hơn, dẫn tới khả năng tách dầu trong nước dừa tốt hơn. Ở tốc độ 9.000 v/ph, tỷ lệ thu hồi pha dầu là 6,49%, tăng lên 8,73% khi tốc độ ly tâm đạt 21.000 v/ph.

- Tỷ lệ thu hồi pha nước tỷ lệ nghịch với tốc độ ly tâm, tốc độ càng cao thì tỷ lệ thu hồi pha nước càng giảm. Tốc độ ly tâm tăng từ 9.000 đến 18.000 v/ph, tỷ lệ thu hồi pha nước giảm từ 92,51 xuống 90,52% (giảm 1,99%), nhưng khi tăng tốc độ ly tâm lên 21.000 v/ph thì tỷ lệ này chỉ giảm xuống 90,27% (giảm 0,25%). Nguyên nhân là do khi hàm lượng dầu trong nước thấp ở mức 0,035-0,036% thì các pha trong thiết bị cân bằng, dẫn đến ít ảnh hưởng tới tỷ lệ thu hồi pha nước mặc dù tăng tốc độ ly tâm.

- Hàm lượng dầu trong pha nước giảm đi theo chiều tăng của tốc độ ly tâm, nhưng khi tốc độ ly tâm tăng đến một mức nào đó thì hàm lượng dầu trong pha nước giảm không đáng kể, từ 0,036% (18.000 v/ph) xuống 0,035% (21.000 v/ph). Ở tốc độ cao gần như toàn bộ dầu trong nước dừa đã được tách khỏi pha nước.

Từ kết quả thí nghiệm lựa chọn tốc độ ly tâm là 21.000 v/ph.

Đánh giá hiệu quả tách dầu trên thiết bị ly tâm 3 pha dạng đĩa quy mô công nghiệp

Kết quả thực nghiệm hiệu quả ly tâm tách dầu trên thiết bị 3 pha dạng đĩa quy mô công nghiệp được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Hiệu quả tách dầu trên thiết bị ly tâm 3 pha dạng đĩa quy mô công nghiệp.

TT	Chỉ tiêu	Kết quả
1	Tỷ lệ thu hồi pha dầu Y_o (%)	9,2
2	Tỷ lệ thu hồi pha nước R_o (%)	90
3	Tỷ lệ thu hồi pha rắn S_o (%)	0,8
4	Hàm lượng dầu trong pha nước O_w (%)	0,036

Kết quả thực nghiệm ở bảng 4 cho thấy:

- Tỷ lệ thu hồi pha dầu trên thiết bị ly tâm thực nghiệm là 9,2%, cao hơn so với thí nghiệm 8,73% (bảng 2), điều này cho thấy ở thiết bị ly tâm dạng đĩa do tốc độ 6.800 v/ph ảnh hưởng đến khả năng tách pha vẫn còn một lượng nước lẫn vào pha nhẹ, làm tăng tỷ lệ thu hồi pha dầu.

- Tỷ lệ thu hồi pha nước trên thiết bị ly tâm đĩa là 90%, thấp hơn so với thí nghiệm trên thiết bị ly tâm ống 90,27% (bảng 3), tuy nhiên là không lớn (0,27%).

- Hàm lượng dầu trong pha nước trên thiết bị ly tâm đĩa là 0,036%, tuy có cao hơn so với thí nghiệm trên thiết bị ly tâm ống (0,035% - bảng 3) nhưng không đáng kể (chỉ 0,001%).

- Tỷ lệ thu hồi pha rắn là 0,8%, tỷ lệ này phụ thuộc vào tốc độ ly tâm và tổng các chất không tan ban đầu, tuy nhiên tỷ lệ này thấp, không làm ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi nước dừa.

So sánh, đánh giá hiệu quả của ly tâm thông qua một số chỉ tiêu hoá, lý của nước dừa

Kết quả đánh giá các chỉ tiêu: hàm lượng chất béo, hàm lượng protein, hàm lượng tạp chất không tan và hàm lượng axit béo tự do của nước dừa già ban đầu so sánh với nước dừa già sau ly tâm thí nghiệm và nước dừa già sau ly tâm thực nghiệm được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. Hàm lượng chất béo, protein, tạp chất không tan và axit béo tự do trong nước dừa già trước và sau ly tâm.

TT	Hàm lượng	Đơn vị	Nước dừa già ban đầu	Nước dừa già sau ly tâm thí nghiệm	Nước dừa già sau ly tâm thực nghiệm
1	Chất béo	%	1,90	0,035	0,036
2	Protein tổng	%	0,20	0,14	0,16
3	Tạp chất không tan	%	0,48	0	0,05
4	Axit béo tự do (FFA)	g/ml	0,1	KPH	KPH

*KPH: không phát hiện.

