

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM**



LÊ QUỐC KHÁNH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG OXI
ĐẾN CHẤT LƯỢNG NGÔ HẠT TRONG QUÁ TRÌNH
BẢO QUẢN KÍN KHÍ**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2021

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TẬP ĐOÀN HÓA CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM



LÊ QUỐC KHÁNH

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG OXI
ĐẾN CHẤT LƯỢNG NGÔ HẠT TRONG QUÁ TRÌNH
BẢO QUẢN KÍN KHÍ**

CHUYÊN NGÀNH: HÓA LÝ THUYẾT VÀ HÓA LÝ

MÃ SỐ: 9.44.01.19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:

- 1. PGS.TS Đỗ Trà Hương**
- 2. PGS.TS Lê Xuân Quế**

HÀ NỘI - 2021

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Đỗ Trà Hương và PGS.TS. Lê Xuân Quế. Các số liệu trong luận án này chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Hà Nội, ngày tháng năm 2021

Tác giả

Lê Quốc Khánh

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến PGS.TS. Đỗ Trà Hương và PGS.TS. Lê Xuân Quế đã tận tình chỉ bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của Thầy và Cô.

Xin chân thành cảm ơn các anh, chị, em đồng nghiệp Trung tâm thực hành thí nghiệm Trường Đại học Tây Bắc, Phòng thí nghiệm Viện Kỹ thuật nhiệt đới, đã tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh của mình.

Tôi xin chân thành cảm ơn Trường Đại học Tây Bắc, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu.

Cuối cùng, xin cảm ơn gia đình, những người thân luôn bên cạnh quan tâm và động viên tôi trên con đường khoa học mà tôi đã lựa chọn.

Xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, ngày tháng năm 2021

Tác giả

Lê Quốc Khánh

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC	iii
DANH MỤC BẢNG	v
DANH MỤC HÌNH	vii
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU	ix
ĐẶT VẤN ĐỀ	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Ngô và sự cần thiết phải bảo quản	3
1.1.1. Cấu tạo và thành phần hóa học của hạt ngô	3
1.1.2. Đặc điểm của khối ngô hạt	5
1.1.3. Tác động của môi trường bảo quản đến ngô hạt	7
1.2. Vai trò của oxi và quá trình oxi hóa một số thành phần dinh dưỡng trong quá trình bảo quản	13
1.2.1. Vai trò của oxi trong bảo quản ngô	13
1.2.2. Quá trình oxi hóa một số chất dinh dưỡng trong bảo quản ngô	14
1.3. Tình hình bảo quản hạt ngô trong nước và trên thế giới	20
1.3.1. Bảo quản tạm thời (ngô thương phẩm)	20
1.3.2. Bảo quản sử dụng hóa chất	21
1.3.3. Bảo quản nghèo oxi (ngô thương phẩm)	24
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	30
2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị	30
2.1.1. Hóa chất	30
2.1.2. Vật liệu, thiết bị	32
2.2. Đánh giá độ kín của thiết bị bảo quản	34
2.2.1. Đánh giá tốc độ truyền hơi nước	34
2.2.2. Đánh giá tốc độ thấm khí oxi [84]	35

2.3. Mô hình thí nghiệm và cách vận hành thiết bị tạo vi môi trường trong phòng thí nghiệm.....	36
2.3.1. Chế tạo vi môi trường nghèo oxi	36
2.3.2. Tạo vi môi trường bảo quản bằng phương pháp xông hơi hóa chất.....	38
2.4. Đánh giá chất lượng bảo quản ngô.....	38
2.4.1. Quy trình nghiên cứu trong bảo quản ngô	38
2.4.2. Đánh giá chất lượng bảo quản ngô hạt thông qua một số chỉ tiêu hóa lý dùng cho mục đích thương phẩm.....	48
2.4.3. Xác định một số thành phần trong hạt ngô	50
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	54
3.1. Vi môi trường bảo quản nghèo oxi	54
3.1.1. Độ kín của màng bảo quản PET, PE.....	54
3.1.2. Ảnh hưởng của chất khử FOCCAR trong vi môi trường sử dụng màng PET	58
3.2. Bảo quản ngô hạt.....	64
3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến chất lượng hạt	64
3.2.2. Ảnh hưởng của oxi đến một số chất dinh dưỡng trong hạt ngô	73
3.3. Ứng dụng bảo quản ngô ở địa phương.....	90
3.3.1. Ứng dụng bảo quản ngô hạt thương phẩm	90
3.3.2. Ứng dụng trong bảo quản ngô giống	94
KẾT LUẬN	104
KIẾN NGHỊ.....	105
TÍNH MỚI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	106
DANH MỤC NHỮNG CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	107
TÀI LIỆU THAM KHẢO	109
PHỤ LỤC	I

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1. Tốc độ thấm hơi nước trung bình qua màng PET	54
Bảng 3.2. Tốc độ thấm oxi theo thời gian.....	56
Bảng 3.3. Kết quả khử oxi của FOCOAR trong bình PET	60
Bảng 3.4. Chỉ tiêu hóa lý đánh giá chất lượng ngô hạt thương phẩm.....	66
Bảng 3.5. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường.....	67
Bảng 3.6. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 15% (W15).....	67
Bảng 3.7. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 10%	68
Bảng 3.8. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 5%	69
Bảng 3.9. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 2%	69
Bảng 3.10. Đánh giá chất lượng hạt trong vi môi trường XH	70
Bảng 3.11. Hàm lượng protein (%) của ngô hạt bảo quản trong các vi môi trường.....	73
Bảng 3.12. Hiệu suất bảo quản đối với protein ngô hạt (H_p ,%) theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường	74
Bảng 3.13. Giá trị $\ln \frac{a}{a - x_i}$ ở thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản	76
Bảng 3.14. Hàm lượng lipit ngô hạt bảo quản trong các vi môi trường, g	79
Bảng 3.15. Hiệu suất bảo quản (H_L , %) đối với lipit ngô hạt trong các vi môi trường.....	80
Bảng 3.16. Giá trị $\ln \frac{b}{b - y_i}$ tại thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản.....	82
Bảng 3.17. Hàm lượng tinh bột của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường (g)	84
Bảng 3.18. Hiệu suất bảo quản (H_T) đối với hàm lượng tinh bột của ngô hạt trong các vi môi trường	85
Bảng 3.19. Giá trị $\ln \frac{c}{c - z_i}$ tính được ở thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng.....	87
Bảng 3.20. Kết quả đánh giá định tính chất lượng hạt ngô.....	91
Bảng 3.21. Hàm lượng protein, lipit, tinh bột sau 12 tháng.....	92

Bảng 3.22. So sánh giá trị hiệu suất bảo quản giữa kết quả thực tế và công thức rút ra từ thực nghiệm.	93
Bảng 3.23. Đánh giá cảm quan về hạt ngô trong 12 tháng bảo quản.....	96
Bảng 3.24. Tỷ lệ nảy mầm Gp (%) và chiều cao trung bình của cây non d (mm) trước và sau khoảng thời gian 2 - 5 ngày sau khi gieo hạt.....	96

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu tạo hạt ngô.....	3
Hình 1.2. Âm độ cân bằng của hạt ngô (theo mô hình Henderson).....	6
Hình 1.3. Các khu vực môi trường vật lý xung quanh nông sản	7
Hình 1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phát triển của vi sinh vật.....	9
Hình 1.5. Mối quan hệ giữa độ ẩm và nhiệt độ không khí.....	11
Hình 2.1. Ảnh SEM mẫu bột chất khử oxi.....	30
Hình 2.2. Hình chụp mẫu bột chất khử oxi phân tích EDS.....	31
Hình 2.3. Giản đồ phân tích EDS mẫu chất khử oxi.....	31
Hình 2.4. Sơ đồ cấu tạo hệ thống đo oxi, độ ẩm, nhiệt độ, điểm sương MSI.....	33
Hình 2.5. Hệ đo nhiệt ẩm, điểm sương, oxi kết nối với máy tính.....	33
Hình 2.6. Giá trị đo nhiệt ẩm, điểm sương hiển thị trên máy tính	34
Hình 2.7. Sơ đồ theo dõi sự thay đổi khối lượng	34
Hình 2.8. Mô hình thiết bị thử độ kín khí oxi	35
Hình 2.9. Mô hình thiết bị bảo quản trong phòng thí nghiệm	37
Hình 2.10. Vi môi trường bảo quản ngô bằng phương pháp xông hơi khử trùng	38
Hình 2.11. Sơ đồ thí nghiệm bảo quản ngô hạt (ngô thương phẩm).....	39
Hình 2.12. Phơi sấy điều chỉnh, xác định độ ẩm hạt ngô.....	40
Hình 2.13. Các vi môi trường thực hiện thí nghiệm (mẫu thí nghiệm)	41
Hình 2.14. Sơ đồ đánh giá chất lượng mẫu nghiên cứu.....	42
Hình 2.16. Tạo vi môi trường trong điều kiện thực tế	46
Hình 2.17. Sơ đồ thí nghiệm phân tích độ ẩm hạt.....	53
Hình 3.1. Biến thiên tốc độ thấm hơi nước trung bình V_{H_2O} qua màng PET, PE theo thời gian t.....	55
Hình 3.2. Tốc độ thấm oxi vào 2 vi môi trường sử dụng màng PET và PE theo thời gian	57
Hình 3.3. Mối tương quan giữa thể tích oxi bị khử và khối lượng FOCOAR trong vi môi trường sử dụng màng PET	60

Hình 3.4. Biến thiên hàm lượng oxi theo thời gian trong vi môi trường PET1	62
Hình 3.5. Biến thiên hàm lượng oxi theo thời gian trong vi môi trường PET2	62
Hình 3.6. Biến thiên độ ẩm, nhiệt độ và điểm sương trong vi môi trường PET	63
Hình 3.7. Biến đổi dung trọng hạt D trong các vi môi trường theo thời gian	71
Hình 3.8. Hạt hư hại (tổng số) (HH) trong các vi môi trường bảo quản theo thời gian	72
Hình 3.9. Biến đổi hàm lượng protein ngô hạt theo thời gian (a) và theo hàm lượng oxi (b) trong các vi môi trường bảo quản	74
Hình 3.10. Hiệu suất bảo quản đối với protein của ngô hạt theo thời gian	75
Hình 3.11. Đường suy giảm hàm lượng protein của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường	76
Hình 3.12. Biến đổi hàm lượng lipid ngô hạt theo thời gian (3.12a) và theo hàm lượng oxi (3.12b) trong các vi môi trường bảo quản	79
Hình 3.13. Biến thiên hiệu suất bảo quản đối với lipid ngô hạt theo thời gian trong các vi môi trường	80
Hình 3.14. Đường động học suy giảm hàm lượng lipid của ngô hạt trong các vi môi trường W2, W5, W10 theo thời gian	82
Hình 3.15. Thay đổi hàm lượng tinh bột của ngô hạt theo thời gian (3.15a) và theo hàm lượng oxi trong vi môi trường bảo quản (3.15b)	85
Hình 3.16. Biến thiên hiệu suất bảo quản tinh bột của ngô hạt theo thời gian trong các vi môi trường	86
Hình 3.17. Đường động học suy giảm hàm lượng tinh bột trong các vi môi trường bảo quản trong 12 tháng	88
Hình 3.18. Tỷ lệ hạt nảy mầm theo thời gian bảo quản	97
Hình 3.19. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 3 ngày gieo hạt	98
Hình 3.20. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 4 ngày gieo hạt	98
Hình 3.21. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 5 ngày gieo hạt	98
Hình 3.21. Sự tăng trưởng của cây ngô non theo thời gian trong vi môi trường G11-2.	99

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT VÀ KÝ HIỆU

1. Các chữ viết tắt

A/D	Chuyển đổi tín hiệu
AAFCO	Hiệp hội kiểm soát thực phẩm của Mỹ (<i>Association of American Feed Control Officials</i>)
CA	Môi trường kiểm soát khí quyển (<i>Controlled atmosphere</i>)
DHPE	polyetylen tỉ trọng cao (<i>High - density polyethylene</i>)
DUMAS	Phương pháp phân tích protein
ERH	Độ ẩm tương đối cân bằng (<i>Equilibrium relative humidity</i>)
FOCOAR	Tên chất khử oxi không khí
HPLC	Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (<i>High-performance liquid chromatography</i>)
ITT	Viện Kỹ thuật nhiệt đới (<i>Institute of Tropical Technology</i>)
LOX	Lipoxigenases
MA	Khí quyển cải biến (<i>Modified Atmosphere</i>)
MAP	Bao bì cải biến khí (<i>Modified Atmosphere Packaging</i>)
MSI	Hệ thống thu thập các thông số oxi, nhiệt độ, điểm sương tự động.
PE	polyetylen
PET	Poly etylen terephthalat
PVC	Polyl Vinyl Clorua
RH	Độ ẩm tương đối (<i>Relative humidity</i>)
sensor	Đầu đo các thông số vật lý và oxi
VAST	Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam (<i>Vietnam Academy of Science and Technology</i>)
VMT	Vi môi trường
VSV	Vi sinh vật (microorganism)
WVTR	Tốc độ truyền hơi nước (<i>Water Vapor Transmission Rate</i>)

2. Các ký hiệu

2.1. Ký hiệu đơn vị tính

a	Khối lượng protein ban đầu (g)
a-x	Khối lượng protein còn lại (g)
b	Khối lượng lipit ban đầu (g)
b-y	Khối lượng lipit còn lại (g).
c	Khối lượng tinh bột mẫu ban đầu (g).
c-z	Khối lượng tinh bột còn lại (g).
d _n	Chiều cao trung bình của cây non (mm)
D	Dung trọng (g/lít)
DP	Điểm sương (<i>dew poin</i>)
g	Gam
G _p	Tỷ lệ nảy mầm (%)
HH	Hạt hư hại (tổng số), % theo khối lượng
H _L	Hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt (%)
H _P	Hiệu suất bảo quản đối với protein ngô hạt (%)
H _T	Hiệu suất bảo quản đối với tinh bột ngô hạt (%)
k _{Li}	Hằng số tốc độ lipit ứng với các vi môi trường
k _{pi}	Hằng số tốc độ protein ứng với các vi môi trường
K _{Ti}	Hằng số tốc độ tinh bột ứng với các vi môi trường
M	Số hạt nảy mầm
M ₀	Tổng số hạt được kiểm tra
m _{H₂O}	Khối lượng nước hấp thụ vào hạt silicagel (g)
T	Nhiệt độ Kenvin
t	Thời gian
V _P	Thể tích dung dịch phelinh chuẩn độ (ml)
A ₀	Khối lượng của mẫu ngô trước khi sấy khô (g)
$\bar{A}$	Khối lượng của mẫu ngô trung bình sau khi sấy khô (g)
A	Hàm lượng ẩm trong hạt ngô (%)
X ₁	Hàm lượng hạt khác màu (%)
X ₂	Hàm lượng hạt sâu bệnh (%)
x _{O₂}	Hàm lượng oxi (% thể tích khí)

1.2. Ký hiệu mẫu

G ⁰	Mẫu ngô giống khi chưa bảo quản.
G11-2	Mẫu có độ ẩm hạt 11,7% và bảo quản ở hàm lượng oxi <2%.
G11-20	Mẫu có độ ẩm hạt 11,7% và bảo quản ở hàm lượng oxi 20,9%.
G13-2	Mẫu có độ ẩm hạt 13% và bảo quản ở hàm lượng oxi 2%.
G13-20	Mẫu bảo quản có độ ẩm hạt 13% và bảo quản ở hàm lượng oxi 20,9%.
W0	Mẫu chung (mẫu phân tích trước khi đem bảo quản)
W10	Mẫu bảo quản trong vi môi trường có [O ₂] =10%.
W15	Mẫu bảo quản trong vi môi trường có [O ₂] =15%.
W2	Mẫu bảo quản trong vi môi trường có [O ₂] <2%.
W21	Mẫu bảo quản trong vi môi trường có [O ₂] =20,9%.
W5	Mẫu bảo quản trong vi môi trường có [O ₂] = 5%.
XH	Mẫu bảo quản trong vi môi trường xông hơi hóa chất.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Sơn La là tỉnh vùng cao thuộc phía Tây Bắc Việt Nam, tính đến năm 2019 với tổng diện tích trồng ngô xấp xỉ 113.800 ha và sản lượng ngô hạt hơn 472.000 tấn, năng suất 41,5 tạ/ha [4], [5]. Sơn La xứng đáng với cái tên gọi là thủ phủ của ngô Việt Nam. Tuy nhiên, giá trị cây ngô đem lại chưa tương xứng với tiềm năng nơi đây. Những năm gần đây, giá ngô trên thế giới có nhiều biến động, ngô trong nước liên tục mất giá do phải cạnh tranh với ngô ngoại nhập [6]. Vấn đề đặt ra ngay lúc này là cần phải cải tiến về giống ngô, kỹ thuật canh tác, bảo quản. Hiện nay việc bảo quản ngô ở nước ta nói chung và Sơn La nói riêng còn rất nhiều bất cập. Một số phương pháp bảo quản truyền thống tốn nhiều công sức, chất lượng thấp, hiệu quả kinh tế không cao. Phương pháp bảo quản dùng thuốc hoá học, đang được sử dụng phổ biến trong bảo quản ngũ cốc tại Sơn La thực sự đã gây ra nhiều mối lo ngại về ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người [7], [8]. Do vậy, cần có phương pháp bảo quản vừa đảm bảo giá trị dinh dưỡng và vừa đảm bảo an toàn vệ sinh thực phẩm là vấn đề cấp thiết hiện nay. Ngày nay, công nghệ bảo quản ngũ cốc và rau quả trên thế giới có xu hướng chung là từng bước loại bỏ những hóa chất bảo quản có độc tính cao, thay thế chúng bằng chất ít độc hơn, với ngưỡng dư lượng của chúng giảm dần hoặc sử dụng phương pháp bảo quản sạch, an toàn [9].

Phương pháp tạo môi trường nghèo oxi là phương pháp bảo quản được lựa chọn bảo quản thực phẩm, ngũ cốc có chất lượng bảo quản cao, thời gian bảo quản dài. Chất khử oxi không khí FOCOAR đã được Viện Kỹ thuật nhiệt đới nghiên cứu, có khả năng tạo ra môi trường nghèo oxi. Đặc biệt, hoạt động của chất khử FOCOAR đảm bảo an toàn thực phẩm, không gây ô nhiễm môi trường [10], [12], [11].

Với lý do đó luận án đã đặt ra mục tiêu là nghiên cứu ảnh hưởng của oxi đến chất lượng ngô hạt trong quá trình bảo quản kín khí. Với mong muốn đề tài sẽ là cơ sở khoa học tin cậy bổ sung thêm một giải pháp bảo quản đối với ngô hạt. Góp phần

giải quyết được những nhược điểm của các phương pháp bảo quản ngô hiện nay ở địa phương, nhằm nâng cao giá trị cây ngô vùng Sơn La.

Nội dung luận án phát triển dựa trên những các ý tưởng sau:

- Thiết lập và ổn định được hàm lượng oxi xác định trong vi môi trường thí nghiệm, với hàm lượng oxi là <2%, 5,0%, 10,0%, 15,0% và 20,9%.
- Đánh giá ảnh hưởng của chất khử oxi FOCOAR đến vi khí hậu (nhiệt độ, độ ẩm, điểm sương) trong vi môi trường bảo quản.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của oxi đến chất lượng bảo quản hạt ngô thông qua các chỉ tiêu hóa lý và sự thay đổi một số thành phần dinh dưỡng trong 12 tháng bảo quản.
- Ứng dụng kết quả nghiên cứu vào bảo quản trong thực tế đối với ngô hạt thương phẩm và ngô giống.

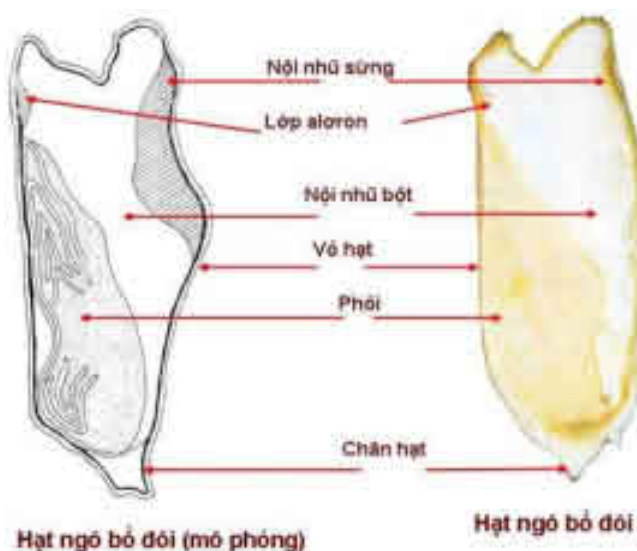
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Ngô và sự cần thiết phải bảo quản

1.1.1. Cấu tạo và thành phần hóa học của hạt ngô

1.1.1.1. Cấu tạo hạt ngô

Hạt ngô thuộc loại quả dính gồm 5 phần chính: vỏ hạt, lớp aluron, phôi, nội nhũ và chân hạt. Vỏ hạt là một màng nhẵn bao xung quanh hạt. Lớp aluron nằm dưới vỏ hạt và bao lấy nội nhũ và phôi. Nội nhũ là phần chính của hạt chứa các tế bào dự trữ chất dinh dưỡng.



Hình 1.1. Cấu tạo hạt ngô

Nguồn: Ban Thông tin - Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam

1.1.1.2. Thành phần hóa học của hạt ngô [13]

Thành phần dinh dưỡng trong hạt ngô tùy theo điều kiện khí hậu, giống, loại ngô, kỹ thuật canh tác, đất đai... Dưới đây là sự phân bố một số thành phần hóa học chính trong hạt ngô.

a. Nước

Chiếm khoảng 12 - 15% trọng lượng của hạt khi đạt độ chín hoàn toàn và để khô tự nhiên. Khi thu hoạch hạt tươi ẩm đạt 19 - 35% [16].

b. Gluxit:

Nội nhũ chứa 73% gluxit ở dạng tinh bột, đường và xenlulozơ, phần còn lại ở phôi dạng đường và ở vỏ dạng xenlulozơ. Ngô chứa khoảng 60 - 70% tinh bột. Hàm lượng amiloza trong các giống khác nhau thì khác nhau, nhìn chung khoảng 21 - 23% (trừ ngô nếp chỉ chứa toàn amilopectin). Hạt tinh bột có cấu tạo đơn, hình dạng rất khác nhau, thường có dạng cầu hay đa diện tùy theo giống và vị trí của hạt tinh bột trong hạt ngô. Xenlulozơ trong ngô tạo thành các mạng lưới bao bọc xung quanh các hạt tinh bột do vậy mà cản trở quá trình thủy phân tinh bột [14].

c. Protein

Ngô là một nguồn dinh dưỡng giàu protein. Tùy thuộc vào giống ngô, hàm lượng protein nằm trong khoảng 7-15%. Loại protein có hàm lượng cao nhất trong ngô là zeins, chiếm 44-79% tổng hàm lượng protein.

d. Lipit

Trong các loại ngũ cốc, ngô có hàm lượng lipit cao nhất từ 3,0 - 7%, thường cao gấp 4 lần ở gạo, phôi chứa 30 - 50% tổng số lipit. Ngoài ra còn một số nằm trong lớp aleuron của hạt. Thành phần chất béo trong ngô là hỗn hợp các triglixerit. Trong chất béo của ngô có 50% là axit linoleic, 31% là axit oleic, 13% là panmitic và 3% là stearic. Ngoài ra còn có lipit liên kết với gluten, xenlulozơ, tinh bột và các axit béo tự do. Nhờ thành phần lipit này giúp hòa tan chất màu carotenoid và phân bố trong hạt tạo màu vàng cho hạt ngô.

e. Chất khoáng

Ngô chứa khoảng 1,3% khoáng. Chất khoáng tập trung chủ yếu ở phôi chiếm khoảng 78% trong toàn hạt. Một số khoáng có trong ngô như: P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Mn, Zn...

f. Vitamin

Các vitamin tan trong chất béo: Ngô chứa 2 loại vitamin tan trong chất béo là tiền vitamin A hay caroten và vitamin E.

Vitamin tan trong nước: Vitamin tan trong nước chủ yếu được tìm thấy ở lớp aleuron, kể đến là trong phôi và nội nhũ. Trong quá trình chế biến lượng vitamin này mất đi rất nhiều.

Vitamin B: Trong hạt ngô có nhiều vitamin B1 nhưng chứa ít vitamin B2, B6, 60 - 80% vitamin này nằm trong protein hay tinh bột. Hàm lượng vitamin này tăng khi bón Ca cho cây ngô.

1.1.2. Đặc điểm của khối hạt

1.1.2.1. Mật độ và độ rỗng của khối hạt (độ rỗng, độ chặt)

Khi ta tách hạt ra khỏi bắp ta vun thành đồng (khối hạt), trong khối hạt bao giờ cũng có những khe hở giữa các hạt chứa đầy không khí, gọi đó là độ rỗng của khối hạt. Ngược lại với độ rỗng là phần thể tích các hạt chiếm chỗ trong không gian, đó gọi là độ chặt của khối hạt. Thường thì người ta tính độ rỗng và độ chặt của khối hạt bằng phần trăm:

$$S = \frac{V_{khối\ hạt} - V_{hạt}}{V_{khối\ hạt}} \times 100\% \quad (I.1)$$

S: độ rỗng khối hạt

$V_{khối\ hạt}$ là thể tích khối hạt (ml)

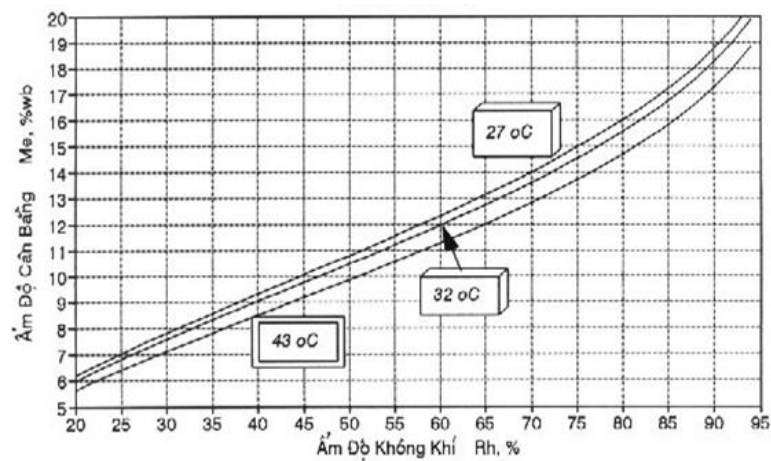
$V_{hạt}$ là thể tích hạt (ml)

Độ rỗng của khối hạt ngô dao động từ 30-55%. Đối với công tác bảo quản, độ rỗng và độ chặt của hạt là các yếu tố rất quan trọng. Nếu khối hạt có độ rỗng cao, không khí dễ dàng chuyển dịch gây nên hiện tượng truyền nhiệt đối lưu và chuyển dịch ẩm. Như vậy nếu bảo quản không tốt trong điều kiện độ ẩm và nhiệt độ không khí cao dễ ảnh hưởng đến chất lượng khối hạt (*độ ẩm càng cao thì sự bám dính càng tăng và độ rỗng sẽ càng giảm*).

1.1.2.2. Mối quan hệ giữa độ ẩm không khí (RH), độ ẩm hạt (W) và nhiệt độ

Độ rỗng và cấu tạo của hạt giúp các chất khí có trong khối hạt có thể hấp thụ vào từng hạt tùy theo tỉ trọng, khả năng thẩm thấu và tính chất hoá học của từng chất mà quá trình nhả ra mạnh hay yếu. Thông thường bao giờ quá trình hấp thụ cũng xảy ra dễ dàng hơn quá trình nhả ra.

Lượng nước tự do chứa trong hạt phụ thuộc vào độ ẩm của không khí bao quanh khối hạt. Độ ẩm của không khí bao quanh lớn thì hạt sẽ hút thêm ẩm và thủy phần tăng lên, ngược lại độ ẩm của không khí nhỏ thì hạt nhả bớt hơi ẩm và thủy phần giảm. Hạt nhả ẩm khi áp suất riêng phần của hơi nước trên bề mặt hạt lớn hơn áp suất riêng phần của hơi nước trong không khí. Hạt hút ẩm ở trường hợp ngược lại. Hai quá trình hút và nhả hơi ẩm tiến hành song song với nhau cho tới khi đạt tới trạng thái cân bằng (thủy phần của hạt không tăng và không giảm) ở một điều kiện nhiệt độ và độ ẩm nhất định. Độ ẩm cân bằng của hạt theo mô hình Henderson được giới thiệu trong hình 1.2.



Hình 1.2. Ẩm độ cân bằng của hạt ngô (theo mô hình Henderson)

1.1.2.3. Hiện tượng bốc nóng khối hạt trong bảo quản sau thu hoạch [15]

Hiện tượng tự bốc nóng là hiện tượng tự tăng nhiệt độ trong khối hạt; mức độ phụ thuộc vào nhiều yếu tố.

- Nguyên nhân
 - Do hậu quả của quá trình hô hấp của hạt.
 - Do hoạt động sinh vật, 5-10% lượng nhiệt cần cho vi sinh vật, sau đó 95% lượng nhiệt do hoạt động hô hấp sinh vật thải ra khỏi hạt [16], [17].
- Hậu quả của quá trình bốc nóng: Gây lên sự hư hại và giảm hay mất hẳn khả năng nảy mầm của hạt ; sự gia tăng của loài, lượng vi sinh vật và côn trùng kéo theo những tổn thất gây ra bởi sự phát triển của chúng, đặc biệt tổn thất về cảm

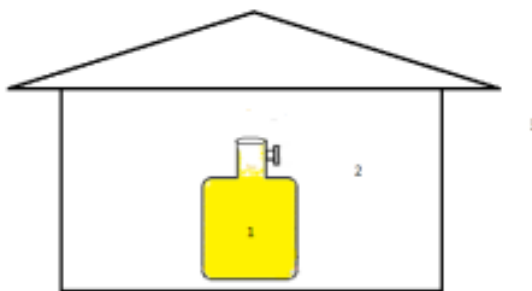
quan và dinh dưỡng. Vì vậy trong bảo quản cần thiết phải thường xuyên kiểm tra nhiệt độ của đồng hạt được bảo quản.

1.1.3. Tác động của môi trường bảo quản đến ngô hạt

Sau khi thu hoạch và vận chuyển, nông sản được bảo quản trong một môi trường nhất định. Môi trường này bao gồm:

- Môi trường vật lý (yếu tố khí hậu thời tiết và các tác động cơ giới)
- Môi trường sinh vật trong đó có cả các sinh vật có hại (dịch hại) và cả các sinh vật có lợi cho bảo quản nông sản.
- Môi trường hóa học (thành phần khí, CO_2 , O_2 , etylen ...)

Môi trường vật lý xung quanh ngô bảo quản được chia thành 3 khu vực:



1. Vi khí hậu 2. Tiểu khí hậu 3. Đại khí hậu

Hình 1.3. Các khu vực môi trường vật lý xung quanh nông sản [18]

Đại khí hậu: Là môi trường vật lý xung quanh kho tàng hay bao bì gián tiếp chứa đựng nông sản. Nó phụ thuộc chặt chẽ vào điều kiện khí hậu thời tiết khu vực có kho bảo quản. Khoảng cách giữa nó với nông sản là xa nhất so với các khu vực khác nên được gọi là khu vực có ảnh hưởng gián tiếp đến nông sản.

Tiểu khí hậu: Sau đại khí hậu, gần nông sản hơn là tiểu khí hậu. Là môi trường vật lý trong kho. Nó chịu ảnh hưởng của đại khí hậu, kết cấu kho tàng hay bao bì và tính chất vật lý của khối nông sản.

Vi khí hậu: Là môi trường vật lý xung quanh bề mặt nông sản. Nó phụ thuộc vào tiểu khí hậu và đặc điểm của nông sản. Tiểu và vi khí hậu có ảnh hưởng trực tiếp đến nông sản trong bảo quản. Các khu vực môi trường vật lý kể trên có ảnh hưởng lẫn nhau (hình 1.3)

Theo sơ đồ trên, đại khí hậu và vi khí hậu ảnh hưởng đến tiểu khí hậu. Đại khí hậu ảnh hưởng nhiều đến tiểu khí hậu còn hầu như vi khí hậu không có ảnh hưởng gì đến đại khí hậu. Việc điều chỉnh đại khí hậu thường rất khó khăn nên chủ yếu người ta điều chỉnh tiểu khí hậu và vi khí hậu như: nhiệt độ, ánh sáng, hàm lượng oxi, độ ẩm không khí... Do đó, để bảo quản hạt ngô đạt hiệu quả cao thì việc nghiên cứu đặc điểm sinh lý của hạt ngô để tìm môi trường bảo quản phù hợp quản có vai trò quyết định đến chất lượng lưu giữ hạt ngô.

1.1.3.1. Ảnh hưởng của môi trường vật lý đến ngô hạt

a. Ảnh hưởng của nhiệt độ

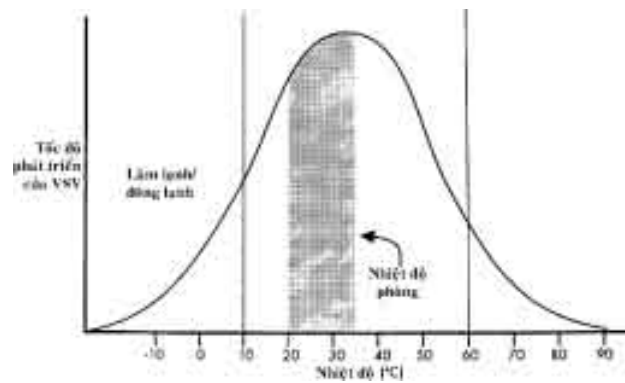
Nhiệt độ là khái niệm dùng để biểu thị độ nóng lạnh của một vật thể hay một môi trường nào đó. Nó được đo bằng nhiệt kế hay nhiệt ký. Trong một ngày, nhiệt độ thấp nhất là vào khoảng 3 giờ và cao nhất là vào khoảng 13 giờ.

Nhiệt độ điểm sương là nhiệt độ mà tại đó, hơi nước trở nên bão hoà và đọng thành sương. Nhiệt độ này phụ thuộc vào độ ẩm không khí. Độ ẩm không khí càng cao thì nhiệt độ điểm sương càng cao.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ không khí đến ngô hạt:

Nhiệt độ trong khối hạt thường thay đổi theo sự thay đổi của nhiệt độ không khí và được hạn chế bởi khả năng cách nhiệt của kho tàng và bao bì. Trong một khối hạt, khối hạt ở rìa khối chịu ảnh hưởng nhiều nhất của nhiệt độ không khí. Nhiệt độ ở giữa khối nông sản thường là cao nhất do khối nông sản dẫn nhiệt kém. Sự thay đổi nhiệt độ nhanh trong các tháng chuyển mùa có thể dẫn đến sự dịch chuyển ẩm trong khối hạt khiến hạt ở một vài vị trí ẩm lên.

Nhiệt độ cao (trên 30°C) làm cho hoạt động của các enzyme, côn trùng và vi sinh vật được tăng cường. Tuy vậy, ảnh hưởng này là có giới hạn vì nếu nhiệt độ quá cao (60°C) thì các enzyme mất hoạt tính và dịch hại bị tiêu diệt một phần [18], [16].



Hình 1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phát triển của vi sinh vật [18]

Quy tắc Van't Hoff có thể sử dụng cho ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoạt động trao đổi chất của ngô hạt. Quy tắc này được phát biểu đơn giản như sau: “Cứ khi nhiệt độ tăng lên 10°C thì tốc độ phản ứng hoá học tăng lên gấp 2 đến 4 lần” [19].

- Nhiệt độ bảo quản ngô hạt:

Nhiệt độ tối ưu cho bảo quản là nhiệt độ mà tại đó, cường độ trao đổi chất của ngô hạt là thấp nhất. Theo quan điểm đó, nhiệt độ thấp là thích hợp nhất. Trong điều kiện khí hậu nhiệt đới như ở Sơn La (nhiệt độ trung bình hàng năm $28-29^{\circ}\text{C}$) việc điều tiết nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tự nhiên gây tốn nhiều chi phí, hiệu quả kinh tế không cao.

Bảo quản trong điều kiện nghèo oxy đã được ứng dụng bảo quản trong điều kiện nhiệt độ thông thường đối với thực phẩm và ngũ cốc [20], [22]. Khi hàm lượng oxy được điều chỉnh xuống thấp, các quá trình oxy hóa sẽ chậm lại, khi đó yếu tố nhiệt độ cũng ít ảnh hưởng đến các quá trình oxy hóa trong hạt ngô [23].

b. Ảnh hưởng của độ ẩm [16]

- Ảnh hưởng của độ ẩm không khí:

Độ ẩm tương đối của không khí (RH, %): Tỷ số phần trăm độ ẩm thực tế và độ ẩm bão hòa. Nó không phụ thuộc vào nhiệt độ không khí nữa và nó cho ta biết mức độ khô hay ướt của không khí. Do đó, không khí bão hòa hơi nước có $\text{RH} = 100\%$.

Tỷ lệ phần trăm khối lượng nước trong nông sản và khối lượng nông sản còn được gọi là độ ẩm hạt. Tuy nhiên, để phân biệt với độ ẩm tương đối của không khí nên gọi nó là thủy phần nông sản (độ ẩm hạt).

- Độ ẩm cân bằng trong nông sản:

Khi hạt có một thuỷ phần nhất định nào đó được đặt trong một môi trường kín có không khí, hàm lượng nước có trong không khí sẽ tăng lên hay giảm xuống cho đến khi sự cân bằng được thiết lập. Khi đó, số phân tử nước hấp thụ vào và giải phóng ra khỏi hạt là như nhau. RH tại trạng thái cân bằng đó được gọi là độ ẩm tương đối cân bằng (ERH). Nước nguyên chất có $ERH = 100\%$ [14].

Nước trong nông sản được giữ khá chặt bởi màng tế bào và các chất hoà tan. Do đó, phần lớn nông sản có độ ẩm hạt không thay đổi trong môi trường kín với ERH là khoảng 97%. Để tiếp tục duy trì thuỷ phần an toàn của ngô hạt sau khi làm khô, cần làm giảm giá trị ERH đến khoảng 70%.

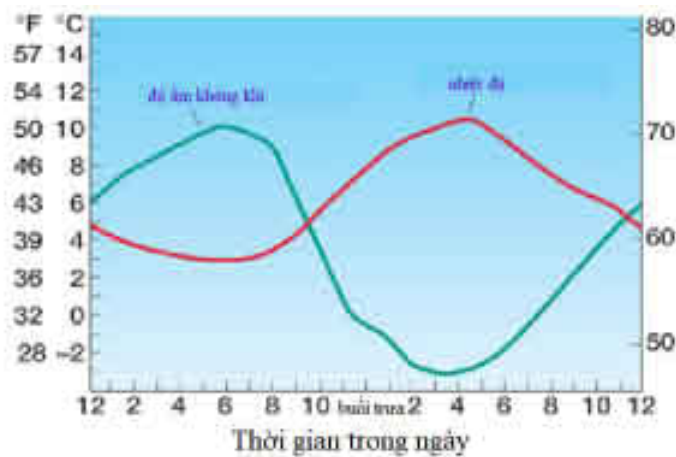
- Độ ẩm an toàn hạt ngô:

Trong ngô hạt có 2 loại nước là nước tự do và nước liên kết trong đó nước tự do trực tiếp tham gia vào hoạt động trao đổi chất của nông sản. Để bảo quản ngô hạt, người ta thường làm giảm hoạt độ nước tự do bằng cách làm khô chúng đến độ ẩm an toàn. Do đó, thuỷ phần an toàn của ngô hạt là hàm lượng nước có trong nông sản mà tại đó, hoạt động trao đổi chất của nông sản là tối thiểu [25], [26].

Khi ngô có độ ẩm an toàn được bảo quản, nếu độ ẩm không khí trong tiểu khí hậu cao, hạt sẽ tái nhiễm ẩm làm chúng mất thuỷ phần an toàn. Do đó, hoặc phải đặt nông sản trong môi trường có RH thấp hoặc dùng vật liệu bao gói tốt để ngăn sự tái nhiễm ẩm từ không khí.

Động nước trên bề mặt hạt ngô:

Việc để đọng nước trên bề mặt hạt ngô tươi (khi độ ẩm không khí quá cao) là bất lợi vì các vi sinh vật có cơ hội phát triển trên các điểm đọng nước. Sự thay đổi nhiệt độ trong ngày kèm theo độ ẩm không khí gây lên hiện tượng đọng sương (hình 1.5). Để hạn chế hiện tượng này, không nên đặt ngô tươi trong môi trường ẩm quá 75%, cần nâng nhiệt độ trong khối hạt lên gần với nhiệt độ phòng khi bảo quản để tránh hiện tượng đọng sương.



Hình 1.5. Mối quan hệ giữa độ ẩm và nhiệt độ không khí [31]

C. Ảnh hưởng của ánh sáng đến hạt ngô[16], [28], [29], [27], [30]

Ánh sáng không những ảnh hưởng đến ngô sau thu hoạch mà còn ảnh hưởng đến ngô khi chúng còn ở trên đồng ruộng. Ánh sáng có thể gây rám, gây nứt hạt ... Nhưng ánh sáng tốt có thể cho hàm lượng chất khô cao hơn, vỏ ngô dày hơn nên khả năng bảo quản chúng tốt hơn.

Trong bảo quản, ánh sáng chủ yếu gây ra những bất lợi:

- Tia UV (ultra violet) phá huỷ chất béo, vitamin.
- Ánh sáng làm nhạt màu nông sản.
- Ánh sáng kích thích sự mở tế bào khí khổng nên tăng cường sự thoát hơi nước.
- Ánh sáng kích thích hoạt động của côn trùng ...

1.1.3.2. Môi trường sinh vật

Với các sản phẩm hạt, các nấm kho bao gồm khoảng hơn mười loài *Aspergillus* (trong đó khoảng 5 loài rất phổ biến), một số loài *Penicillium* (thường không cần phân biệt riêng rẽ từng loài, một phần vì yêu cầu ẩm độ của chúng tương tự nhau, một phần vì việc giám định tương đối khó, cần có chuyên gia), một loài *Sporendonema*, ngoài ra có thể một số loài nấm men [31]. Tất cả các loài nấm kho này có khả năng phát triển gây hại trên hạt có thuỷ phần tương ứng độ ẩm tương đối 70-90%. Phần lớn các nấm này có thể thường xuyên bắt gặp trên hầu hết các vật chất hữu cơ hay phi hữu cơ, đặc biệt là các vật thối hỏng như thực vật, thức ăn, vải

vóc, vật liệu phủ hay các vật liệu cách điện là từ các cây có sợi, đồ da thuộc, hồ dán... Chúng xuất hiện ở hầu hết mọi nơi trên trái đất, được coi như những vật sống phong phú và thành công nhất và vì thế mà việc nông sản nhiễm nấm cũng rất khó tránh. Một trong những chức năng chính của những người quản lý kho tàng có năng lực là làm sao duy trì kho ở mức nông sản có lượng xâm nhiễm nấm hại dưới mức ảnh hưởng đến phẩm cấp hạt, giá bán hay chất lượng chế biến.

Một số thí nghiệm đã tiến hành kiểm tra tỷ lệ thóc nhiễm nấm kho ngay sau khi thu hoạch. Kết quả là chỉ một lượng nhỏ hạt bị nhiễm, nhưng tỷ lệ này dần tăng lên theo thời gian bảo quản hạt. Tốc độ tăng nhanh hay chậm phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện ẩm độ và nhiệt độ của môi trường bảo quản [32]. Một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng oxi không khí, độ ẩm hạt, nhiệt độ đóng vai trò quyết định đến số lượng vi sinh vật trong bảo quản [33].

1.1.3.3. *Môi trường khí quyển*

Khí quyển bảo quản thay đổi so với không khí ngoài đại khí hậu theo xu hướng: Hàm lượng O_2 giảm đi, CO_2 tăng lên do hoạt động hô hấp của nông sản [20], [16]. Một số chất khí bay hơi khác hình thành mới trong khí quyển bảo quản như chất thơm, chất có nito (kết quả của việc phân giải protein), etylen (ở nông sản chín và già hoá), CO (từ các thiết bị sử dụng nhiên liệu hoá thạch) ...

Các chất khí kể trên ảnh hưởng rất lớn đến tuổi thọ của sản phẩm, đặc biệt là các sản phẩm dễ hư hại.

- *Oxi và Cacbon đioxit*

Ngoài việc tác động làm giảm O_2 và tăng CO_2 , trong khí quyển bảo quản người ta còn sử dụng nhiều chất khí bổ xung khác như Nitơ, CO_2 ... tạo ra một số phương pháp bảo quản cho các đối tượng nông sản khác nhau: Bảo quản trong khí quyển kiểm soát (CA), khí quyển cải biến (MA), khí quyển cải biến nhờ bao gói (MAP) và bảo quản ở áp suất thấp và chân không.

- *Các chất khí khác:*

Khí quyển bảo quản có nitơ ở hàm lượng cao (trên 75%) và ít O_2 được coi là lý tưởng để bảo quản hạt ngô. Nó có ưu điểm hơn so với CO_2 do nó không gây mùi lạ cho sản phẩm [35].

Tóm lại: Nếu bảo quản ngô trong điều kiện khí hậu tự nhiên, ngô sẽ bị tác động bởi môi trường khí quyển làm thay đổi tính chất của khối ngô hạt dẫn đến: quá trình hô hấp, bốc nóng, nấm mốc, vi sinh vật... làm cho hạt ngô bị suy giảm cả về chất lượng lẫn số lượng và rút ngắn thời gian bảo quản. Giải pháp cần thiết để hạn chế suy giảm chất lượng ngô là tối ưu điều kiện khí hậu bảo quản, bằng cách tạo ra một vi môi trường bảo quản kín, để từ đó dễ dàng điều chỉnh các yếu tố như: nhiệt độ, độ ẩm hạt, độ ẩm không khí và đặc biệt là hàm lượng oxy.