Kết quả bảng 5 cho thấy:

- Các chỉ tiêu: chất béo, protein, tạp chất không tan và axit béo tự do trong nước dừa già đều giảm đáng kể sau ly tâm thí nghiệm và thực nghiệm.

- Hàm lượng dầu trong nước dừa già giảm từ 1,90 xuống còn 0,035% đối với ly tâm thí nghiệm và 0,036% đối với ly tâm thực nghiệm.

- Protein trong nước dừa già giảm từ 0,20 xuống còn 0,14% đối với ly tâm thí nghiệm và 0,16% đối với ly tâm thực nghiệm. Protein trong nước dừa sau ly tâm chiếm tỷ lệ thấp, chủ yếu dạng hoà tan nên không ảnh hưởng đến trạng thái và mùi vị của nước dừa.

- Các tạp chất không tan đã được loại bỏ gần như hoàn toàn ra khỏi nước dừa già (0% đối với ly tâm thí nghiệm và 0,05% đối với ly tâm thực nghiệm).

- Hàm lượng axit béo tự do (chỉ số ôi hoá của chất béo) là nguyên nhân gây mùi vị khó chịu cho nước dừa già đã được loại bỏ hoàn toàn sau ly tâm.

Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

- Sử dụng thiết bị ly tâm 3 pha dạng đĩa để tách các hợp chất gây mùi, vị không mong muốn trong nước dừa già với các thông số: tốc độ ly tâm 6.800 v/ph, năng suất 4.000 l/h, nhiệt độ nước dừa già khi ly tâm $75 \pm 5^\circ\text{C}$, cho các chỉ tiêu hoá lý của nước dừa già đảm bảo chất lượng: hàm lượng chất béo 0,036%, hàm lượng protein 0,16%, hàm lượng tạp chất không tan 0,05%, hàm lượng axit béo tự do 0% (KPH).

- Các chỉ tiêu hoá lý của nước dừa già sau ly tâm như trên đáp ứng yêu cầu về các thành phần chính tương ứng để sản xuất nước uống từ nước dừa già ở quy mô công nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện từ nguồn kinh phí của dự án “Hoàn thiện công nghệ chế biến và đóng gói Tetra-Pak cho sản phẩm nước dừa tại vùng Đồng bằng sông Cửu Long”, mã số: NATIF.TT.09.ĐAPT.2017, thuộc Quỹ Đổi mới công nghệ quốc gia và sự hỗ trợ từ Công ty TNHH chế biến dừa Lương Quới, tỉnh Bến Tre. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.G.F. Chowdhury, M.M. Rahman, T.A.F.A. Islam, M.S. Islam (2009), “Processing and preservation of green coconut water”, *Journal Innov. Dev. Strategy*, **2(3)**, pp.1-5.
- [2] Jean W.H. Yong, Liya Ge, Yan Fei Ng and Swee Ngim Tan (2009), “The chemical composition and biological properties of coconut (*Cocosnucifera* L.) water”, *Molecules*, **14**, pp.5144-5164.
- [3] José C. Jackson, André Gordon, Gavin Wizzard, Kayanne McCook, Rosa Rolle (2004), “Changes in chemical composition of coconut (*Cocosnucifera*) water during maturation of the fruit”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **84(9)**, pp.1049-1052.
- [4] Julian A. Ba (1990), *Coconut as food*, Philippines Coconut Research and Development, Quenzon city.
- [5] R.E. Tanqueco, F.M. Rodriguez, R.P. Laude, M.Z.E. Cueno (2007), “Total free sugars, oil and total phenolics content of stored coconut (*Cocosnucifera* L.) water”, *Philippine Journal of Science*, **136**, pp.103-108.
- [6] Thuan-ChewTan, Lai-HoongCheng, RajeevBhat, GulamRusul, AzharMatEasa (2014), “Composition, physicochemical properties and thermal inactivation kinetics of polyphenol oxidase and peroxidase from coconut (*Cocosnucifera*) water obtained from immature, mature and overly-mature coconut”, *Food Chemistry*, **142**, pp.121-128.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

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

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

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

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

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

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

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

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

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

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 62 - Number 3 - March 2020

Phổ ^1H NMR của dãy phức chất $[\text{PtCl}(\text{eugenol-1H})(\text{amin})]$ (amin: pyridin, 4-Me-pyridin, quinolin, p-cloanilin, p-toluidin).

Trương Thúy Hằng, Nguyễn Thị Thanh Chi

Hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong một số sản phẩm cà phê rang, cà phê hòa tan ở Việt Nam: Hàm lượng và đánh giá rủi ro đến sức khỏe con người.

Nguyễn Thị Quỳnh, Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Nguyễn Văn Thành, Phan Thị Lan Anh, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Tài liệu mới về địa tầng và địa mạo đảo Lý Sơn.