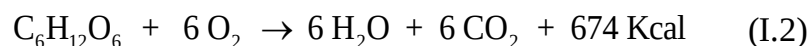
1.2. Vai trò của oxy và quá trình oxy hóa một số thành phần dinh dưỡng trong quá trình bảo quản

1.2.1. Vai trò của oxy trong bảo quản ngô

Oxy không khí là tác nhân gây nên các quá trình oxy hóa, là nguyên nhân chủ yếu dẫn đến sự suy giảm chất lượng:

- Oxi tham gia trực tiếp vào oxy hóa các chất hữu cơ trong hô hấp. Trong quá trình hô hấp, hạt sử dụng glucit để sinh ra năng lượng dưới dạng nhiệt và tạo ra sản phẩm khác nhau tùy theo điều kiện hô hấp [16], [31].

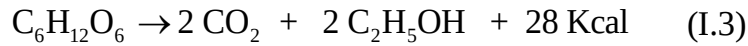
- + Hô hấp hiếu khí: Nếu khoảng không trong khối hạt có tỷ lệ oxy chiếm khoảng 20,9% thể tích thì hạt có thể tiến hành hô hấp hiếu khí (hô hấp trong điều kiện có đủ oxy). Trong quá trình hô hấp hiếu khí, hạt sử dụng oxy trong không khí để oxy hóa glucit qua nhiều giai đoạn trung gian khác nhau và sản phẩm là khí CO₂ và hơi nước, đồng thời sinh ra nhiệt và phân tán các sản phẩm này vào không gian xung quanh khối hạt. Phương trình tổng quát của quá trình hô hấp hiếu khí phân huỷ glucit trong hạt:



Như vậy khi oxy hóa một mol glucosơ thì sẽ sinh ra 6 mol CO₂, 6 mol nước và 674 kcal nhiệt.

- + Hô hấp yếm khí: Khi hàm lượng O₂ trong không khí giảm xuống dưới 10% thì hô hấp sẽ bị ảnh hưởng và khi giảm xuống 5% thì hạt ngô chuyển sang phân giải kỵ khí. Khi hô hấp yếm khí, các enzyme trong hạt sẽ tham gia oxy hóa glucit để sinh

ra năng lượng. Quá trình hô hấp yếm khí nói chung là khá phức tạp và trải qua nhiều giai đoạn trung gian, song phương trình tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Như vậy trong quá trình hô hấp yếm khí thì cứ một phân tử gam glucosơ sẽ cho ra 44,8 lít CO_2 , 92 gam rượu etylic, 28 kcal nhiệt.

+ Kết quả của quá trình hô hấp: Làm hao hụt lượng chất khô của hạt, làm tăng thủy phân của hạt và độ ẩm tương đối của không khí xung quanh hạt, làm tăng nhiệt độ trong khối hạt kéo theo hoạt động các enzyme oxi hóa các chất dinh dưỡng xảy ra nhanh hơn, làm thay đổi thành phần không khí trong khối hạt.

- Vi sinh vật có trong khối hạt phần lớn thuộc loại ưa khí. Do đó khi không có oxi ta có thể coi như hoạt động sống của vi sinh vật bị đình chỉ.

- Thiếu oxi loại bỏ được khả năng phát triển của sâu bọ: Khi độ ẩm và nhiệt độ được duy trì ổn định, hàm lượng khí oxi thấp sẽ ngăn chặn được các bào tử nấm mầm sản sinh ra các chất độc, côn trùng có hại bị chết vì thiếu oxi [35], [34]. Nhiều thực nghiệm và thực tế sản xuất đã chứng minh rằng khi giữ khối hạt có độ ẩm nhỏ hơn độ ẩm tới hạn trong điều kiện môi trường thiếu không khí thì chất lượng của hạt bảo quản rất tốt. Còn nếu độ ẩm của hạt lớn hơn hay bằng độ ẩm tới hạn và môi trường thiếu không khí thì vẫn cho ta kết quả tốt tuy nhiên chất lượng hạt bị giảm so với ở trên (mất độ sáng, có mùi axit và mùi rượu, chỉ số axit chất béo tăng) [36].

1.2.2. Quá trình oxi hóa một số chất dinh dưỡng trong bảo quản ngô

1.2.2.1. Oxi hóa hàm lượng tinh bột trong quá trình bảo quản

Trong thành phần của hạt ngô glucit phần lớn tồn tại dưới dạng tinh bột, một ít ở dạng xenlulozơ, pentosan và đường. Thay đổi chủ yếu của tinh bột là quá trình thủy phân thành dextrin, maltodextrin, maltose và thậm chí thành glucosơ dưới tác dụng của enzyme amylase. Quá trình hô hấp của hạt là nguyên nhân chính dẫn tới sự hao hụt về tinh bột. Nếu vi sinh vật phát triển có thể làm thủy phân hoặc lên men tinh bột [37], [38], [39].

Oxi không khí oxi hóa các hợp chất hữu cơ phức tạp thành các hợp chất đơn giản, còn gọi là khoáng hóa nếu sản phẩm cuối là CO_2 và H_2O .



Quá trình thủy phân xảy ra nhanh khi độ ẩm bảo quản của hạt lớn hơn 15%. Khi nhiệt độ bảo quản tăng, hàm lượng đường khử trong thành phần hạt cũng tăng. Môi trường yếm khí có tác dụng ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật, do đó giảm được lượng nấm mốc cũng như các thay đổi của tinh bột dưới tác động của hệ amylase nấm mốc.

Năm 1987, Toru Baba đã nghiên cứu sự biến đổi đường và tinh bột trong củ khoai lang trong thời gian bảo quản 6 tháng (ở 13°C). Kết quả cho thấy, hàm lượng đường tăng đáng kể từ 1,5% lên 6,9% trong thời gian bảo quản trong một tháng đầu tiên và ngược lại, hàm lượng tinh bột giảm từ 76,8% xuống 66,7% [40].

Năm 2006, đã nghiên cứu dự trữ trong sáu tháng gạo, ngô và lúa mì ở 25 và 45°C. Khả năng tiêu hóa tinh bột của các loại ngũ cốc cũng đã dừng trong sáu tháng bảo quản ở 25 và 45°C. Không có sự thay đổi đáng kể về chất lượng dinh dưỡng trong quá trình bảo quản hạt ngũ cốc ở 10°C [41].

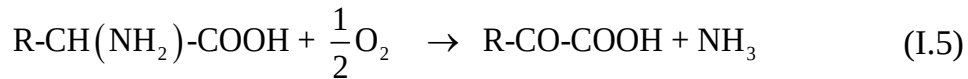
Tuy nhiên, chưa có công trình nghiên cứu ảnh hưởng của oxi đến sự suy giảm tinh bột trong quá trình bảo quản đối với ngô. Đó cũng là vấn đề đặt ra trong nghiên cứu này.

1.2.2.2. Oxi hóa protein trong quá trình bảo quản

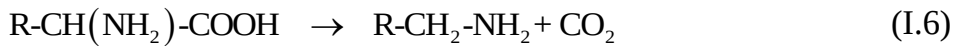
Tốc độ biến đổi của protein trong bảo quản tăng nhanh khi nhiệt độ và độ ẩm cao. Trong điều kiện bảo quản hàm lượng oxi cao, quá trình hô hấp xảy ra sẽ làm khối hạt trong tình trạng bị bốc nóng, hệ enzyme protease sẽ hoạt động mạnh hơn, phân hủy protein thành các polypeptit và cuối cùng thành các axit amin tự do. Các phản ứng này xảy ra khá chậm trong hạt và khó phát hiện. Không những thế, các enzyme trong hạt cũng có thể bị biến đổi ảnh hưởng tới khả năng nảy mầm của hạt giống. Khi lượng axit amin tăng lên mà có mặt vi sinh vật, các vi sinh vật sẽ biến đổi các axit amin này theo ba hướng:

- Vi sinh vật hiếu khí phân hủy các axit amin này thành các axit hữu cơ và khí amoniac. Phản ứng này tạo mùi khó chịu cho hạt bảo quản, tăng độ chua cho sản phẩm nhưng không gây độc hại.

Phương trình biến đổi:



- Các vi khuẩn kỵ khí phân hủy axit amin theo hướng tạo ra khí CO₂ và các amin. Các amin tạo ra thường là các chất gây độc cho cơ thể, nhất là các amin mạch kín. Ví dụ tyrosine cho ra tryptamin gây co giãn động mạch; histidine cho ra histamin kích thích tiết dịch vị, làm nở vi huyết quản gây nổi ban, dị ứng.



- Nếu phối hợp cả vi khuẩn kỵ khí lẫn hiếu khí, các biến đổi của protein rất phức tạp tạo ra các sản phẩm như phenol, scarol, crezol, indol, mercaptan... là các chất độc gây bài tiết nước miếng nhiều, tạo mùi vị khó chịu, thậm chí mùi thối cho khối hạt.



Protein của hạt ngô bị biến chất thấy rõ ràng nhất khi khối hạt bốc nóng đến nhiệt độ cao (60 ÷ 70°C) bởi vi sinh vật. Khi đó các sản phẩm phân hủy là các chất có tính axit, tính kiềm và cuối cùng bị phân hủy thành các chất có mùi khai, thối rất khó chịu.

Môi trường có oxi sẽ oxy hóa các axit amin thành amin (mà một số amin có tính độc hại sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe người sử dụng). Bên cạnh đó, oxi không khí còn oxy hóa protein, sản phẩm thu được sẽ gây ôi thiu, làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm [38].

Năm 2006, Zia-Ur-Rehman đã nghiên cứu dự trữ ngao trong sáu tháng, ngô và lúa mì ở 25 và 45°C. Kết quả cho thấy, khả năng tiêu hóa protein và tinh bột của

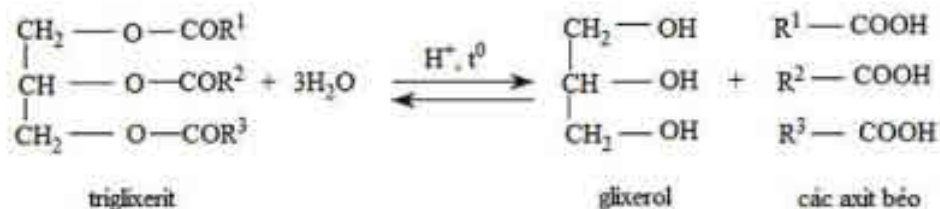
các loại ngũ cốc dùng trong sáu tháng bảo quản ở 25 và 45°C. Không có sự thay đổi đáng kể về chất lượng dinh dưỡng trong quá trình bảo quản hạt ngũ cốc ở 10°C [41].

Trong quá trình bảo quản, oxi giúp quá trình hô hấp xảy ra sinh ra hơi nước và tỏa nhiệt. Đó là điều kiện thúc đẩy hoạt động của enzyme protease, làm tăng tốc độ phản ứng phân hủy protein. Như vậy, oxi đã gián tiếp gây lên quá trình phân hủy protein trong quá trình bảo quản. Khống chế oxi là biện pháp hữu hiệu để bảo vệ protein trong hạt ngũ cốc khỏi quá trình phân hủy protein. Nghiên cứu ảnh hưởng của oxi đến hàm lượng protein trong quá trình bảo quản ngũ cốc là vấn đề chưa có nhiều nghiên cứu và đó cũng là yêu cầu đặt ra trong nghiên cứu này.

1.2.2.3. Oxi hóa hàm lượng lipid trong quá trình bảo quản

Trong hạt ngũ cốc, chất béo tập trung nhiều ở phôi hạt, được tạo thành bởi phần lớn các axit không no nên dễ dàng bị thủy phân và oxi hóa. Khi thủy phân, chất béo cho ra glyxerol và các axit béo làm chua hạt. Nếu các axit mạch ngắn (khoảng dưới 8 cacbon) thì khối hạt sẽ xuất hiện mùi hôi của các axit này. Khi bị phân hủy, chất béo còn tạo ra nhiệt lượng lớn làm cho đồng hạt bị bốc nóng.

(I.11)



Ngoài tác dụng thủy phân gây chua, lipid của hạt còn bị biến đổi do quá trình oxi hóa. Sản phẩm của quá trình oxi hóa gây cho hạt có mùi ôi, khé và vị đắng nên quá trình oxi hóa còn được gọi là ôi hóa. Sự oxi hóa của lipid có thể là do ôi hóa hóa học hoặc ôi hóa sinh học hay cả hai [42] [43]

Lip Oxi azo (LOX) là các enzyme được tìm thấy trong thực vật, động vật và vi sinh vật xúc tác quá trình oxi hóa của axit béo không bão hòa đa và lipid có chứa cấu trúc cis-1, 4-pentadien. Phản ứng tạo ra hydro peroxi lipid, phân hủy và tạo thành các sản phẩm oxi hóa thứ cấp mang lại hương vị không mong muốn, gây hư hại

thực phẩm. LOX cũng tham gia vào việc phát triển và tự bảo vệ thực vật và eicosanoit giống như hormone sản xuất ở động vật. Cơ chế của phản ứng xúc tác enzyme và ý nghĩa của nó đối với sự thay đổi chất lượng đã được nghiên cứu trong đậu nành và thực phẩm đậu nành, trong cám gạo, thịt và cá, các sản phẩm sữa, trong trái cây và rau quả, và trong các loại hạt [42]

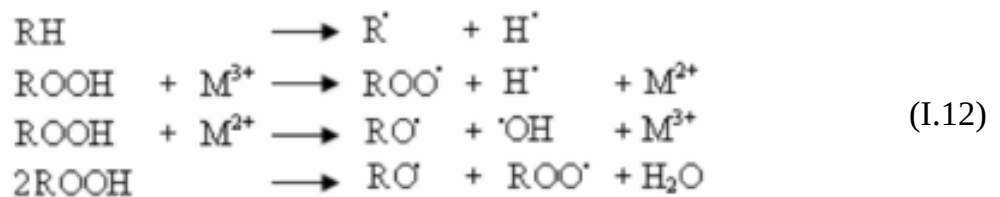
Sự oxi hóa lipid:

Sự oxi hóa chất béo trên các nông sản sau thu hoạch có thể diễn ra qua các phản ứng sinh học gián tiếp được xúc tác bởi enzyme lipoxigenase hoặc phản ứng trực tiếp, phản ứng quang hóa. Quá trình xảy ra trong sản xuất, bảo quản và chế biến thực phẩm có sự hiện diện của chất béo. Sự oxi hóa chất béo là nguyên nhân hạn chế thời gian bảo quản của các sản phẩm.

Sự oxi hóa chất béo không no được khởi tạo bằng việc tạo thành các gốc tự do dưới tác dụng của ánh sáng, nhiệt độ, ion kim loại và oxi. Thông thường phản ứng xảy ra trên nhóm methyl cận kề với nối đôi của C=C.

Cơ chế phản ứng oxi hóa chất béo xảy ra phức tạp, có thể chia thành 3 giai đoạn là: Khởi tạo, lan truyền – tạo các sản phẩm trung gian và kết thúc phản ứng.

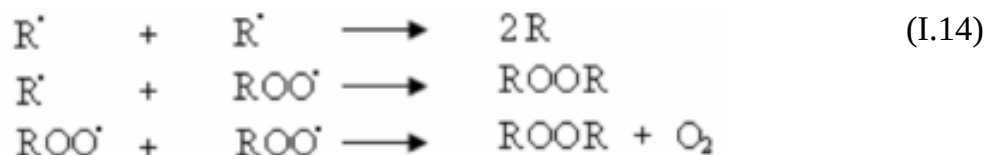
- Khởi tạo.



- Lan truyền, tạo các sản phẩm trung gian.



- Kết thúc phản ứng.



Phản ứng oxi hóa chất béo cũng có thể xảy ra theo cơ chế tự xúc tác, phản ứng trực tiếp với oxi, và cũng có thể tác động bởi ánh sáng. Cũng giống như các phản ứng oxi hóa bởi enzyme, sản phẩm tạo thành là các hidro peoxit.

Nhìn chung, tốc độ oxi hóa chất béo chủ yếu phụ thuộc vào mức độ không no của các axit béo. Ngoài ra, các yếu tố nội tại (các chất chống oxi hóa, chất kích thích oxi hóa) và ngoại cảnh (hàm lượng oxi, nhiệt độ, cường độ ánh sáng) cũng ảnh hưởng đến quá trình này.

Sự biến đổi của lipit ở giai đoạn sau thu hoạch chủ yếu là chuyển hóa sang các dạng khác nhau chứ số lượng thay đổi không đáng kể. Sự thay đổi lớn về số lượng và chất lượng của lipit thường xảy ra trong giai đoạn hạt nảy mầm. Khi đó các lipit dự trữ sẽ được tái sử dụng.

Trong quá trình bảo quản và tiêu thụ những loại hạt có chứa nhiều lipit, có thể xảy ra các quá trình phân giải hoặc oxi hóa lipit. Quá trình này xảy ra phức tạp theo nhiều đường hướng biến đổi khác nhau, tạo thành các sản phẩm trung gian như rượu, andehit, xetol, axit béo. Các sản phẩm mới tạo thành làm cho hạt bị ôi, khét, giảm chất lượng hoặc mất giá trị sử dụng.

Nước và oxi là hai yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến các quá trình phân giải chất béo. Việc khống chế hợp lý độ ẩm và khí quyển bảo quản sẽ giúp cho hạt duy trì được chất lượng lâu hơn.

Để đánh giá mức độ oxi hóa trong thực phẩm Theodore P. Labuza cộng sự đã nghiên cứu động học oxi hóa để đánh giá mức độ suy giảm lipit trong thực phẩm. Hạn chế các quá trình oxi hóa bằng kiểm soát các yếu tố vật lý hóa học ảnh hưởng đến lipit [44]. Để đánh giá sự phụ thuộc của hàm lượng oxi đến quá trình oxi hóa lipit, năm 1987 Takenaga F và cộng sự đã chứng minh tồn tại một hàm lượng oxi có hằng số tốc độ max và sự phụ thuộc hằng số tốc độ k vào hàm lượng oxi ở nhiệt độ bảo quản khác nhau, từ đó ngăn chặn quá trình oxi hóa lipit trong đậu tương rang và đậu nành bằng chất hấp thụ oxi [45]. Các tác động của điều kiện bảo quản đối với sự thay đổi lipit ở hạt hạnh nhân California đã được nghiên cứu cho thấy, hàm

lượng axit béo tự do tăng lên khi tăng thời gian bảo quản, nhiệt độ và độ ẩm. Mức axit béo tự do cao nhất đã được quan sát thấy trong các mẫu được bảo quản ở nhiệt độ cao và độ ẩm cao [41].

Năm 1992 Vercellotti. J và cộng sự đã nghiên cứu axit béo không bão hòa đa và khả năng phản ứng của chúng với oxi và cacbon đối với các liên kết cacbon. Các giải pháp liên quan đến sự hiểu biết về cơ chế oxi hóa gốc tự do và kiểm soát chúng thông qua các tương tác hóa học quan trọng [46].

Tóm lại: Việc nghiên cứu sự oxi hóa các hợp chất trên (tinh bột, protein, lipid) đối với ngô còn chưa được khai thác sâu. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi trong quá trình bảo quản chưa được khái quát thành mô hình, và nhất là chưa cho phép dự báo được mức độ suy giảm – oxi hóa ở các hàm lượng oxi và thời gian bảo quản xác định. Đó là vấn đề đặt ra trong nghiên cứu này, giúp kiểm soát chất lượng bảo quản thông qua phương pháp kiểm soát khí quyển, sử dụng chất khử oxi không khí FOCOAR.

1.3. Tình hình bảo quản hạt ngô trong nước và trên thế giới

1.3.1. Bảo quản tạm thời (ngô thương phẩm)

Hiện nay, nhiều nông dân trồng ngô chưa có đủ điều kiện đầu tư vào một cơ sở bảo quản ngô lâu dài hơn. Đồng thời, cần phải đưa ra các giải pháp bảo quản tạm thời có thể giúp người sản xuất cải thiện hoạt động thu hoạch và bảo quản ngũ cốc tạm thời trong khi chờ đợi các điều kiện tiếp thị thuận lợi hơn. Thu hoạch ngô ở Việt Nam diễn ra vào cả mùa hè, mùa xuân, do đó bất kỳ kho bảo quản tạm thời nào cũng sẽ phải đối phó với các tình huống nóng và ẩm ướt.

Sử dụng silo bảo quản: Hạt ngô được bảo quản tạm thời trong các silo ngoài trời, các kho nông sản và các silo dùng cho bảo quản hạt nông sản. Tuy nhiên, không thể mong đợi chất lượng hạt tốt, thời gian bảo quản lâu dài với hệ thống bảo quản tạm thời. Hạt phải chuyển ra khỏi kho tạm thời vào 1 đến 2 tháng (không muộn hơn tháng 3) để tránh hư hại nghiêm trọng, do quá trình tự phát nhiệt trong khối hạt, động vật gặm nhấm, chim và côn trùng phá hoại [47], [48], [49], [50].

Ở Việt Nam, mô hình silo bảo quản ngô, thóc quy mô hộ gia đình [15], [30]: Với kết cấu mẫu chế tạo silo có sức chứa 0,9 - 1 tấn ngô hạt, vốn đầu tư khoảng 800.000 đ, mô hình trình diễn chiếm ít diện tích và rất linh hoạt tùy theo khối lượng nông sản đưa vào bảo quản. Qua theo đánh giá đối với ngô, thóc đã đủ tiêu chuẩn bảo quản trong thời gian 6 tháng chưa thấy nông sản hút ẩm trở lại, chưa xuất hiện một ngô phá hoại, trong khi ngô bảo quản ở thùng gỗ hoặc bao tải bên cạnh đã bị một ngô và chuột phá hoại với tỷ lệ khá nhiều. Kết cấu silo như mô hình trình diễn đang được nông dân chấp nhận và đánh giá cao, phù hợp với việc bảo quản nông sản dạng hạt ở các hộ gia đình có quy mô nhỏ và vừa, từ đó đã có gần 200 silo đã được các nông dân ở huyện Mộc Châu và Yên Châu tỉnh Sơn La tham gia tập huấn tự mua sắm để bảo quản nông sản.

Mô hình lều bảo quản ngô bắp cải tiến ở Việt Nam [3]: Với kết cấu theo thiết kế lều có bề rộng nhỏ; có lưới xung quanh vách thoáng, đồng thời chiều dài của lều vuông góc với hướng gió chính trong năm; độ cao mặt sàn cao (0,9 -1m); các cột có bố trí phễu chống chuột, do vậy trong điều kiện thời tiết không thuận lợi, ngô bắp có độ ẩm cao được bảo quản ngô trong lều phơi cải tiến đã cho kết quả tốt hơn so với lều bảo quản ngô kiểu cũ của nông dân. Với kết cấu trên và cách chọn hướng đặt lều đã được nông dân chấp nhận và có thể ứng dụng vào thực tiễn phù hợp với hộ quy mô nhỏ vùng sâu, vùng xa khi thu hoạch về không có điều kiện phơi để bảo quản.

Năm 1998, Maier D. và Wilcke W. đã khảo sát bảo quản hạt tạm thời bằng phương pháp sấy khô nâng cao chất lượng giảm tỷ lệ hạt nứt, nấm mốc và kéo dài thời gian bảo quản [47]. Năm 1995 Jones. D xử lý ngô ướt tạm thời bằng phương pháp sục khí gas ở độ ẩm 18% và 70°F, ngô này có thời hạn sử dụng khoảng 31 ngày [49].

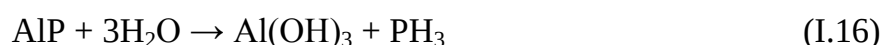
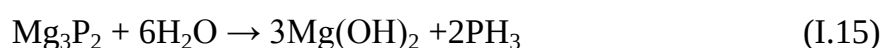
1.3.2. Bảo quản sử dụng hóa chất

1.3.2.1. Bảo quản ngô sử dụng hóa chất

a. Bảo quản sử dụng hóa chất dùng cho mục đích thương phẩm

Hầu hết các kho bảo quản nông sản tại ở Việt Nam đang áp dụng phương pháp xông hơi hóa chất, các dạng chế phẩm của phosphine: ALP (Gastoxin, Quickphos) và Mg_3P_2 (Magtoxin)

Cơ Chế hoạt động như sau: Trong không gian khử trùng khí phosphine sẽ tạo ra khi phản ứng hóa học của ALP và Mg_3P_2 với H_2O để tạo ra PH_3 ; PH_3 có tác dụng diệt côn trùng, còn $Al(OH)_3$ hoặc $Mg(OH)_2$ không độc.



Thuốc xông hơi vào hệ thống hô hấp của côn trùng thông qua các lỗ thở. Do vậy độc tính của thuốc ảnh hưởng bởi cường độ hô hấp của côn trùng. Ở điều kiện nhiệt độ thích hợp (khi đó cường độ hô hấp cao nhất) sẽ cho điều kiện khử trùng tốt nhất. Ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn, khả năng hoạt động của côn trùng giảm, thì đòi hỏi liều lượng thuốc nhiều hơn hoặc thời gian xử lý kéo dài hơn.

Ưu điểm của những hóa chất này là rẻ tiền, có khả năng diệt côn trùng tốt, dễ sử dụng. Tuy nhiên phương pháp là đạt hiệu quả thấp khi tiến hành khử trùng ở điều kiện nhiệt độ dưới $15^\circ C$. Nếu sử dụng trong một thời gian dài thuốc sẽ hết hiệu lực. Thời gian xông thuốc dài (tối thiểu 7 ngày, có thể kéo dài đến 12 ngày). Hóa chất sử dụng cho phương pháp này rất độc, gây ô nhiễm môi trường, có nguy cơ nhiễm độc vào hạt nông sản [51], [7], [52]. Chính vì vậy phương pháp này đang được khuyến cáo và hạn chế sử dụng. Ở Việt Nam khi sử dụng dụng phương pháp xông hơi khử trùng phải được thực hiện rất nghiêm ngặt các quy định và các bước theo quy chuẩn Quốc Gia về xông hơi khử trùng để đảm bảo an toàn lao động, chất lượng bảo quản và hạn chế ô nhiễm môi trường [53].

Năm 2013, Rajendran S. và Gunasekaran N. đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhôm photphua đến chất lượng bảo quản lúa mì cho thấy, photphat là chất khử có thể làm giảm liên kết S-S một liên kết ổn định cấu trúc của nhiều protein liều lượng photphat ảnh hưởng chất lượng bảo quản, chất lượng bảo quản sẽ tăng khi khử đúng

liều lượng và ở độ ẩm hạt cao ví dụ: 14%. Tuy nhiên nếu bảo quản trong thời gian dài thuốc sẽ hết hiệu lực [54].

Ngày nay đã có nhiều công trình nghiên cứu hướng tới phương pháp bảo quản an toàn thực phẩm, thân thiện với môi trường, trong đó phải kể đến phương pháp bảo quản kín trong môi trường nghèo oxi [55], [57], [56].

b. Bảo quản sử dụng hóa cho hạt ngô giống

Chất lượng hạt giống được đặc trưng bằng độ nảy mầm của hạt. Ở nước ta, theo đánh giá của Trung tâm Khuyến nông-Khuyến ngư Quốc gia cho thấy nếu sau bảo quản độ nảy mầm của hạt ngô chỉ giảm 1% thì với diện tích ngô gieo trồng cả nước hiện nay phải bù thêm hàng ngàn tấn hạt giống. Do vậy yêu cầu bảo quản ngô giống phải đảm bảo cho hạt giống chắc, mẩy, sạch, khô, không bị mối mọt, mốc, nhiễm bệnh, không lẫn tạp, đảm bảo được độ nảy mầm ở mức cao nhất.

Ngoài ra, chất lượng sinh lý của hạt là đặc điểm cơ bản để có được cây trồng có năng suất và cạnh tranh, trong đó xử lý hạt giống là một công cụ quan trọng để giữ cho hạt giống có chất lượng sinh lý cao. Người ta hiểu rằng xử lý hạt giống về cơ bản là việc áp dụng đồng nhất một lượng nhỏ vật liệu lên hạt giống và cải thiện hiệu suất của nó [58]. Các phương pháp ở trong nước và trên thế giới sử dụng, chẳng hạn như phủ hạt bằng polyme, thuốc nhuộm và chất độn, giúp giảm thiểu các hoạt chất (thuốc trừ sâu) rửa trôi từ hạt đã xử lý [59], [60].

Năm 2018, Fernando Scarati Frandoloso nghiên cứu giai đoạn xử lý và bảo quản hóa học ảnh hưởng đến đặc điểm sinh lý của hạt ngô giống. Nghiên cứu này nhằm đánh giá các biện pháp xử lý hóa học (Thiamethoxam, Metalaxyl + Fludioxonil + Thiabendazole, Pyraclostrobin + Thiophanate-metyl + Fipronil) và ảnh hưởng của thời gian bảo quản đến chất lượng sinh lý hạt. Kết quả chỉ ra rằng sức sống của hạt ngô được duy trì khi sử dụng thuốc diệt nấm. Khi thời gian lưu trữ hạt giống đã qua xử lý tăng lên, sức sống của chúng bị giảm. Tuy nhiên, sự nảy mầm của hạt ngô không bị ảnh hưởng bởi việc xử lý hạt giống hoặc thời gian bảo quản [61].

1.3.3. Bảo quản nghèo oxi (ngô thương phẩm)

1.3.3.1. Bảo quản kín có nạp khí trơ

a. Nạp khí cacbon đioxit

Do một số đặc tính ưu việt của cacbon đioxit ở các trạng thái khí, rắn, lỏng đều trơ, không nổ, không ăn mòn, biến động cao, khả năng làm mát và chi phí thấp, cacbon đioxit đang được sử dụng trong nhiều ứng dụng trong ngành công nghiệp thực phẩm và chế biến. Ở Việt Nam cũng như trên thế giới cacbon đioxit được ứng dụng trong bảo quản trái cây, rau, thịt, hạt nông sản, thực phẩm ... [23], [63], [21], [62]. Phương pháp này có ưu điểm là kiểm soát tốt côn trùng, nấm mốc, an toàn vệ sinh thực phẩm và không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, nhược điểm là dễ làm mất mùi sản phẩm bảo quản, giá thành cao, kỹ thuật vận hành phức tạp dẫn đến việc khó chuyển giao cho người dân. Do đó chưa được áp dụng nhiều trong lĩnh vực bảo quản nông sản ở Việt Nam.

Năm 1993 ở Việt Nam, Cục Dự trữ Quốc gia là cơ quan đầu tiên nghiên cứu ứng dụng công nghệ bảo quản kín có bổ xung CO₂ đối với gạo đóng bao, quá trình nghiên cứu được thực hiện ở Hà Nội, Đà Nẵng đạt kết quả rất tốt. Đến năm 1997 đề tài nghiên cứu thử nghiệm bảo quản gạo trong môi trường yếm khí (100 tấn/1 lô) đã triển khai tại Vĩnh phú, Hải phòng và cũng đạt kết quả tốt. Việc đưa ra và áp dụng rộng rãi công nghệ bảo quản gạo trong môi trường kín có bổ xung khí CO₂ là bước tiến vượt bậc của Ngành Dự trữ Quốc gia; nó giải quyết một loạt các vấn đề đặt ra trong quá trình bảo quản: kéo dài thời gian bảo quản (gạo sau 12- 24 tháng chất lượng vẫn an toàn), hạn chế sự phát sinh phát triển của côn trùng, nấm mốc, ...dung [55].

Năm 2012, Orouj Valizadegan nghiên cứu sự kết hợp của cacbondioxit và cacbondioxit-phosphin với liều lượng phosphine thấp để xử lý côn trùng trong một số sản phẩm bảo quản. Kết quả cho thấy hỗn hợp này có thể được coi là một giải pháp thay thế khả thi cho methyl bromide với biên độ an toàn rộng hơn nhiều cho nhân viên vận hành và chứng minh ít tác dụng phụ không mong muốn về môi trường hơn [64].

c. *Nạp khí nitơ*

Năm 2014, Haojie L. đã ứng dụng khí nitơ trong kiểm soát khí quyển bảo quản ở $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $75 \pm 5\%$ dùng trong bảo quản ngũ cốc. Kết quả nghiên cứu cho thấy nếu duy trì hàm lượng nitơ 95-100%, có thể kiểm soát sâu bệnh, ức chế nấm mốc và trì hoãn sự suy giảm chất lượng hạt. Hàm lượng nitơ này cũng có thể giúp duy trì chất lượng các thông số như tỷ lệ nảy mầm, giá trị axit béo, hàm lượng chất béo thô, protein hòa tan và chỉ số hòa tan nitơ [65].

Năm 2012, Navarro S. đã nghiên cứu bảo quản ngũ cốc bằng nạp khí N_2 và đánh giá hiệu quả kinh tế của phương pháp kết quả cho thấy phương pháp này đem lại hiệu quả cao, kinh phí bảo quản không quá cao so với sử dụng hóa chất khoảng 1,6-0,8 đô la/tấn [66].

Ở Việt Nam Cục dự trữ Quốc Gia đã ứng dụng phương pháp này trong bảo quản gạo đem lại chất lượng gạo tốt, thời gian bảo quản đến 36 tháng [55]. Chỉ tiêu của gạo trước và sau quá trình bảo quản đều đạt tiêu chuẩn quy định. Độ ẩm của gạo trước khi nhập kho dưới 14%, sau quá trình bảo quản độ ẩm trong các lô duy trì thấp hơn 14%. Độ ẩm trong các lô gạo đạt tiêu chuẩn quy trình bảo quản. Tỷ lệ hạt vàng, tỷ lệ hạt bị hư hại đạt tiêu chuẩn quy trình bảo quản. Trong các lô gạo không có hiện tượng men mốc, không có mọt ngô gạo.

Mặc dù, bảo quản bằng phương pháp nạp khí N_2 là công nghệ bảo quản hạt như một công nghệ xanh tiên tiến. Tuy nhiên, ở Việt Nam phương pháp này đến nay vẫn chưa áp dụng rộng rãi, bởi kỹ thuật vận hành phức tạp (kỹ thuật bảo quản tương tự phương pháp nạp khí CO_2), tốn nhiều công, giá thành bảo quản cao [67].

1.3.3.2. *Bảo quản sử dụng chất hấp thụ oxy*

Chất hấp thụ oxy có vai trò quan trọng trong việc loại bỏ oxy, giúp bảo quản màu sắc, kết cấu và hương thơm và quan trọng là ức chế vi khuẩn gây hại thực phẩm, và đặc biệt ưu điểm vượt trội là an toàn vệ sinh thực phẩm và không gây ô nhiễm môi trường [68], [56], [69]. Các chất khử oxy làm giảm hàm lượng oxy từ 20,9% (trong không khí) xuống đến mức rất thấp, có thể đến 0%, khi đó sự phá hủy sẽ diễn ra ở tốc độ chậm hoặc dừng hẳn [70].

Chất hấp thụ oxi được sử dụng cho nhiều loại thực phẩm bao gồm bánh mì, bánh ngọt và ngũ cốc. Trong một nghiên cứu sử dụng chất hấp thụ oxi ở các nhiệt độ khác nhau (15, 25 và 35°C) để bảo quản bánh quy giòn trong 52 tuần. Kết quả cho thấy, quá trình oxi hóa lipid và sự phát triển của mùi ôi do oxi hóa, có mối tương quan chặt chẽ với nhau [71]. Hơn nữa, trong thức ăn làm từ ngũ cốc ẩm hơn (nước có sẵn độ ẩm cao hơn), chất hấp thụ oxi đã được chứng minh là làm giảm các sinh vật gây hại như *Penicillium*, *P. roqueforti* [72]. Một nghiên cứu khác đối với bảo quản mì ống Lasagna tươi ở $10 \pm 2^\circ\text{C}$ cho thấy, các chất hấp thụ oxi làm giảm sự phát triển của vi sinh vật đi 1–1,5 lần (tức là nấm mốc và nấm men và *Staphylococcus spp*), tuy nhiên coliform không bị thay đổi [73]. Do đó, các chất hấp thụ oxi rất thích hợp cho việc bảo quản các sản phẩm ngũ cốc và bánh mì không sử dụng chất bảo quản.

Năm 2005, Tarr C. R. và Clingeleffer P. R sử dụng chất hấp thụ oxi đặt trong bao gói để nghiên cứu tác dụng của nó đối với bảo quản màu quả nho khô [74]. Năm 2013, Mehmet Seckin Aday và cộng sự đã cho thấy, hiệu quả của hai loại chất hấp thụ oxi về chất lượng dâu tây tươi: Các chất khử oxi có tác dụng đáng kể đến việc duy trì độ rạn nứt và giảm nấm mốc của dâu tây [75].

Năm 2007, Vildes Maria Scussel và cộng sự nghiên cứu ảnh hưởng của việc làm giảm oxi khí quyển đến chất lượng bảo quản các loại hạt bóc vỏ ở Brazil [76]. Công trình này, nhằm mục đích làm suy thoái nấm và aflatoxin cũng như cải thiện điều kiện an toàn thực phẩm. Các phương pháp được áp dụng là: ozone - O_3 , cacbon đioxit – CO_2 và (c) chất hấp thụ O_2 . Kết quả cho thấy sử dụng chất khử O_2 được đánh giá là có hiệu suất tốt nhất. Giảm sự phát triển của nấm và phá hủy nấm men sau tháng bảo quản đầu tiên.

Khi người tiêu dùng ngày càng nhận thức được tác hại của một số chất bảo quản hóa học, thì đòi hỏi các nhà khoa học càng quan tâm hơn đến các chất bảo quản thực phẩm tự nhiên, an toàn. Chất khử oxi đạt được các lợi thế về môi trường và tính bền vững trong bảo quản thực phẩm đối với cả nhà sản xuất và người dùng là cơ sở để phát triển công nghệ bảo quản này. [77]

Năm 1977, thiết bị hấp thụ oxi Ageless được ra mắt bởi Công ty Mitsubishi Gas Company [78], bao gồm các muối sắt đã khử, được kích hoạt bằng hơi ẩm được đặt trong các thiết bị đóng gói thực phẩm khí kín nơi sắt bị oxi hóa thành sắt oxit. Những gói có chứa sắt được sử dụng với công nghệ lọc oxi giúp bảo quản thực phẩm chứa trong các thiết bị đóng gói lớn hơn. Kế thừa sự thành công của bao bì này, Công ty In Toppan đến từ Nhật Bản đã giới thiệu hệ thống lọc oxi dựa trên axit ascorbic. Chất hấp thụ oxi có thể làm giảm hàm lượng oxi bên trong xuống <0,0001% khi sử dụng vật liệu hóa học khử oxi và bao bì có độ kín cao [79].

Ở Việt Nam, năm 2006 chất hấp thụ oxi FOCOAR đã được nghiên cứu tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam [57], [56], và bước đầu ứng dụng bảo quản gạo tại Cục dự trữ Quốc Gia đem lại hiệu quả cao thông qua đánh giá cảm quan [80]. Sử dụng chất hấp thụ oxi FOCOAR để bảo quản ngô hạt với nhiều ưu điểm: Thân thiện với môi trường, an toàn thực phẩm, kỹ thuật đơn giản, rẻ tiền... đó là cơ sở có thể thay thế các công nghệ bảo quản hiện nay ở địa phương.

*** Cơ chế hoạt động của FOCOAR:**

Khi chất hấp thụ oxi được lấy ra khỏi bao bì bảo vệ, độ ẩm trong không khí xung quanh bắt đầu thấm vào các hạt sắt bên trong gói hấp thụ. Độ ẩm kích hoạt sắt, và nó oxi hóa để tạo thành oxit sắt. Thông thường, phải có ít nhất 65% độ ẩm tương đối trong bầu khí quyển xung quanh trước khi quá trình rỉ sét có thể bắt đầu [45]. Để hỗ trợ quá trình oxi hóa, natri clorua được thêm vào hỗn hợp, hoạt động như một chất xúc tác hoặc chất kích hoạt, làm cho bột sắt có thể oxi hóa ngay cả với độ ẩm tương đối thấp. Khí oxi bị khử để tạo thành oxit sắt, mức độ oxi trong khí quyển xung quanh sẽ giảm.

Than hoạt tính (C), còn được gọi là than hoạt tính hoặc than hoạt tính, là một chất có độ xốp cao cho phép các khí đi qua và tương tác với cacbon tiếp xúc. Khi các khí tương tác với cacbon, hầu hết các tạp chất và chất gây ô nhiễm được hấp phụ và trung hòa. Kết quả là sự hiện diện của mùi không mong muốn được giảm đáng kể.

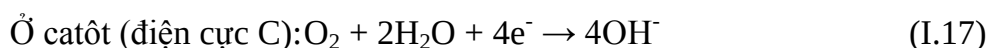
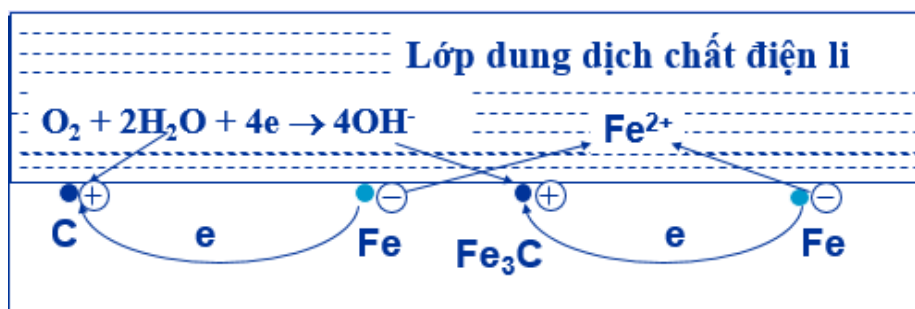
Do chất khử sử dụng thành phần chính để khử oxi là sắt nên sản phẩm khử không gây ra mùi như hợp chất lưu huỳnh hoặc thụ động như hợp chất nhôm [11].

Hiệu suất của chất khử oxi bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ môi trường và độ ẩm tương đối [68]. Các gói được làm bằng vải cho phép oxi và hơi ẩm xâm nhập nhưng không cho phép bột sắt rò rỉ ra ngoài. Các chất hấp thụ oxi là an toàn để đặt trên thực phẩm. Chúng sẽ không gây hại cho thực phẩm mà chúng tiếp xúc khi chúng được đựng trong một túi kín.

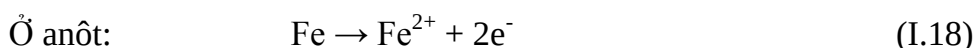
- **Bản chất hóa lý quá trình khử oxi trong không khí**

- Trong trường hợp FOCOAR khử oxi xảy ra trong không khí ẩm:

Quá trình ăn mòn sắt xảy ra trên bề mặt, tại các vùng anốt (Fe) và xảy ra song song là vùng catốt (cacbon, Zn) với sự khử phân cực khí oxi hình thành cặp vi pin ăn mòn.



với giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của catot là $E_c^0 = E^0(O_2/OH^-) = +0,40V$.

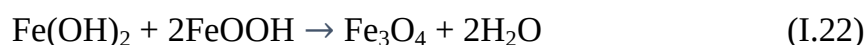
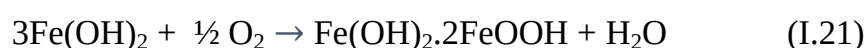


với giá trị thế điện cực tiêu chuẩn của anot là $E_a^0 = E^0(Fe/Fe^{2+}) = +0,44V$.

Phản ứng tổng của quá trình ăn mòn sắt trong khí quyển ẩm với sự khử oxi:



Năm 2008 Chao Hui và cộng sự đã đề xuất các phản ứng sau đây là cơ chế hình thành Fe_3O_4 trong môi trường trung tính [81].



Diện tích bề mặt riêng càng lớn, bề mặt sắt tiếp xúc với môi trường khí quyển

càng lớn, mật độ theo khối lượng các cặp vi pin ăn mòn càng cao, do đó tốc độ ăn mòn xảy ra càng mạnh. Bột sắt kích thước hạt siêu mịn cỡ micromet, đặc biệt là nano sắt rất dễ bị oxi hoá bởi bề mặt có hoạt tính cao của nó nên đòi hỏi phải có điều kiện bảo quản khá nghiêm ngặt mới có thể bảo vệ được bột sắt không bị oxi hoá. Thực chất yêu cầu nghiêm ngặt đó chỉ là làm sao bột sắt tránh tiếp xúc với oxi không khí (chất oxi hoá) hay bảo quản trong điều kiện nghèo oxi.

Tiểu kết chương 1

Từ việc nghiên cứu tình hình trồng ngô và bảo quản ngô Sơn La cho thấy công tác bảo quản sau thu hoạch vẫn còn nhiều bất cập gây thất thoát lãng phí. Phương pháp bảo quản phổ biến hiện nay ở địa phương chưa đáp ứng về chất lượng và vệ sinh an toàn thực phẩm.