Hà Quang Hải, Hoàng Thị Phương Chi

Nghiên cứu điều kiện thích hợp cho quá trình phân hủy yếm khí sinh biogas từ phụ phẩm lá dứa.

Phan Thị Tuyết Mai

Phân tích phương pháp thiết kế hỗn hợp bê tông nhựa theo Superpave và một số kết quả nghiên cứu thực nghiệm.

Lưu Ngọc Lâm, Nguyễn Quang Phúc

Nghiên cứu phát triển hệ thống ly hợp lưu chất điện - từ biến dùng điều khiển tốc độ tải được truyền động bằng động cơ điện.

Nguyễn Quốc Hưng, Lê Đại Hiệp, Nguyễn Minh Huy, Nguyễn Thời Trung

Nghiên cứu phương pháp phân tích đồng vị bền trong nước quả táo sử dụng hệ phân tích phổ kế laser để hỗ trợ xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm.

Hà Lan Anh, Đặng Đức Nhận, Nguyễn Thị Tươi, Mai Đình Kiên, Võ Thị Anh

Chế tạo và khảo sát độ bền nhiệt của pin mặt trời chất màu nhạy quang.

Nguyễn Thái Hoàng, Nguyễn Thị Thùy Hương, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Lê Viết Hải

Hiệu suất của bảo vệ catot bằng dòng điện ngoài cho công trình kim loại ngầm trong môi trường đất.

Nguyễn Ngọc Phong, Đỗ Chí Linh, Phạm Hồng Hạnh, Phạm Thy San, Ngô Thị Ánh Tuyết

Phân lập và tuyển chọn vi khuẩn acetic chịu nhiệt từ hạt ca cao lên men.

Huỳnh Xuân Phong, Nguyễn Minh Tiến, Nguyễn Ngọc Thanh, Toshiharu Yakushi, Kazunobu Matsushita, Ngô Thị Phương Dung, Bùi Hoàng Đăng Long

Nghiên cứu một số giải pháp kỹ thuật tách các hợp chất gây mùi, vị không mong muốn trong nước dừa già để sản xuất nước dừa ở quy mô công nghiệp.

Phạm Tuấn Đạt, Nguyễn Phương, Nguyễn Trinh Hoàng Anh, Mã Thị Bích Thảo, Cù Văn Thành, Nguyễn Trường Thịnh, Lê Thị Bảo Ngọc, Nguyễn Phương Thảo

1 ^1H NMR spectra of a series of complexes $[\text{PtCl}(\text{Eugenol-1H})(\text{amine})]$ (amine: pyridine, 4-Me-pyridine, quinoline, p-cloaniline, p-toluidine).
Thuy Hang Truong, Thi Thanh Chi Nguyen

6 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in some roasted and instant coffee products in Vietnam: Content and risk assessment for human health.

Thi Quynh Nguyen, Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Van Thanh Nguyen, Thi Lan Anh Phan, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

13 A new document on stratigraphy and geomorphology of Ly Son island.

Quang Hai Ha, Thi Phuong Chi Hoang

20 Study on the optimum conditions for anaerobic digestion based biogas production from pineapple leaves.

Thi Tuyet Mai Phan

26 Analysis of Superpave mix design for asphalt mixture and some experimental research results.

Ngoc Lam Luu, Quang Phuc Nguyen

31 Development of a speed control system for rotary load driven by electric motors via magneto-rheological clutch.

Quoc Hung Nguyen, Dai Hiep Le, Minh Huy Nguyen, Thoi Trung Nguyen

36 Investigation into the method for stable isotope analysis of water in apple using laser spectroscopic to assist in verifying the geographical origin of products.

Lan Anh Ha, Duc Nhan Dang, Thi Tuoi Nguyen, Dinh Kien Mai, Thi Anh Vo

42 Investigation of thermal stability of dye-sensitised solar cells.

Thai Hoang Nguyen, Thi Thuy Huong Nguyen, Le Thanh Nguyen

Huynh, Viet Hai Le

48 Efficiency of impressed current cathodic protection for underground metallic structures.

Ngoc Phong Nguyen, Chi Linh Do, Hong Hanh Pham, Thy San Pham, Thi Anh Tuyet Ngo

54 Isolation and selection of thermotolerant acetic acid bacteria from fermented cocoa beans.

Xuan Phong Huynh, Minh Tien Nguyen, Ngoc Thanh Nguyen, Toshiharu Yakushi, Kazunobu Matsushita, Thi Phuong Dung Ngo, Hoang Dang Long Bui

60 Study on some technical solutions to separating unwanted odour and flavour compounds in mature coconut water for industrial-scale coconut water production.

Tuan Dat Pham, Phuong Nguyen, Trinh Hoang Anh Nguyen, Thi Bích Thảo Ma, Van Thanh Cu, Truong Thinh Nguyen, Thi Bao Ngoc Le, Phuong Thao Nguyen