Qua tìm hiểu thành phần, tính chất, các yếu tố tác động làm suy giảm chất lượng hạt ngô cho thấy môi trường bảo quản có ý nghĩa quyết định đến chất lượng bảo quản. Việc tạo ra một vi môi trường hạn chế tác động của khí hậu nhiệt đới là một giải pháp hạn chế suy giảm chất lượng trong quá trình bảo quản. Phương pháp bảo quản tạo môi trường nghèo oxi đã được áp dụng và đem lại hiệu quả cao về chất lượng như công nghệ bảo quản sử dụng khí CO₂, N₂, hay công nghệ khử oxi không khí. Các công nghệ này đã được ứng dụng nhiều trong bảo quản ngũ cốc hay thực phẩm trong và ngoài nước. Mỗi một công nghệ có những ưu nhược điểm riêng, song về kỹ thuật bảo quản, chi phí đầu tư ban đầu, thì phương pháp sử dụng chất khử oxi có nhiều ưu điểm hơn và khả năng chuyển giao công nghệ đến với người dân cũng cao hơn.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

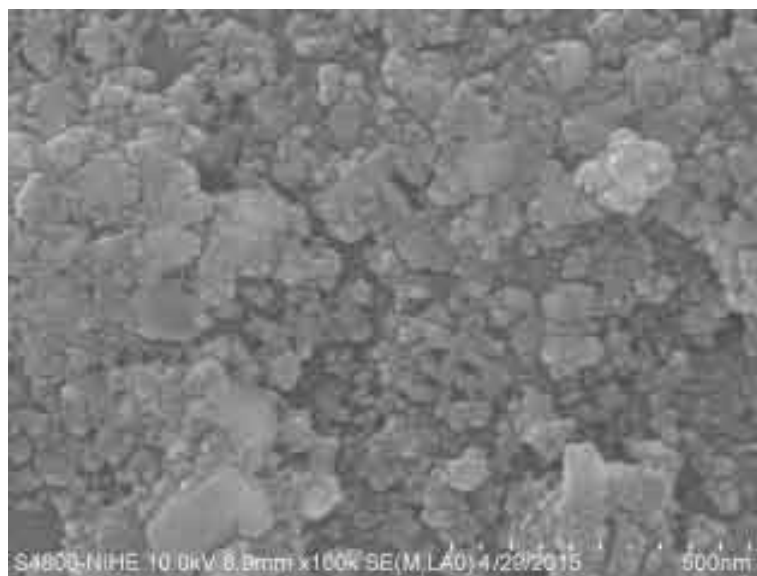
2.1.1. Hóa chất

2.1.1.1. Chất hấp thụ oxi FOCOAR [82]

a. Thành phần hóa học của chất khử oxi FOCOAR

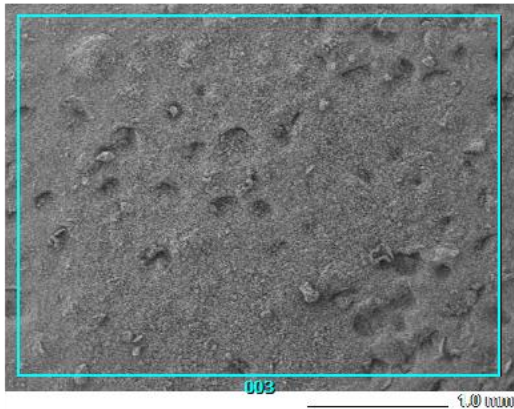
Nhóm đề tài Viện kỹ thuật nhiệt đới – Viện hàn lâm khoa học và công nghệ Việt Nam đã chế tạo được chất khử oxi từ bột kim loại điện phân như bột kẽm, bột oxit kẽm, bột sắt, bột nhôm. Từ bột kim loại và bột oxit chế tạo được trên đây, cùng với phụ gia và chất độn vô cơ, được phối trộn theo tỷ lệ định trước [82].

Kích thước chất khử được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Hình 1.6. giới thiệu ảnh SEM mẫu chất khử.

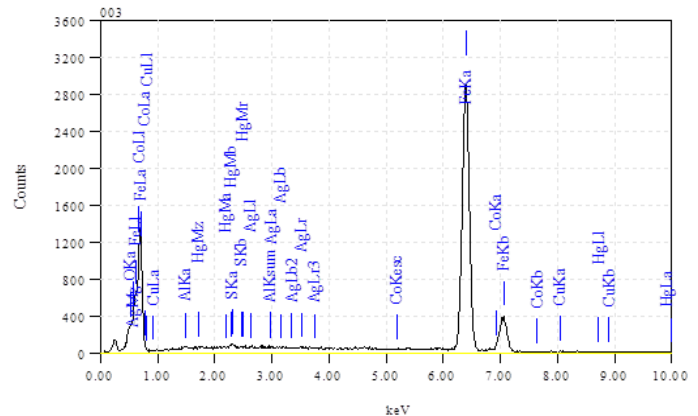


Hình 2.1. Ảnh SEM mẫu bột chất khử oxi

Chất khử oxi có dạng hạt, rời rạc, kích thước 5-10nm; phân tán thành từng hạt riêng lẻ hoặc kết hợp lại tạo thành các mảnh lớn khoảng vài trăm nm. Kích thước hạt nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn, do đó khả năng khử oxi cao, tốc độ khử oxi lớn.



Hình 2.2. Hình chụp mẫu bột chất khử oxi phân tích EDS



Hình 2.3. Giải đồ phân tích EDS mẫu chất khử oxi

Thành phần nguyên tố trong chất khử oxi:

- Bột sắt và oxit sắt (chế tạo bằng điện phân, kích thước hạt $150 \div 200 \mu\text{m}$) $60\% \div 75\%$.
- Bột bạc, natri và oxit bạc $0,01\% - 0,02\%$.
- Bột Zn ($50 \div 100 \mu\text{m}$) $10\% \div 15\%$.

Thành phần chất khử chủ yếu là bột sắt, ngoài ra còn sử dụng phụ gia, chất độn: than hoạt tính, bột đá xốp...

b. Đặc trưng chủ yếu của chất khử FOCOAR

- Công dụng của FOCOAR là khử oxi để tạo ra vi môi trường có hàm lượng oxi thấp (nghèo oxi), có khả năng chống oxi hóa kéo dài thời gian sử dụng mà vẫn giữ được mùi thơm, phù hợp để bảo quản các loại hạt, hoa quả, bánh giàu chất béo... Đặc biệt, chất khử FOCOAR an toàn vệ sinh thực phẩm, thân thiện với môi trường [82].

- Liều lượng sử dụng chất khử FOCOAR

+ 1 kg chất FOCOAR khử được $650 - 700 \text{ dm}^3$ không khí giảm mức oxi khí quyển xuống $0,01\%$ trong điều kiện chuẩn [83].

+ Tốc độ khử oxi phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường, độ rỗng của vật liệu bảo quản.

2.1.1.2. Hóa chất xông hơi Quickphos 56%

a. Thành phần hóa học

- Aluminium phosphide 56% + phụ gia 44%
- 1 chai gồm 334 viên nhỏ tròn, mỗi viên 3 gam thuốc, 1 chai tròn 1 kg.

Thùng 21 chai.

b. Một số đặc trưng chủ yếu

- Công dụng và đối tượng của Quickphos 56%:
+ Quickphos 56% là thuốc chuyên xử lý cho ngành xông hơi khử trùng hàng hoá, vật thể trên nội địa.

+ Quickphos 56% có tác dụng diệt, phòng trứng, ấu trùng, kén, nhộng, con trưởng thành của tất cả các loại côn trùng gây hại bảo quản sản phẩm.

+ Diệt mọt trên nông sản như hạt điều nhân, hạt tiêu, cà phê hạt, lúa gạo, lúa mì (bo bo), đậu nành, khoai mì lát, sắn, bắp ngô, ngũ cốc,... các loại bột

- Liều lượng sử dụng thuốc Quickphos 56%

+ Ngũ cốc bảo quản silo: 2-5 viên/tấn, tùy thuộc vào silo và điều kiện kín gió, tùy thuộc vào cấu trúc Silo.

+ Ngũ cốc đóng bao xếp chồng chất lên nhau 1-3 viên/m³.

Thời gian ủ thuốc, xông mọt

Thời gian ủ thuốc, xông thuốc phụ thuộc vào các yếu tố khác như: độ ẩm, nhiệt độ:

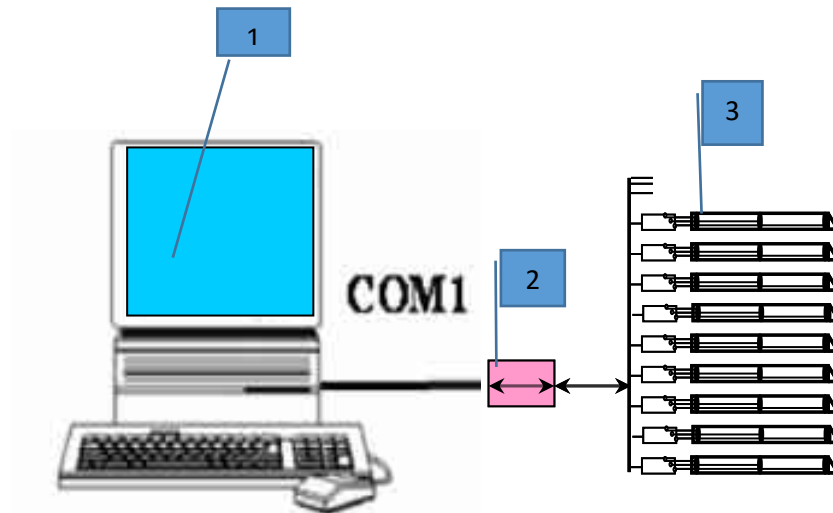
- + 12-15°C: 5 ngày ủ
- + 16-20°C: 4 ngày ủ
- + Từ 20°C trở lên: ít nhất 3 ngày ủ.

2.1.1.3. Hóa chất phân tích thành phần hạt (phụ lục I)

2.1.2. Vật liệu, thiết bị

- Bình PET, PE (HDPE), ống PVC các loại, van khóa khí, keo dán ...
- Ngô hạt: Ngô lai F1 NK7328, ngô lai F1 DK8868, ngô giống LVN17.
- Máy đo độ ẩm hạt ngô cầm tay Wile 55.
- Máy sấy ngô Memmert 250.

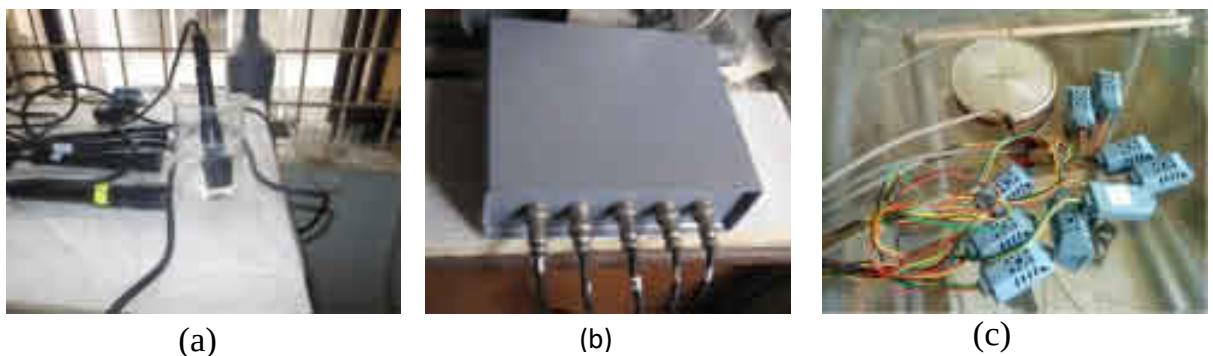
- Hệ thống theo dõi nhiệt ẩm, hàm lượng oxy trong vi môi trường MSI: Đánh giá diễn biến bên trong vi môi trường thông qua các sensor đo oxy, nhiệt ẩm được hiển thị hình 2.1.



Hình 2.4. Sơ đồ cấu tạo hệ thống đo oxy, độ ẩm, nhiệt độ, điểm sương MSI

Cấu tạo hệ thống gồm: Máy tính (1) giao tiếp với Sensor (3) qua bộ chuyển đổi A/D (truyền tín hiệu) (2) thông qua cổng COM kết nối với máy tính. Việc sắp xếp đầu đo có thể được thiết kế tùy theo yêu cầu thực tế.

Phần mềm sẽ điều khiển nguồn, quá trình đo, ghi số liệu, hiển thị và điều chỉnh. Hệ đo liên tục các thông số nhiệt độ, độ ẩm, hàm lượng oxy cùng một thời điểm.



Hình 2.5. Hệ đo nhiệt ẩm, điểm sương, oxy kết nối với máy tính

(a) Sensor đo oxy; (b) Bộ chuyển đổi tín hiệu A/D;
(c) Sensor đo nhiệt ẩm, điểm sương

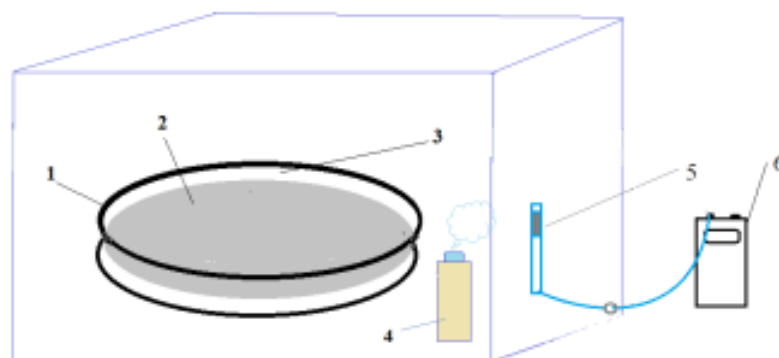


Hình 2.6. Giá trị đo nhiệt ẩm, điểm sương hiển thị trên máy tính

2.2. Đánh giá độ kín của thiết bị bảo quản

2.2.1. Đánh giá tốc độ truyền hơi nước

Màng PET, PE được chọn để làm thiết bị tạo vi môi trường bảo quản. Xác định độ kín ẩm bằng cách: Sử dụng 30g (m_0) chất hút ẩm silicagel (2) đặt trong đĩa petri, sử dụng màng PET, PE dán kín bề mặt đĩa petri (3) cùng loại có diện tích bề mặt là $63,585 \text{ cm}^2$, rồi đặt trong hộp kính được xông hơi liên tục bằng máy phun sương (4) tạo độ ẩm duy trì ở $>90\%$, theo dõi RH trong hộp kín bằng máy đo độ ẩm (6). Sau 20, 40, 60, 80, 100 ngày đem đĩa petri ra cân silicagel thu được m_i .



Hình 2.7. Sơ đồ theo dõi sự thay đổi khối lượng

1/ đĩa petri, 2/ hạt silicagel, 3/ màng bảo quản, 4/ máy phun sương, 5/ đầu đo độ ẩm tương đối, 6/ máy đo nhiệt ẩm

Để xét sự thẩm thấu hơi nước đi qua một diện tích giới hạn bình ta tính khối lượng nước tăng thêm theo và tính toán tốc độ truyền hơi nước qua màng PET và PE theo công thức:

$$v_{O_2} = \frac{m_{H_2O}}{t.A} \quad (II.1)$$

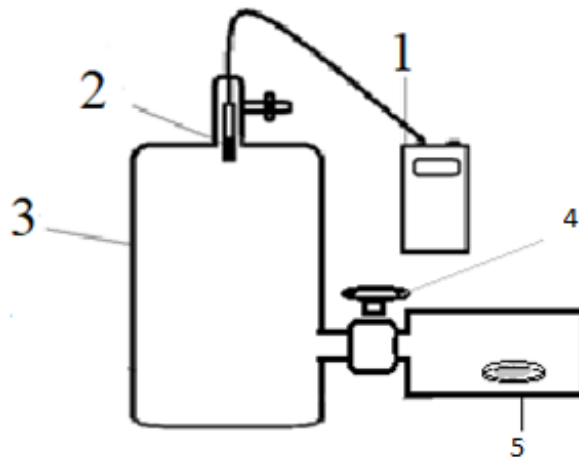
$m_{H_2O} = m_i - m_0$: khối lượng hơi nước thẩm vào hạt silicagel (g);

t : thời gian khảo sát (ngày);

$A = 63,585 \text{ cm}^2$: diện tích mặt màng PET, PE

2.2.2. Đánh giá tốc độ thẩm khí oxi [84]

Đặt đầu đo oxi (2) trong thiết bị màng PET, PE (3) có cùng dung tích 15,78 lit, diện tích bề mặt màng $0,33 \text{ m}^2$, kết nối với máy đo oxi (1). Một lượng dư chất khử oxi (khoảng 30 gam) được đặt trong hộp nhựa (5) nối với bình PET thông qua van khóa (4). Tiến hành khử oxi đến 0%, đồng thời bù khí (khoảng 4 lít không khí đã khử hết oxi) để đưa áp suất bình về 1amt. Đóng van khóa (4) và theo dõi sự biến đổi hàm lượng oxi trong 100 ngày ở nhiệt độ phòng duy trì 25°C . Cứ sau 10 ngày thu thập số liệu hàm lượng oxi (%) 1 lần.



Hình 2.8. Mô hình thiết bị thử độ kín khí oxi

1. Đầu đo oxi; 2. Máy đo oxi cầm tay; 3. Bình PET 4. van khóa; 5. Bình đựng chất khử oxi

Dựa vào % thể tích oxy thẩm vào vi môi trường 10 ngày 1 lần, trong 100 ngày, tính thể tích oxy (cm^3) trong bình PET thể tích $15,78 \text{ dm}^3$.

$$V_{\text{O}_2} = \frac{\chi_{\text{O}_2} \cdot 15,78}{100} \times 1000 \quad (\text{II.2})$$

Với χ_{O_2} là phần trăm thể tích oxy trong $15,78 \text{ dm}^3$ không khí tại các thời điểm t .

Đánh giá tốc độ thẩm oxy từ ngoài môi trường vào vi môi trường theo thời gian trên 1 m^2 màng PET và PE áp dụng biểu thức:

$$v_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{A \cdot t} \quad (\text{II.3})$$

Trong đó: $A = 0,35 \text{ m}^2$ là diện tích bề mặt của màng bảo quản.

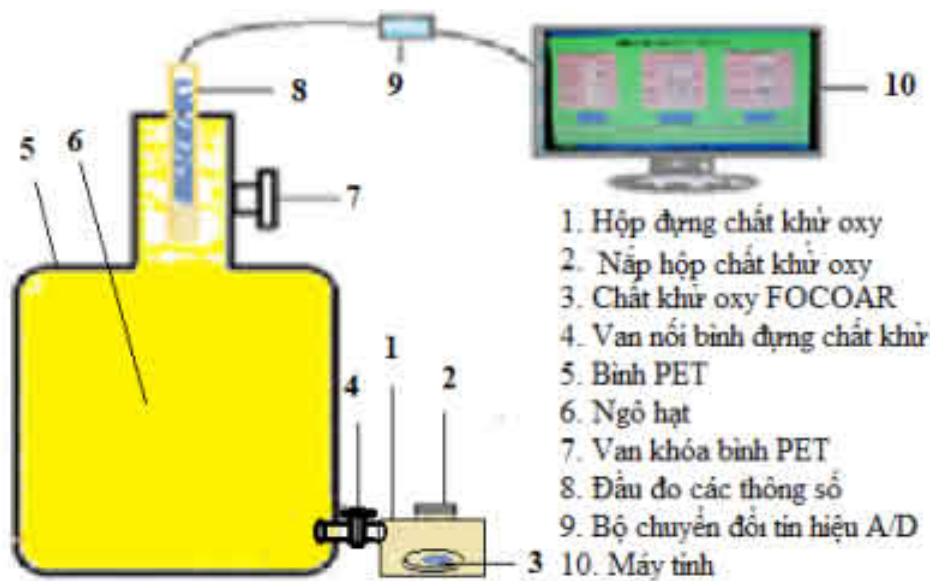
t là thời gian (ngày).

2.3. Mô hình thí nghiệm và cách vận hành thiết bị tạo vi môi trường trong phòng thí nghiệm

2.3.1. Chế tạo vi môi trường nghèo oxy

Căn cứ vào kết quả khảo sát độ kín của các màng tạo vi môi trường (mục 3.1.1), màng PET do có đặc tính cứng, khó vận chuyển nhưng kiểm soát khí quyển tốt hơn PE nên đề tài này màng PET được dùng thực hiện nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.

Chất khử oxy đặt trong hộp (1) kết nối với vi môi trường bảo quản thông qua van khóa (4). Bình PET (5) đựng đầy ngô (6), các thông số trong vi môi trường (nhiệt độ, độ ẩm không khí, điểm sương, oxy) được đo tự động từ sensor thông qua bộ chuyển đổi A/D và được lưu lại trên máy tính (10).



Hình 2.9. Mô hình thiết bị bảo quản trong phòng thí nghiệm

Hiệu chỉnh oxy tạo các vi môi trường thí nghiệm: Cho 10 kg ngô (6) vào bình PET (5), đặt sensor (8) trong bình, đóng van khóa (7), đồng thời đặt ngưỡng cảnh báo oxy, sau đó mở van (4) và tiến hành khử oxy: Đưa một lượng chất khử oxy cần dùng đã tính toán theo công thức (III.3) vào bình 1. Theo dõi diễn biến khử oxy trên hệ thống MSI đến hàm lượng oxy lựa chọn bảo quản thì đóng các van khóa để cố định hàm lượng oxy.

Bằng cách trên sẽ tạo ra 4 vi môi trường nghèo oxy: 15,0%, 10,0%, 5,0%, <2,0% và được kí hiệu tương ứng với hàm lượng oxy W15, W10, W5, W2. Đối với vi môi trường có hàm lượng oxy 20,9% là vi môi trường có hàm lượng oxy tự nhiên, do đó chỉ cần khóa nắp bình và được ký hiệu là W21.

Sau khi khử oxy để bù khí đã mất do quá trình khử oxy, sử dụng túi bóng hơi đựng 4 lít không khí đã khử hết oxy, đặt miệng vào van (4) do có sự chênh lệch áp suất lượng khí trong túi bóng hơi sẽ bị hút vào trong bình. Thao tác này giúp cân bằng áp suất giữa bên trong và bên ngoài vi môi trường giúp loại bỏ yếu tố áp suất làm ảnh hưởng đến quá trình bảo quản.

2.3.2. Tạo vi môi trường bảo quản bằng phương pháp xông hơi hóa chất

Chuẩn bị: Gang tay, khẩu trang, bình PET, thuốc khử trùng Quick Phos 56%, 10kg ngô hạt độ ẩm hạt 13%.

Sơ đồ thiết bị giống với phương pháp khử oxi.

Tiến hành: Ngô sau khi được đưa vào bình PET (5), sử dụng 1/4 viên Quickphos 56% đặt vào lọ nhựa (1), mở khóa (4) thông với bình PET, duy trì nhiệt độ trên $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, độ ẩm không khí ban đầu trong bình 65-70%. Đóng van khóa bình, rồi tiến hành xông hơi trong 7-10 ngày. Sau khi xông hơi tiến hành bảo quản song song với phương pháp khử oxi không khí trong 12 tháng.



Hình 2.10. Vi môi trường bảo quản ngô bằng phương pháp xông hơi khử trùng

2.4. Đánh giá chất lượng bảo quản ngô

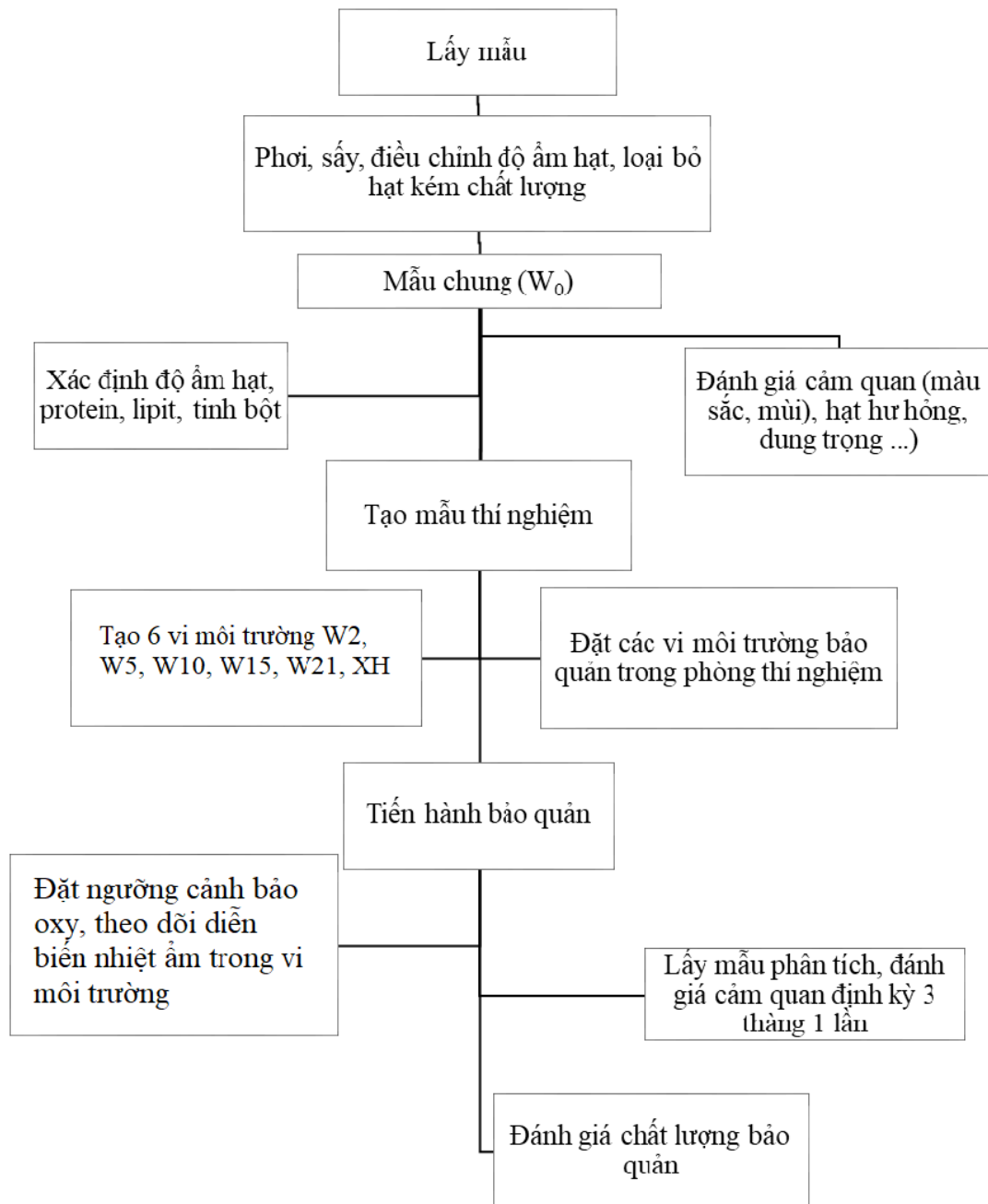
2.4.1. Quy trình nghiên cứu trong bảo quản ngô

2.4.1.1. Quy trình nghiên cứu bảo quản ngô trong phòng thí nghiệm

a. Xây dựng điều kiện bảo quản ngô hạt thương phẩm

Dựa theo điều kiện khí hậu thực tế ở thành phố Sơn La, vận dụng mô hình Henderson lựa chọn độ ẩm hạt và độ ẩm không khí phù hợp nhất với nhiệt độ [24]: Chọn độ ẩm hạt 13%, độ ẩm không khí 65-70%, nhiệt độ bảo quản $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ để bảo quản ngô hạt.

b. Quy trình nghiên cứu



Hình 2.11. Sơ đồ thí nghiệm bảo quản ngô hạt (ngô thương phẩm)

c. Giải thích quy trình nghiên cứu

Bước 1. Lấy mẫu

Để phương pháp bảo quản ngô đạt hiệu quả cao nhất, chọn thời điểm thu hoạch là giữa tháng 10, là thời điểm khi ngô chín già, toàn bộ nương ngô đã có 80 - 85% số bắp có lá bi chín vàng (râu ngô khô, đen, bẹ ngô chuyển từ màu xanh sang

màu vàng rom, chân hạt đã có điểm đen). Chọn ngày khô ráo, nắng để thu hoạch ngô nhằm hạn chế ngô bị ướt do mưa [85].

Bước 2. Phơi, sấy, điều chỉnh độ ẩm hạt, loại bỏ hạt kém chất lượng

Thu xong vận chuyển về nhà ngay, đổ dãi dàn mỏng, để nơi khô ráo, thoáng gió, đồng thời tiến hành phơi, sấy ngô. Sau đó phơi, sấy về độ ẩm hạt về gần 13% bằng máy đo độ ẩm cầm tay, đồng thời loại bỏ hạt kém chất lượng: hạt sâu mọt ngô, hạt non, hạt nấm mốc, nứt vỡ.



Hình 2.12. Phơi sấy điều chỉnh, xác định độ ẩm hạt ngô

Bước 3. Tạo mẫu chung (W_0)

Ngô sau khi phơi sấy đem trộn đều để tạo ra mẫu chung, đảm bảo tính đồng nhất. Tiến hành đánh giá về tỷ lệ mọt, nấm mốc, hạt nứt vỡ đồng thời xác định độ ẩm hạt bằng phương pháp khối lượng, phân tích thành phần dinh dưỡng ban đầu protein, lipit, tinh bột.

Bước 4. Tạo mẫu thí nghiệm (mẫu bảo quản)

Mẫu thí nghiệm được tạo ra bằng cách chia mẫu chung vào 12 bình PET mỗi bình 10 kg ngô hạt (hình 2.13), sử dụng chất khử oxi FOCOAR để tạo ra 5 hàm lượng được ký hiệu tương ứng là: oxi < 2,0% (W2) và 5,0% (W5), 10,0% (W10),

15,0% (W15), 20,9% (W21) và sử dụng hóa chất Quickphos 56% tạo vi môi trường xông hơi (XH), mỗi vi môi trường được bảo quản trong 2 bình PET.



Hình 2.13. Các vi môi trường thực hiện thí nghiệm (mẫu thí nghiệm)

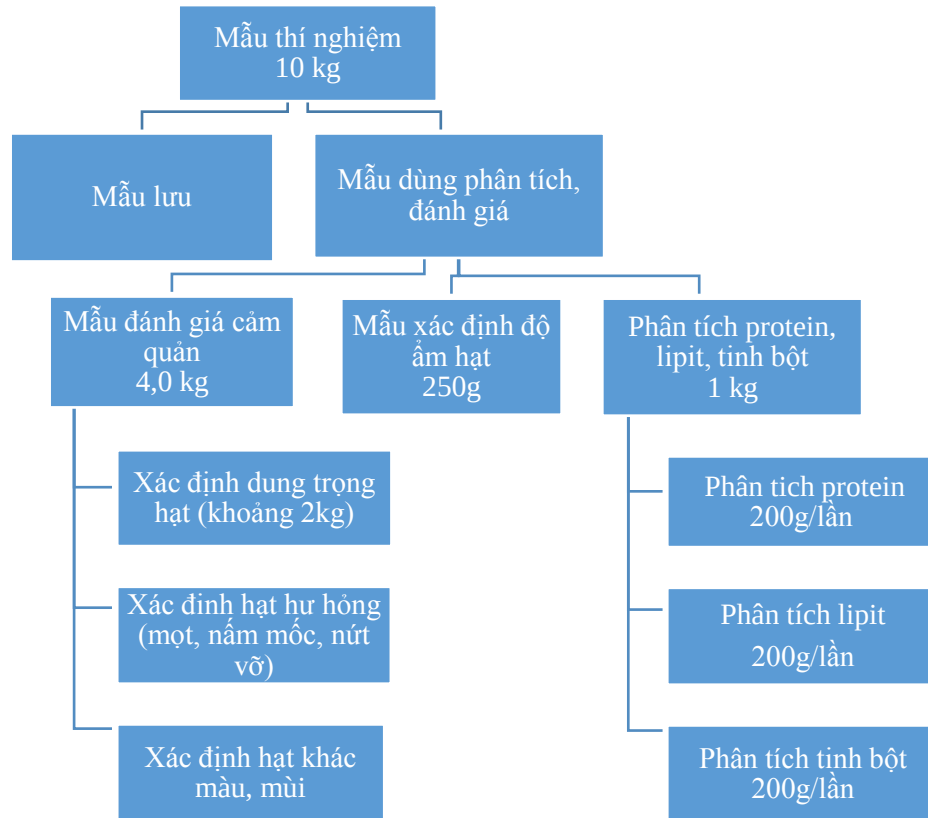
Bước 5. Tiến hành bảo quản

Sau khi đã tạo ra 5 vi môi trường có hàm lượng oxi khác nhau và mẫu đối chứng bảo quản trong vi môi trường XH, tiến hành đặt các vi môi trường này trong điều kiện khí hậu phòng thí nghiệm, sử dụng hệ thống điều hòa phòng thí nghiệm để duy trì nhiệt độ từ $25 \pm 2^\circ\text{C}$ trong suốt 12 tháng bảo quản. Dựa vào ngưỡng cảnh báo trên hệ đo MSI để duy trì hàm lượng oxi ổn định trong các vi môi trường, cho phép sai số $\pm 0,2\%$.

Bước 6. Đánh giá chất lượng bảo quản

Mẫu ngô được lấy trong các vi môi trường sau mỗi 3 tháng để xác định độ ẩm hạt và đánh giá một số chỉ tiêu như: Hạt bị hư hại (hạt bị sâu mọt, nấm mốc, hạt vỡ, chuyển màu, bốc mùi, thay đổi vị), dung trọng hạt..., và phân tích định lượng một số thành phần dinh dưỡng hạt như: protein, lipid, tinh bột.

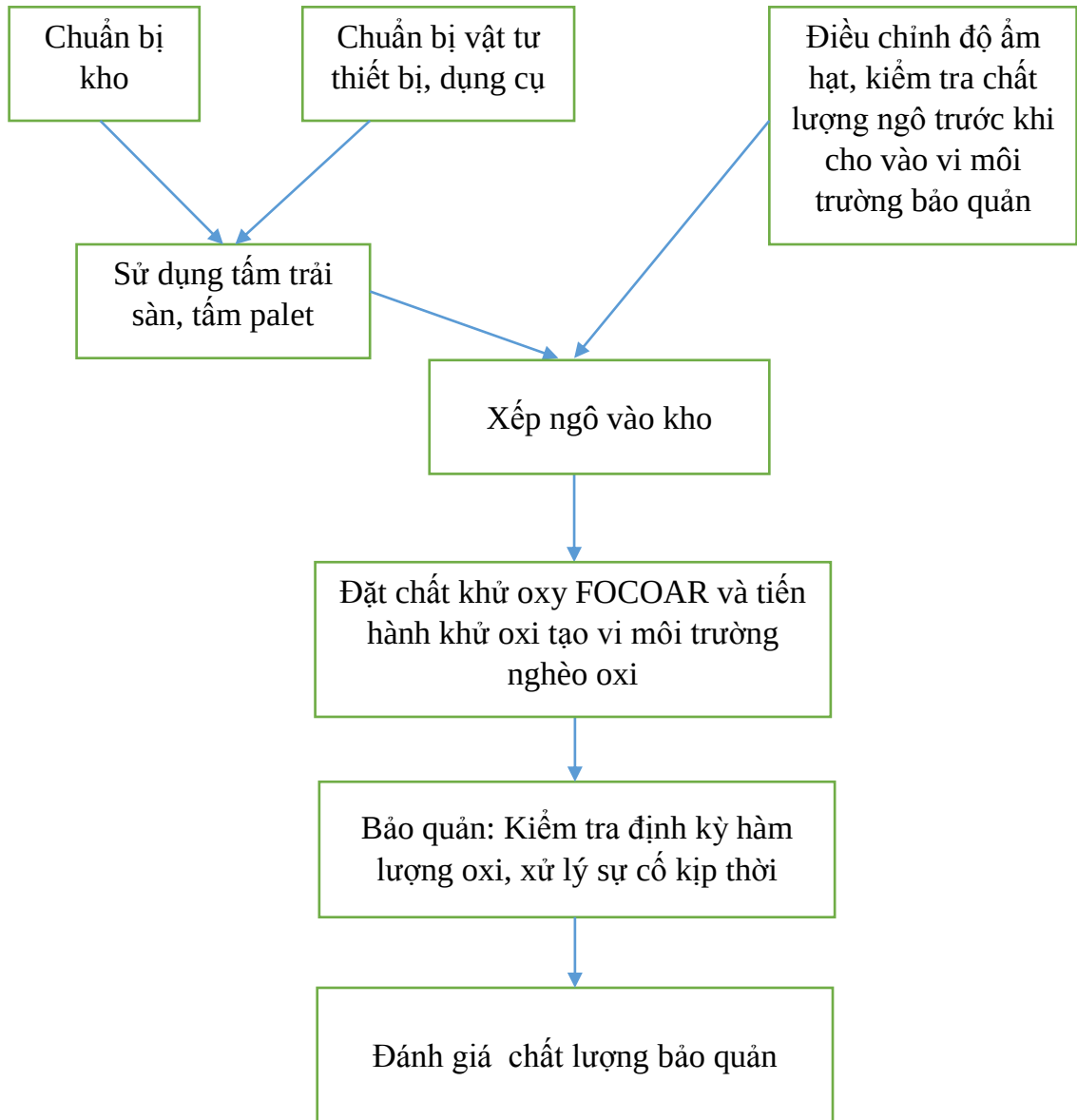
Đánh giá chất lượng khi đối chiếu với tiêu chuẩn ngành [86] và thông qua hiệu suất bảo quản đối với một số chất dinh dưỡng: protein, lipit, tinh bột.



Hình 2.14. Sơ đồ đánh giá chất lượng mẫu nghiên cứu

2.4.1.2. Quy trình nghiên cứu bảo quản ngô thương phẩm trong điều kiện thực tế

a. Quy trình thử nghiệm



Hình 2.15. Quy trình bảo quản ngô trong điều kiện thực tế

b. Thuyết minh quy trình

Bước 1. Chuẩn bị kho, vật tư thiết bị

- Bao PE loại HDPE (PE tỉ trọng cao) loại 50 dm³, bao dứa loại 50kg.
- Kho kín, có tường bao, mái che chống mưa nắng, chim, chuột.
- Nền kho khô ráo, mặt nền kho phẳng nhẵn.
- Khử trùng kho: Đảm bảo ngăn ngừa động vật gây hại và côn trùng, vi sinh vật lây nhiễm từ bên ngoài [53].

- Chất khử FOCOAR (30 gam).
- Máy đo độ ẩm cầm tay Wile 55.
- Máy đo hàm lượng oxi cầm tay Medium MSI trong không khí.

Bước 2. Điều chỉnh độ ẩm, kiểm tra chất lượng ngô trước khi đặt vào bao bảo quản

- Điều chỉnh độ ẩm hạt ở $13\% \pm 0,2\%$ bằng phương pháp phơi, sấy.
- Ngô trước khi bảo quản là ngô mới, lấy mẫu theo Quy chuẩn Quốc Gia về lấy mẫu dạng hạt chuẩn [87] đáp ứng các tiêu chí sau:

- + Màu sắc: Đặc trưng cho từng loại ngô không biến màu
- + Mùi, vị: Không có mùi lạ vị lạ.
- + Tạp chất: Không có tạp chất lạ.
- + Hạt hư hại, dung trọng hạt đảm bảo loại 1 theo tiêu chuẩn Ngành nông nghiệp về Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử [86] Về ngô hạt thương phẩm.
- + Đảm bảo hạt không bị men mốc, côn trùng.

Bước 3. Xếp lô ngô

Ngay ngắn thẳng hàng, sử dụng biện pháp che chắn phòng chuột.

Bước 4. Tạo vi môi trường bảo quản

- Chọn màng PE loại HDPE (PE tỉ trọng cao) để bảo quản trong điều kiện thực tế là do đặc tính dẻo dễ vận chuyển, đóng gói, vật liệu rẻ: Loại màng thể tích 50 dm^3 có độ dày 0,02mm, bao dứa loại 50 dm^3 lồng bên ngoài, tạo thành bao có 2 lớp, miệng túi được dán kín bằng máy hàn nhiệt.

- Điều chỉnh độ ẩm hạt 13% và duy trì độ ẩm không khí (RH) 65-70% trong vi môi trường phù hợp với nhiệt độ trung bình trong ngày cao nhất ở thành phố Sơn La 30°C theo mô hình Henderson [24], [88].



Hình 2.16. *Tạo vi môi trường trong điều kiện thực tế*

- Tạo ra 100 vi môi trường bảo quản: 100 bao 2 lớp để tạo ra 100 vi môi trường bảo quản, ký hiệu tương ứng theo thứ tự từ N1 đến N100.
- Sử dụng chất khử oxi với lượng dư (30 gam) đặt trong vi môi trường. Hàn kín miệng túi bằng máy hàn nhiệt, tiến hành khử oxi và theo dõi biến động oxi từ sensor đặt sẵn trong vi môi trường đến xấp xỉ 0%, trong thời gian khoảng 18-19 giờ.

Bước 5. Kiểm tra theo dõi hàm lượng oxi, xử lý kịp thời

Hai ngày đầu cứ sau 10 giờ kiểm tra hàm lượng oxi lần, 10 ngày tiếp theo cứ 2 ngày kiểm tra hàm lượng oxi một lần, sau đó cứ 10 ngày kiểm tra hàm lượng oxi một lần, đến 12 tháng.

Bước 6. Đánh giá chất bảo quản

Đánh giá định tính (cảm quan) chất lượng hạt chỉ cần thông qua một trong số chỉ tiêu (độ ẩm hạt, hạt sâu mọt, hạt khác màu, dung trong, mùi) trong tiêu chuẩn ngành nông nghiệp [86] trước và sau 12 tháng. Tuy nhiên, đánh giá định tính chất lượng bảo quản cần thông số tổng số hạt hư hại.

Mặt khác, đánh giá định lượng chất lượng bảo quản cần thông qua sự suy giảm một số chất dinh dưỡng (protein, lipit, tinh bột) trước và sau 12 tháng bảo quản.

2.4.1.3. Quy trình bảo quản ngô giống

a. Các bước thử nghiệm

Bước 1: Thu thập mẫu

Chọn lọc loại bỏ hạt giống kém chất lượng theo Tiêu chuẩn về yêu cầu kỹ thuật đối với hạt ngô lai [89].

Bước 2: Làm khô:

Sử dụng máy Memmert 250 sấy hạt đến độ ẩm 11,7% và 13,2%.

Bước 3: Tạo các vi môi trường bảo quản

Thiết bị và cách tạo vi môi trường để bảo quản ngô giống tương tự như bảo quản ngô thương phẩm trong phòng thí nghiệm (hình 2.8):

- Vi môi trường hàm lượng oxi <2%: Cho ngô giống LVN17 có độ ẩm hạt 11,7 và 13,2% lần lượt vào 2 bình PET (mỗi bình 1 kg). Đặt vào 2 hộp đựng chất khử oxy (1) ở mỗi bình khoảng 10g FOCOAR (như hình 2.9), mở van khóa tiến hành khử oxi đồng thời cả 2 bình đến hàm lượng oxi <2% thì đóng van khóa của hộp đựng FOCOAR để cố định hàm lượng oxi. Thu được 2 mẫu ngô có độ ẩm 11,7 và 13,2% bảo quản trong vi môi trường oxi <2%, được ký hiệu lần lượt là G11-2 và G13-2.

- Vi môi trường hàm lượng oxi 20,9%: Cho ngô giống LVN17 có độ ẩm hạt 11,7 và 13,2% lần lượt vào 2 bình PET (mỗi bình 1 kg). Tạo ra 2 mẫu bảo quản ngô giống có độ ẩm khác nhau bảo quản ở hàm lượng oxi 20,9%, được ký hiệu lần lượt là: G11-20 và G13-20.

Bước 4: Bảo quản

Tiến hành bảo quản trong thời gian 12 tháng. Định kỳ 10 ngày 1 lần kiểm tra hàm lượng oxi, nhiệt độ trong vi môi trường bảo quản.

Bước 5: Đánh giá chất lượng

Sau 12 tháng, các mẫu ngô được thu thập để đánh giá nảy mầm theo tiêu chuẩn [89] và sự phát triển của cây non: Các hạt giống được đặt trên một lớp cát ẩm và phủ một lớp khác dày khoảng 10mm - 20mm; để đảm bảo thông gió tốt, cần thiết phải làm mềm cát; Sau khi ủ, cây con và hạt nảy mầm được kiểm tra đo chiều dài của cây non ngày 1 lần.

b. Đánh giá kết quả

Tỷ lệ nảy mầm được tính theo công thức [89]:

$$G_p (\%) = 100 \frac{M}{M_0} \quad (II.4)$$

Trong đó $G_p (\%)$ là tỷ lệ nảy mầm, M là số hạt nảy mầm và M_0 là tổng số hạt được kiểm tra. Tăng trưởng trung bình được đánh giá bằng cách sử dụng ước tính cảm quan và đo chiều cao của cây non.

2.4.2. Đánh giá chất lượng bảo quản ngô hạt thông qua một số chỉ tiêu hóa lý dùng cho mục đích thương phẩm

2.4.2.1. Yêu cầu kỹ thuật

a. Chỉ tiêu cảm quan

Hạt ngô phải có màu sắc đặc trưng cho từng loại, từng giống ngô. Hạt ngô đem bảo quản phải sạch, không có mùi lạ hay bất cứ mùi nào chứng tỏ bị hư hại (mùi mốc, thối, cháy...).

Chất lượng bảo quản đánh giá thông qua mùi vị, màu sắc:

- Mùi: Hạt tốt bao giờ cũng có mùi vị đặc trưng, khi có mùi lạ thì chất lượng hạt đã giảm. Mùi lạ này hoặc do các chất hữu cơ có trong hạt đã bị phân hủy dưới tác dụng của enzyme của bản thân hạt hay enzyme tiết ra bởi các vi sinh vật, hoặc do hạt đã hấp thụ hơi của chất khác [16], [90] gồm có các mùi sau:

- Mùi nha: hình thành do quá trình thủy phân glucit. Quá trình này thường xảy ra do hệ enzyme amylase có trong hạt hay do các vi sinh vật, đặc biệt là nấm mốc tiết ra. Mùi nha thường xuất hiện khi khối hạt bị ẩm hay dấu hiệu hạt bị mọc mầm.

- Mùi mốc: Mùi đặc trưng do nấm mốc phát triển, thường mùi mốc nhanh chóng xuất hiện khi bảo quản hạt ẩm hay ướt.

- Mùi hôi: Khi nấm mốc phát triển mạnh, thủy phân tinh bột thành các đường đơn giản, làm cơ chất cho cả hệ các vi sinh vật khác phát triển phân hủy các chất hữu cơ gây ra mùi hôi khó chịu cho đồng hạt. Nếu quá trình thủy phân xảy ra nghiêm trọng thì dần dần sẽ có mùi thối.

+ Màu của hạt: Hạt ngô còn tốt thì có màu sắc riêng của nó như từ trắng đến vàng cam, đỏ, nâu và tím. Hạt nảy mầm hay bảo quản hạt ẩm thì vỏ hạt không óng ánh, màu trắng đục hay bột sẫm. Nếu sấy quá nhiệt hay trong bảo quản bị bốc nóng

thì màu sẫm, tùy theo mức độ hư hại mà màu thay đổi từ bột sẫm đến đỏ sẫm. Nấu hạt bị mốc thì sẽ xuất hiện màu đen, nâu, xanh... của mốc. Xác định màu bằng cách so sánh với mẫu hạt tốt bình thường cùng loại và cùng giống.

b. Chỉ tiêu hoá lý

Theo mức chất lượng ngô hạt được chia làm ba hạng: 1, 2 và 3. Yêu cầu chất lượng của ngô hạt thương phẩm được quy định trong Tiêu chuẩn ngành nông nghiệp 10TCN513-2002 [86]

2.4.2.2. Xác định hạt dung trọng hạt, khác màu, hạt sâu bệnh, hạt hư hại tổng số

Mẫu sau khi đã tách loại tạp chất được đổ lên khay men trắng. Dùng kẹp nhặt riêng từng loại: bỏ riêng vào từng cốc thuỷ tinh khô, sạch, đã biết trước khối lượng. Cân riêng từng cốc với độ chính xác 0,01g để xác định khối lượng từng loại.

Kết quả phép thử là giá trị trung bình 2 lần phân tích và được tính đến số lẻ thứ 2 sau dấu phẩy. Sai số giữa 2 lần phân tích song song không vượt quá 0,5%.

Dung trọng hạt: Sử dụng cốc đong có thể tích 1 lít đựng đầy ngô và được nén chặt, sau đó đổ ngô ra đĩa cân. Mỗi mẫu thực hiện 3 lần lấy giá trị trung bình của phép đo sao cho độ lệch chuẩn trung bình không quá 0,5 gam. Thu được dung trọng hạt D (g/lit).

- Hàm lượng hạt khác màu tính bằng % mẫu thử (X_1) theo công thức:

$$X_1(\%) = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{II.5})$$

Trong đó:

m_1 là khối lượng các hạt khác màu, g.

m_0 là khối lượng mẫu thử ban đầu, g.

- Hàm lượng hạt sâu bệnh:

$$X_2(\%) = \frac{m_2}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{II.6})$$

- Hạt hư hại (tổng số) cũng được tính tương tự như đối với trường hợp hạt khác màu, được tính như sau:

$$HH(\%) = \frac{m_3}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{II.7})$$

m_3 là tổng khối lượng hạt hư hại do nhiệt, sâu bệnh, khác màu, ngô vỡ ngô non.

2.4.3. Xác định một số thành phần trong hạt ngô

2.4.3.1. *Xác định hàm lượng protein theo phương pháp DUMAS* [91], [93], [92] (phụ lục I.1)

- Nguyên tắc

Mẫu được chuyển hóa thành khí bằng cách đốt hóa khí mẫu. Tất cả các thành phần gây nhiễu được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp khí tạo thành. Các hợp chất nitơ của hỗn hợp khí hoặc của phần đại diện của chúng được chuyển về nitơ phân tử và được định lượng bằng detector dẫn nhiệt. Hàm lượng nitơ được tính toán bằng bộ vi xử lý.

- Nguyên lý hoạt động

Đốt mẫu tại nhiệt độ cao nơi xảy ra sự đốt cháy mẫu khoảng 1000 °C với sự hiện diện của khí Oxi tinh khiết. Quá trình này tạo ra khí: H_2O , CO_2 , N_xO_y ...

Sơ đồ: $Mẫu + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + O_2 + N_xO_y + \text{Oxit khác}$

Hỗn hợp khí này được đi qua bể vật lý để loại bỏ H_2O và khí còn lại là N_xO_y được khử bởi buồng đốt chứa đồng tại nhiệt độ 650 °C. Các N_xO_y sẽ chuyển thành khí Nitơ. Khí N_2 cùng khí oxi dư thừa, khí CO_2 sẽ được đi qua các bộ hấp thụ nhằm loại bỏ CO_2 dư, nước.

Sơ đồ: $CO_2 + H_2O + N_xO_y + O_2 + Cu \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 \rightarrow N_2$

Khí N_2 sẽ được đo bằng cảm biến TCD – Đo độ dẫn điện.

- Tính và biểu thị kết quả

Hàm lượng nitơ: Các kết quả về hàm lượng nitơ tổng số, w_N , được biểu thị bằng phần trăm khối lượng và thông thường có sẵn từ dữ liệu in ra từ thiết bị.

Hàm lượng protein thô: m_P , được biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau: $m_P = m_N \times F$

Trong đó:

m_N là hàm lượng nitơ, tính bằng phần trăm khối lượng với độ ẩm tự nhiên

của nó;

F là hệ số chuyển đổi (bằng 6,25 đối với ngô).

(Phần tính toán và xử lý kết quả chi tiết được trình bày trong phụ lục I.1)

2.4.3.2. *Xác định lượng chất béo tổng số bằng phương pháp chiết Randall (phụ lục I.2)[94]*

- Nguyên tắc

Mẫu sau nghiền được xử lý bằng cách đun nóng với axit clohidric. Việc thủy phân sẽ làm cho chất béo liên kết hóa học hoặc cơ học dễ dàng tiếp xúc với dung môi. Hỗn hợp được làm nguội và lọc. Phần cặn được rửa, sấy và tiếp tục quy trình chiết ở trên.

- Tính và biểu thị kết quả

$$m_L = \left(\frac{m_{L2} - m_{L1}}{m_{L0}} \right) \cdot 100 \quad (\text{II.8})$$

Trong đó:

m_L khối lượng lipid trong mẫu

m_{L0} , là khối lượng của phần mẫu thử (g);

m_{L1} là khối lượng của cốc chiết cùng với các viên bi thủy tinh (g);

m_{L2} là khối lượng của cốc chiết cùng với các viên bi thủy tinh và phần cặn chiết được bằng dầu nhẹ đã sấy khô thu được (g).

Biểu thị kết quả chính xác đến 0,1 %.

2.4.3.3. *Xác định hàm lượng tinh bột bằng phương pháp Lane-Eynon (chi tiết được trình bày trong phần phụ lục I.3)[95]*

*** Nguyên tắc**

Đường khử trong dịch thủy phân tinh bột có khả năng khử Cu^{+2} trong hỗn hợp pheling về Cu^+ (Cu_2O) không tan, màu đỏ. Thể tích dung dịch đường khử cần thiết để khử hoàn toàn một thể tích nhất định hỗn hợp pheling được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với chất chỉ thị xanh metylen. Hàm lượng tinh bột được tính bằng hàm lượng glucozơ trong dịch thủy phân tinh bột nhân với hệ số chuyển đổi 0,9.

Hàm lượng tinh bột tính bằng % khối lượng (X_2) được tính theo công thức:

$$m_t = \frac{0,9 \times F \times V \times 100}{V_T \times b \times 1000} \quad (\text{II.9})$$

Trong đó:

F là hệ số pheling.

V là tổng thể tích dung dịch sau thủy phân, tính bằng ml.

V_T là tổng thể tích dung dịch đường khử của mẫu thử đã dùng để chuẩn độ 10 ml hỗn hợp pheling, tính bằng ml.

b là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

0,9 là hệ số chuyển đổi đường glucozơ về tinh bột.

2.4.3.4. Xác định hàm lượng nước trong hạt ngô (độ ẩm hạt)

a. Sử dụng máy đo độ ẩm cầm tay

Máy đo độ ẩm cầm tay dùng điều chỉnh độ ẩm tương đối trước khi đem xác định độ ẩm bằng thực nghiệm. Ngô sau khi trộn đều đảm bảo tính đồng nhất sử dụng thiết bị đo độ ẩm cầm tay Farmcomp, Wile 55, sai số $\pm 0,2$, dùng để đo độ ẩm tương đối khi phơi sấy để điều chỉnh độ ẩm hạt.

Cách đo: Hiệu chuẩn thiết bị (ZERO), giúp cân bằng giá trị môi trường trong và ngoài thiết bị. Đong đầy cốc đựng ngô hạt, sau đó vặn chặt rồi đó bật nút nguồn (POWER) 1 lần thiết bị sẽ bật. Khi màn hình được bật, bấm giữ nút 8 giây và chọn kí hiệu lên xuống để chọn hiệu lệnh dành cho đo độ ẩm hạt ngô (MAIZE). Khi máy báo “tít” thì bấm nút (HOLD), sau đó màn hình sẽ hiện chữ “max” và khi đó kết quả sẽ được trả ra lớn nhất. Làm như vậy 3 lần rồi lấy giá trị trung bình thu được kết quả đo độ ẩm hạt, đảm bảo độ lệch chuẩn không quá 0,2.

b. Phương pháp thực nghiệm xác định độ ẩm hạt [96][97]

* Thiết bị

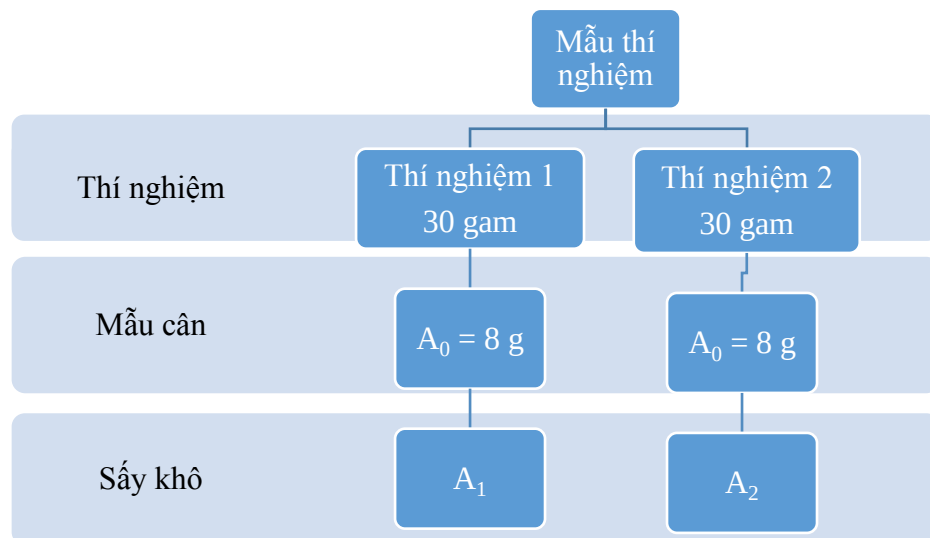
- Máy xay hạt Voice Y-YM2, cân phân tích ME54T (Công suất 52g, khả năng đọc 0,1 mg); Tủ sấy Memmert UN110 (có nhiệt độ cố định, được đốt nóng bằng điện, có khả năng duy trì nhiệt độ tối đa 300°C và có thông gió thích hợp); Bình hút ẩm có chứa chất hút ẩm còn hoạt tính.

- Mẫu thí nghiệm được lấy trước khi bảo quản và sau 3 tháng 1 lần song song với mẫu phân tích để đánh giá độ ẩm hạt.

*** Tiến hành thử**

- Xay nhanh 30g mẫu thí nghiệm, rồi tiến hành ngay các thao tác tiếp theo. Cân nhanh 8g (chính xác đến 1 mg) mẫu thử nghiệm sau đó bỏ vào đĩa kim loại đã được sấy khô và cân trước cùng với nắp, sai số lớn nhất là 1 mg.

- Sấy khô được tiến hành như sau: Đặt đĩa kim loại có chứa phần mẫu thử nghiệm vào tủ sấy đã được điều chỉnh ở khoảng từ 130°C đến 133°C. Sau 4 giờ lấy đĩa ra khi nhiệt độ của lò ở từ 130° đến 133°C. Sau khi lấy đĩa ra, nhanh chóng đậy nắp và đưa vào bình hút ẩm. Đợi cho đến khi đĩa nguội xuống nhiệt độ của phòng thí nghiệm (45 phút) thì tiến hành cân đĩa chính xác đến 1 mg. Tiến hành 2 lần thử đối với các lượng mẫu cân của các mẫu thử nghiệm khác nhau lấy từ cùng một mẫu thí nghiệm [97].



Hình 2.17. Sơ đồ thí nghiệm phân tích độ ẩm hạt

*** Xử lý kết quả thử**

Hàm lượng ẩm được biểu thị bằng tỷ lệ phần trăm của khối lượng mất đi sau khi thử nghiệm và được tính bằng công thức sau đây:

$$A = (A_0 - \overline{A}) \times \frac{100}{A_0} \quad (\text{II.10})$$

A_0 – khối lượng của lượng mẫu cân trước khi sấy khô, g.

$$\bar{A} = \frac{A_1 + A_2}{2} \text{ khối lượng của mẫu cân trung bình sau khi sấy khô, g.}$$

Kết quả là trung bình cộng của 3 kết quả thử với điều kiện thỏa mãn yêu cầu về độ lặp lại nói chung khác nhau không quá 0,1g hàm lượng ẩm trong 100g mẫu. Kết quả lấy đến số thập phân thứ hai.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Vi môi trường bảo quản nghèo oxi

3.1.1. Độ kín của màng bảo quản PET, PE

3.1.1.1. Tốc độ thấm hơi nước của màng bảo quản PET, PE

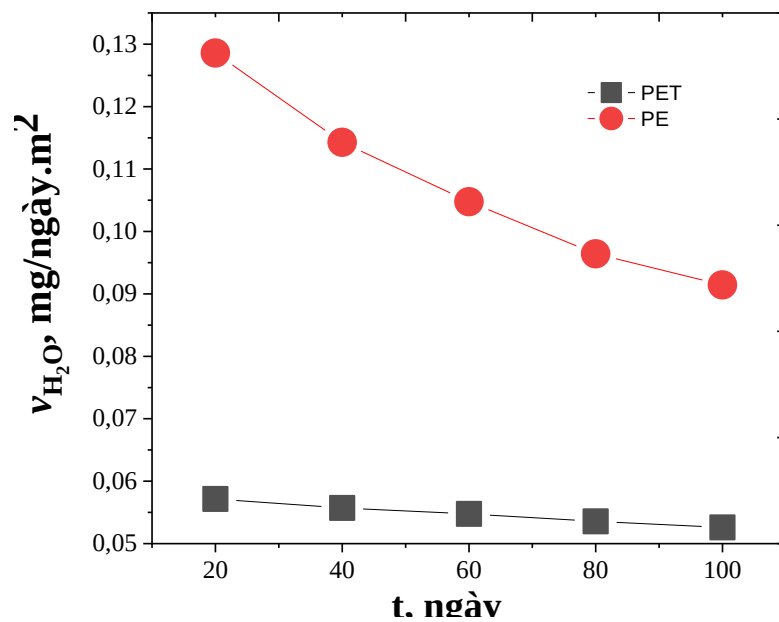
Nếu độ ẩm không khí trong vi khí hậu cao, hạt sẽ tái nhiễm ẩm làm chúng mất thủy phần an toàn. Do đó, hoặc phải đặt ngô trong môi trường có độ ẩm tương đối (RH) phù hợp hoặc dùng vật liệu bao gói tốt để ngăn sự tái nhiễm ẩm từ không khí. Bình nhựa sử dụng màng PET (bình PET) và bình sử dụng màng PE (bình PE) được chọn để làm thiết bị tạo vi môi trường bảo quản. Để khảo sát độ kín hơi nước của màng PET và PE cần xác định sự chênh lệch giữa khối lượng silicagel đặt trong bình kín trước và sau thời gian thí nghiệm t, sau đó tính được giá trị tốc độ thấm hơi nước trung bình (v_{H_2O}) là lượng nước thấm qua $1m^2$ màng trong 1 ngày ($mg/m^2/ngày$).

Từ khối lượng nước thấm vào, sử dụng biểu thức (II.1) tính được tốc độ thấm hơi nước trung bình, kết quả ghi trong bảng 3.1. Từ đó vẽ được đồ thị tốc độ thấm hơi nước trung bình theo thời gian, hình 3.1.

Bảng 3.1. Tốc độ thấm hơi nước trung bình qua màng PET

Thời gian (ngày)	PET		PE	
	m_{H_2O} (mg)	v_{H_2O} (mg/ngày/ m^2)	m_{H_2O} (mg)	v_{H_2O} (mg/ngày/ m^2)
20	0,0073	0,057	0,016	0,126

40	0,0142	0,056	0,029	0,114
60	0,0209	0,055	0,040	0,105
80	0,0273	0,054	0,049	0,096
100	0,0334	0,053	0,058	0,091



Hình 3.1. Biến thiên tốc độ thấm hơi nước trung bình V_{H_2O} qua màng PET, PE theo thời gian t

Trên hình 3.1 cho thấy tốc độ thấm hơi nước của cả 2 màng PET và PE đều có xu hướng giảm dần theo thời gian. Trong đó, màng bảo quản PET có tốc độ thấm hơi nước thấp hơn so với màng PE. Sau 100 ngày màng PET có tốc độ thấm trung bình $0,053 \text{ mg/ngày/m}^2$ và PE là $0,091 \text{ mg/ngày/m}^2$.

Như vậy, nếu kéo dài thời gian bảo quản trong 365 ngày, trong điều kiện độ ẩm môi trường ngoài trên 90%, coi tốc độ trung bình cao nhất ($0,057 \text{ mg/ngày/m}^2$) thì lượng hơi nước thấm tối đa đối với màng PET $19,35 \text{ mg/năm/m}^2$ và màng PE là $33,22 \text{ mg/năm/m}^2$.

Nếu được bảo quản trong bình 15,78 lít sử dụng màng PE và PET (ở 25°C , độ ẩm tương đối bên trong (RH) là 90%, độ ẩm không khí bão hòa là 23 g/m^3 [98]

thì tỷ lệ nước thấm vào trong bình PET và PE lần lượt là 2,5% và 4,3%. Kết quả này vẫn nhỏ với sai số hệ thống đo nhiệt ẩm tự động ($\pm 5\%$). Điều đó cho thấy lượng hơi nước thấm vào trong 365 ngày là không đáng kể, hay thiết bị bảo quản đảm bảo độ kín tốt trong 12 tháng bảo quản.

Với lượng hơi nước thấm qua màng PET và PE ở trên cho thấy màng PET có độ kín hơi nước tốt hơn. Tuy nhiên, cả 2 đều đảm bảo kín hơi nước và có thể thực hiện bảo quản trong thời gian 12 tháng.

3.1.1.2. Thấm oxi qua màng bảo quản PET, PE

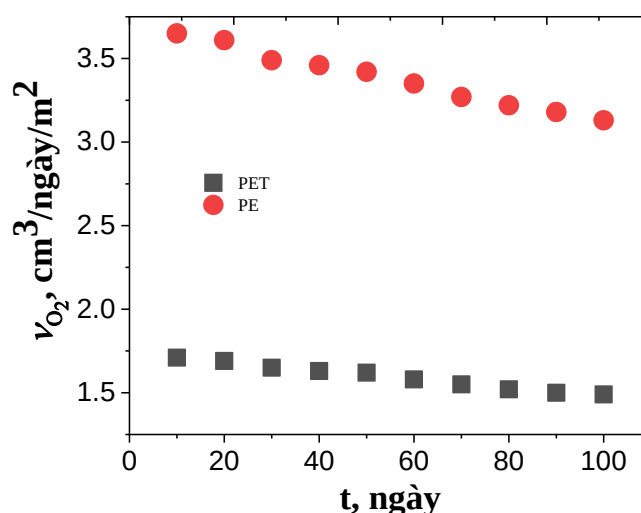
Đối với phương pháp bảo quản kín, ngoài việc hạn chế hơi nước, còn phải hạn chế sự xâm nhập oxi vào vi môi trường qua màng bảo quản, được thực hiện qua các bước: Khử oxi trong bình PET, PE về 0%, đo hàm lượng oxi trong bình theo thời gian, sau đó tính % thể tích oxi thấm vào vi môi trường trong 100 ngày, tính thể tích oxi (cm^3) trong bình PET theo công thức (II.2).

Tốc độ thấm oxi vào vi môi trường được tính theo biểu thức: (II.3). Kết quả ghi trong bảng 3.2 và thể hiện bằng đồ thị trong hình 3.2.

Bảng 3.2. Tốc độ thấm oxi theo thời gian

Thời gian (ngày)	VMT PET			VMT PE		
	oxi (%)	V_{O_2} (cm^3)	v_{O_2} ($\text{cm}^3/\text{ngày}/\text{m}^2$)	oxi (%)	V_{O_2} (cm^3)	v_{O_2} ($\text{cm}^3/\text{ngày}/\text{m}^2$)
10	0,038	5,996	1,71	0,081	12,78	3,65
20	0,075	11,835	1,69	0,160	25,25	3,61
30	0,110	17,358	1,65	0,232	36,61	3,49
40	0,145	22,881	1,63	0,307	48,44	3,46
50	0,180	28,404	1,62	0,379	59,81	3,42
60	0,210	33,138	1,58	0,446	70,38	3,35
70	0,240	37,872	1,55	0,507	80,00	3,27
80	0,270	42,606	1,52	0,571	90,10	3,22
90	0,300	47,340	1,50	0,634	100,05	3,18
100	0,330	52,074	1,49	0,695	109,67	3,13

Mối tương quan giữa tốc độ thấm oxy trung bình theo thời gian trong 100 ngày, được trình bày trong hình 3.2.



Hình 3.2. Tốc độ thấm oxy vào 2 vi môi trường sử dụng màng PET và PE theo thời gian

Biến thiên tốc độ thấm oxy theo thời gian cao nhất ở thời điểm 10 ngày đầu sau đó giảm dần. Sau 100 ngày đối với bình sử dụng màng PET hàm lượng oxy tăng lên 0,33%, tốc độ thấm oxy trung bình là $1,49 \text{ cm}^3/\text{ngày}/\text{m}^2$ và bình sử dụng màng PE hàm lượng oxy thấm vào là 0,69%, tốc độ thấm oxy là $3,13 \text{ cm}^3/\text{ngày}.\text{m}^2$. Tức là màng PE có tốc độ thấm oxy gấp 2,1 lần so với màng PET.

Nếu bảo quản trong 365 ngày thì hàm lượng oxy thấm vào trong bình PET là 1,2% và PE là 2,5%, điều này sẽ dẫn đến sai số thí nghiệm. Để hạn chế sai số này, hệ thống MSI được thiết lập khi hàm lượng thay đổi $\pm 0,2\%$ và FOCOAR sẽ được sử dụng để khử bổ sung lượng oxy tăng lên 3 tháng 1 lần.

Thảo luận:

Thực nghiệm bảo quản ngô trong vi môi trường có hàm lượng oxy khác nhau (20,9%, 15,0%, 10,0%, 5,0%, <2,0%) cần cố định hàm lượng oxy và đảm bảo độ ẩm ổn định. Ngoài lượng oxy thấm vào còn có lượng oxy mất đi do quá trình hô hấp tự nhiên của khối hạt bảo quản; đối với hơi nước còn có phát sinh do hô hấp, nhất là ở nồng độ oxy cao. việc cố định được hàm lượng oxy và hàm ẩm thực nghiệm sẽ hạn

chế sai số trong suốt quá trình bảo quản. Trong đề tài này, oxi và độ ẩm được điều chỉnh thông qua hệ thống đo tự động MSI với chế độ cảnh báo khi vượt quá giới hạn, với oxi là $\pm 0,2\%$. Và độ ẩm là 2% .

Lượng oxi cần khử bổ sung được tính toán từ lượng chất khử Focoar cần dùng theo (III.4) hay (III.5) đã được thiết lập trong mục 3.1.2.1. Kết quả tính toán lượng chất khử FOCOAR từ (III.4) cần để khử hết $0,2\%$ oxi là $0,172$ gam. Điều này giúp quy trình thí nghiệm trở nên đơn giản, ổn định oxi và hạn chế sai số do oxi gây ra trong quá trình thực hiện thí nghiệm.

Trong đề tài này, do màng PET cứng, bền với nhiệt và đặc biệt là có độ kín khí, ẩm tốt, giá thành cao và khó vận chuyển, nên được sử dụng làm vi môi trường bảo quản trong phòng thí nghiệm. Đối với màng PE, tuy có độ kín thấp hơn màng PET nhưng do đặc tính vật lý mềm, dễ vận chuyển, đóng gói và giá thành rẻ, nên được sử dụng làm vi môi trường bảo quản ngô thương phẩm trong điều kiện thực tế ở địa phương.

3.1.2. Ảnh hưởng của chất khử FOCOAR trong vi môi trường sử dụng màng PET

Chất khử oxi FOCOAR làm việc trong điều kiện vi khí hậu thông thường, có tác dụng khử oxi từ $20,9\%$ oxi xuống thấp hơn, đến xấp xỉ 0% . Khi chất khử hoạt động, tốc độ khử và lượng oxi bị khử trong vi môi trường tỉ lệ với lượng chất khử oxi. Quá trình khử oxi sẽ phát sinh nhiệt và dịch chuyển ẩm trong vi môi trường bảo quản, do đó hoạt động của chất khử ảnh hưởng trong vi môi trường bảo quản cần phải được quan tâm, khảo sát.

3.1.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khử FOCOAR đến hàm lượng oxi

Đánh giá khả năng khử oxi của FOCOAR giúp việc định lượng hàm lượng chất khử cần thiết để cố định hàm lượng oxi (15% , 10% , 5% , $<2\%$). Tiến hành khử oxi trong bình đến khi hàm lượng oxi ổn định. Dựa vào hàm lượng oxi đo được theo thời gian ($x_{O_2(i)}$), tính được hàm lượng oxi bị khử (x_{O_2} , %) theo công thức (III.1) và thể tích oxi bị khử theo công thức (III.2). Kết quả được ghi trong bảng 3.3. Lưu ý là thể tích oxi bị khử V_{O_2} cho biết mức độ thay đổi áp suất khí trong bình, từ đó có

thể tính được lượng khí bù đảm bảo áp suất luôn là 1 atm.

Tính hàm lượng oxi bị khử:

$$x_{O_2} = 20,90 - x_{O_2(i)} \quad (\text{III.1})$$

Tính thể tích oxi bị khử:

$$V_{O_2} = x_{O_2} \cdot V_{\text{PET}} \quad (\text{III.2})$$

Trong đó:

$x_{O_2(i)}$ % là hàm lượng oxi ổn định sau kết thúc thí nghiệm.

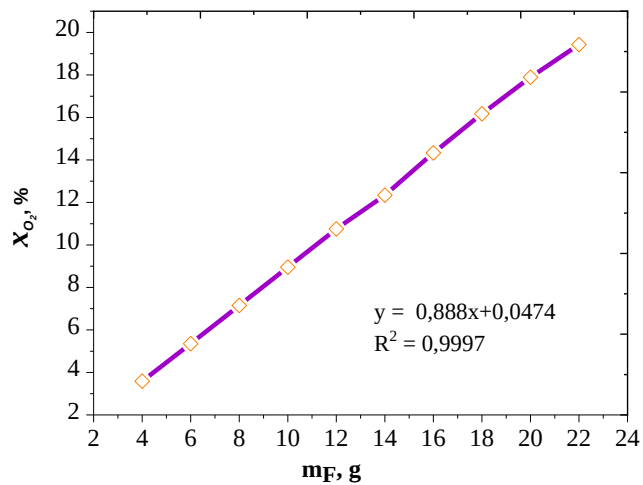
V_{O_2} là thể tích khí oxi bị khử.

V_{PET} là thể tích bình PET bằng 15,78 lít.

Bảng 3.3. Kết quả khử oxi của FOCOAR trong bình PET

m_{FOCOAR}, g	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$x_{O_2(i)}, \%$	17,31	15,55	13,75	11,95	10,15	8,56	6,57	4,73	3,01	1,47
$x_{O_2}, \%$	3,59	5,35	7,15	8,95	10,75	12,34	14,33	16,17	17,89	19,43
$V_{O_2}, \text{lít}$	0,57	0,84	1,13	1,41	1,70	1,95	2,26	2,55	2,82	3,07

Từ bảng 3.3 có thể dựng được đường chuẩn về tương quan giữa hàm lượng oxi bị khử và lượng chất khử, hình 3.3.



Hình 3.3. Mối tương quan giữa thể tích oxi bị khử và khối lượng FOCOAR trong vi

môi trường sử dụng màng PET

Dựa vào phương trình đồ thị xác định được phương trình tương quan giữa hàm lượng oxi (x_{O_2}) bị khử và lượng chất khử FOCOAR (m_F) trong vi môi trường.

$$x_{O_2} = 0,888m_F + 0,0474 \quad (III.3)$$

Từ (III.3) tính được thể tích không khí được khử hết oxi về 0% (V_{KK-0}) với lượng chất khử FOCOAR (m_F) cho trước:

$$V_{KK-0} = 0,6708m_F + 0,0358 \quad (III.4)$$

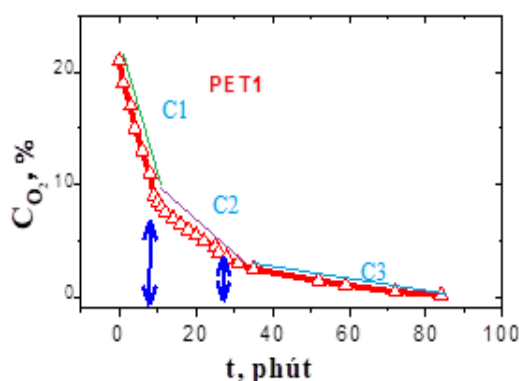
Phương trình (III.3) và (III.4) có ý nghĩa trong việc tính toán khối lượng chất khử cần dùng để khử oxi, trong một thể tích kín khí xác định, về hàm lượng mong muốn. Trong quá trình điều chỉnh hàm lượng oxi, đã kết hợp đồng thời giữa hệ thống cảnh báo tự động (MSI) và phương trình (III.3) để tính lượng chất khử FOCOAR cần để điều chỉnh hàm lượng oxi, đảm bảo độ chính xác cao.

3.1.2.2. Tốc độ khử oxi trong vi môi trường bảo quản ngô hạt

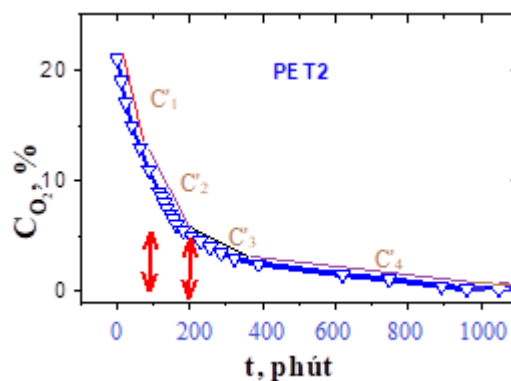
Hai bình sử dụng màng PET có cùng dung tích không khí 15,78 lít, bình thứ nhất để trống (PET1), bình thứ hai chứa 10 kg ngô hạt ở độ ẩm hạt 13% (PET2). Chất khử oxi Focoar đặt bên dưới đáy bình, đầu đo oxi đặt phía trên, kết nối với máy đo oxi và tiến hành khảo sát biến thiên hàm lượng oxi, từ 20,9%, theo thời gian.

Với độ rỗng trong khối hạt là 32% và bình sử dụng màng PET có dung tích 15,78 lít, bình chứa đầy 10 kg ngô thì thể tích không khí là 5,05 lít. Từ phương trình (III.4) ta tính được lượng chất khử cần dùng cho bình PET là 7,5 gam FOCOAR.

Sự suy giảm hàm lượng oxi trong vi môi trường (PET1 và PET2 theo thời gian được biểu diễn lần lượt trong hình 3.4 và 3.5.



Hình 3.4. Biến thiên hàm lượng oxy theo thời gian trong vi môi trường PET1



Hình 3.5. Biến thiên hàm lượng oxy theo thời gian trong vi môi trường PET2

Tốc độ khử oxy của FOCOAR đối với vi môi trường PET1 trong 84 phút trung bình là 0,25 %/phút và vi môi trường PET2 trong 1100 phút là 0,019 %/phút. Tốc độ khử oxy trong vi môi trường PET2 chậm hơn khoảng 13,1 lần so với PET1. Có thể thấy, trong vi môi trường PET2 ngô hạt đã làm cản trở quá trình khuếch tán oxy tới chất khử, dẫn đến oxy trong bình bị khử về 0% chậm hơn PET1.

Rõ ràng là trong thí nghiệm trên, hàm lượng oxy giảm nhưng không tuyến tính với thời gian trong cả quá trình. Tuy nhiên độ dốc mô tả tốc độ khử oxy trên đồ thị cho thấy, quá trình khử oxy chia thành nhiều giai đoạn khác nhau:

Cụ thể, đối với vi môi trường PET1 có thể xác định được 3 giai đoạn khử oxy với tốc độ khử giảm dần: là C_1 từ 20,9% đến 9% với $t = 0$ đến 9 phút, C_2 từ 9% đến 3% với $t = 9$ đến 31 phút, C_3 từ 3% đến 0,2% với $t = 31$ đến 84 phút.

Vi môi trường PET2 có thể xác định được 4 giai đoạn với tốc độ khử giảm dần: C'_1 từ 20,9% đến 14% với $t = 0$ đến 90 phút, C'_2 từ 14% đến 6% với $t = 90$ đến 200 phút, C'_3 từ 6% đến 3% với $t = 200$ đến 400 phút, C'_4 từ 3% đến 0% với $t = 400$ đến 1100 phút.

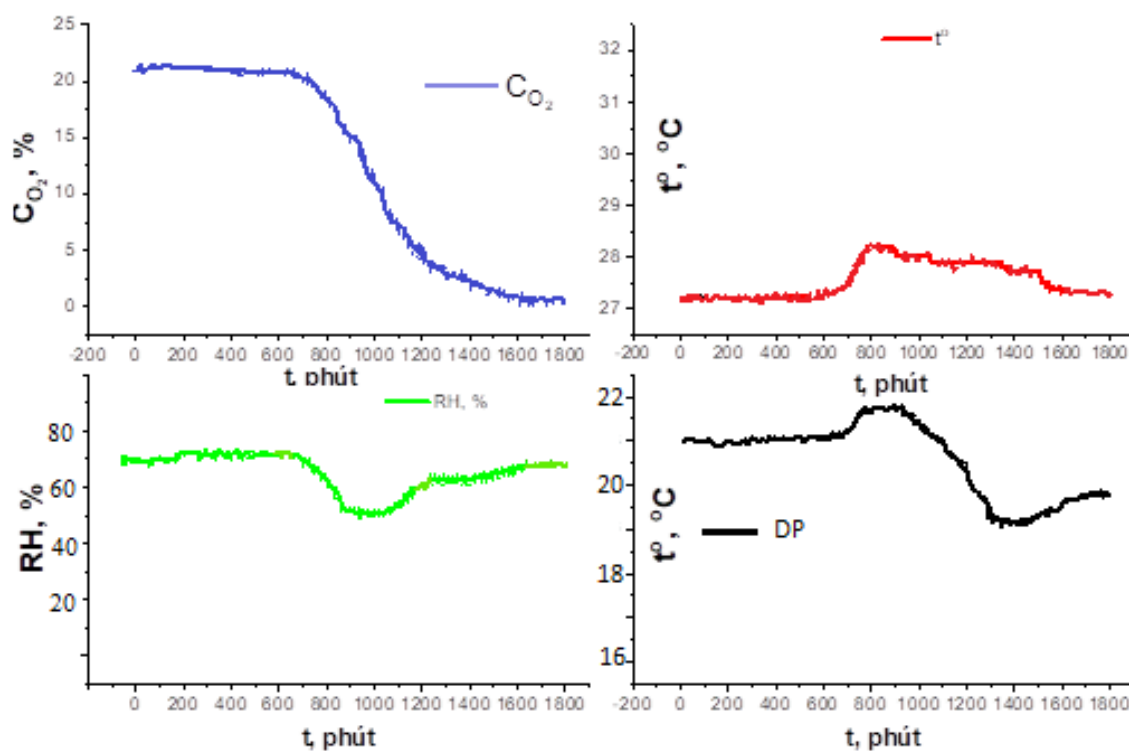
Lý do dẫn đến sự chuyển đổi của mỗi pha sang quá trình oxy hóa khác là do sự thụ động của kim loại trong chất khử oxy Focoar oxy hóa để giảm oxy khí quyển trong vi môi trường sử dụng màng PET.

Sản phẩm oxy hóa kim loại là các oxit (M_nO_m) tạo thành các lớp bao phủ bề mặt ngăn cản (barie) làm chậm khuếch tán oxy đến bề mặt hoạt hóa. Lớp này là lớp

thụ động không ổn định, bị phồng lên do sản phẩm oxit bên trong, có thể tích cao hơn kim loại. Mỗi lần lớp thụ động vỡ ra, nó sẽ gây ra một giai đoạn khử oxi mới, cho đến khi lớp thụ động tiếp theo có thể được hình thành trên bề mặt [99], [100].

3.1.2.3. Ảnh hưởng của chất khử oxi đến vi khí hậu bảo quản

Hoạt động của chất khử FOCOAR bên trong vi môi trường bảo quản ngô có thể ảnh hưởng đến nhiệt, ẩm, điểm sương. Quá trình được khảo sát trong bình 15,78 lít chứa 10kg ngô hạt, độ ẩm hạt 13%, độ ẩm không khí ban đầu 70%, sử dụng 30 gam chất khử oxi, duy trì nhiệt độ ban đầu 27,1°C bằng máy điều hòa nhiệt độ. Nhiệt độ và độ ẩm trong bình thí nghiệm được đo tự động trong thời gian 1800 phút, thu được đồ thị như hình 3.6.



Hình 3.6. Biến thiên độ ẩm, nhiệt độ và điểm sương trong vi môi trường PET

Khi chưa kích hoạt chất khử oxi, trong khoảng từ 0 – 700 phút, các thông số: oxi, nhiệt độ, độ ẩm không khí, điểm sương trong vi môi trường hầu như không thay đổi. Điều đó cho thấy trong khoảng thời gian này, hoạt động hô hấp hiếu khí trong khối hạt bảo quản ảnh hưởng đến vi môi trường là không đáng kể.

Khi chất khử FOCOAR hoạt động, thời điểm từ 730 đến 1076 phút, hàm lượng oxi giảm nhanh, kéo theo nhiệt độ trong vi môi trường tăng dần từ 27,1°C đến 28,6°C, độ ẩm không khí giảm từ 73,0% về 52%, lúc này điểm sương (DP) sẽ tăng từ 21,05 đến 21,84 °C. Từ 1076 trở đi nhiệt độ giảm dần đến 27 °C, độ ẩm không khí bằng đầu tăng từ 52% đến 71%, lúc này điểm sương xuống thấp nhất là 17,78 °C ở 1400 phút.

Như vậy, khi đặt chất khử oxi vào vi môi trường thì quá trình oxi hóa xảy ra làm giảm hàm lượng oxi, đồng thời sinh ra một lượng nhiệt làm tăng nhiệt độ trong vi môi trường được hệ MSI ghi lại. Khi hàm lượng oxi trong vi môi trường giảm dần về 0% độ ẩm, nhiệt độ và điểm sương trở lại gần với giá trị ban đầu. Mặc dù diễn biến nhiệt ẩm xảy ra liên tục trong vi môi trường nhưng trong cả quá trình chất khử oxi hoạt động không thấy hiện tượng đọng sương trong vi môi trường.

Có thể nhận thấy hoạt động của chất khử FOCOAR ít nhiều đã ảnh hưởng đến vi khí hậu bảo quản, tuy nhiên quá trình khử oxi diễn ra nhanh biên độ nhỏ nên mức độ ảnh hưởng không đáng kể [14]. Hơn nữa chất khử FOCOAR còn có vai trò hấp thụ lượng hơi nước nhất định do sản phẩm oxit ngậm nước [101], [82], giúp làm giảm quá trình đọng sương trong khối hạt.

3.2. Bảo quản ngô hạt

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến chất lượng bảo quản ngô hạt

Thí nghiệm bảo quản ngô hạt trong 5 vi môi trường có hàm lượng oxi lần lượt là <2%, 5%, 10%, 15%, 20,9% ký hiệu tương ứng là W2, W5, W10, W15, W21; và bảo quản xông hơi khử trùng, ký hiệu là XH, làm mẫu đối chứng.

Đặt các vi môi trường này trong điều kiện phòng thí nghiệm, duy trì nhiệt độ 25±2°C, độ ẩm không khí 65-70% trong suốt 12 tháng bảo quản. Thông số nhiệt độ, độ ẩm không khí (RH), hàm lượng oxi, điểm sương trong vi môi trường được đo kiểm thông qua hệ thống theo dõi tự động MSI. Cứ 3 tháng 1 lần, tiến hành lấy mẫu thí nghiệm trong các vi môi trường, xác định độ ẩm hạt, dung trọng, hạt hư hại tổng, hạt sâu mọt, mùi, hạt khác màu (được trình bày trong mục 2.4.2) và đối chiếu với tiêu chuẩn ngành nông nghiệp 10TCN513-2002 về ngô hạt thương phẩm (xem bảng 3.4).

Bảng 3.4. Chỉ tiêu hóa lý đánh giá chất lượng ngô hạt thương phẩm [86]

Chỉ tiêu	Mức chất lượng		
	Hạng 1	Hạng 2	Hạng 3
1. Độ ẩm hạt (% khối lượng) không lớn hơn	14,0	14,5	15,5
2. Dung trọng (g/l) không nhỏ hơn	720	700	680
3. Hạt hư hại (tổng số) (% khối lượng) không lớn hơn	4,0	6,0	7,0
4. Hạt khác màu (% khối lượng) không lớn hơn	2,0	3,0	5,0
5. Hạt sâu bệnh (% khối lượng) không lớn hơn	2,0	3,0	4,0

- Đánh giá suy giảm chất lượng theo mùi như sau [12]:

Mùi nha: hạt bắt đầu hư hại.

Mùi hôi mốc: hạt hư hại tương đối nghiêm trọng.

Mùi hôi thối: hạt hư hại nghiêm trọng.

Hạt hôi thối và vỏ hạt bị sạm đen: hạt đã gần hỏng hoàn toàn.

- Màu của hạt: Hạt ngô còn tốt thì có màu sắc riêng như từ trắng đến vàng cam, đỏ, nâu và tím. Hạt nảy mầm hay bảo quản hạt ẩm thì vỏ hạt không óng ánh, màu trắng đục hay bột sẫm. Nếu sấy quá nhiệt hay trong bảo quản bị bốc nóng thì màu sẫm, tùy theo mức độ suy giảm mà màu thay đổi từ bột sẫm đến đỏ sẫm. Nếu hạt bị mốc thì sẽ xuất hiện màu đen, nâu, xanh... của mốc. Xác định màu bằng cách so sánh với mẫu hạt tốt bình thường cùng loại và cùng giống.

Kết quả đánh giá chất lượng cảm quan sau 12 tháng bảo quản, được trình bày trong các bảng từ 3.5 đến 3.10.

Bảng 3.5. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường
oxi 20,9% (W21)

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13,0	787	0,00	0,0	0,0	Thơm
3	13,0	715	19,4	1,6	17,6	Mùi nha
6	13,0	674	26,8	2,6	22,4	Hôi mốc
9	12,9	612	32,6	3,7	27,5	Hôi mốc
12	12,8	579	38,4	4,9	32,2	Hôi mốc
	Giảm 0,2%	Giảm 26,4%	Tăng 38,4%	Tăng 4,9%	Tăng 32,2%	Hôi mốc

Kết quả cho thấy trong vi môi trường W21 hầu hết các thông số, (dung trọng, hạt hư hại (tổng số), hạt sâu mọt, màu sắc hạt đều không đạt tiêu chuẩn: Hạt khác màu tăng 4,9% chủ yếu do nấm mốc. Số lượng hạt hư hại sau 12 tháng tăng 38,4%, qua quan sát chủ yếu hư hại do sâu mọt và nấm mốc, nứt vỡ.

Trong tất cả các thời điểm đánh giá mẫu thí nghiệm vi môi trường W21 đều có mùi hôi, mùi nấm mốc, mức độ hôi cũng tăng dần theo thời gian bảo quản. Điều đó cho thấy, ngô đã bị suy giảm phẩm cấp ở mức nghiêm trọng. Kết quả đánh giá ở trên có thể khẳng định vi môi trường W21 không đảm bảo chất lượng bảo quản.

Bảng 3.6. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 15% (W15)

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13,0	787	0,0	0,0	0,0	thơm
3	13,0	739	6,4	0,6	6,2	thơm
6	13,0	702	11,7	0,9	11,4	thơm
9	12,9	672	16,5	1,2	15,5	Mùi nha
12	12,9	621	20,5	1,5	18,2	Mùi nha
	Giảm 0,1%	Giảm 21,1%	Tăng 20,5%	Tăng 1,5%	Tăng 18,2%	Mùi nha

Kết quả bảo quản trong vi môi trường W15 sau 12 tháng bảo quản, đối chiếu với tiêu chuẩn 10TCN 513-2002 cho thấy chỉ tiêu về hạt khác màu tăng 1,5%, đạt tiêu chuẩn hạng 1 (<2%) và độ ẩm hạt 12,9%, (tăng 0,1%) đạt hạng 1. Trong 6 tháng đầu dung trọng giảm còn 702 g/l, đạt hạng 2 (>700 g/l), sau 12 tháng dung trọng còn 621g/l (giảm 21,1%), không đạt tiêu chuẩn TCN 513-2002.

Hạt hư hại (tổng số) trong các thời điểm đánh giá đều không đạt tiêu chuẩn sau 12 tháng tăng 20,5%, chủ yếu do sâu mọt và một phần do nấm mốc, nứt vỡ.

Mùi nha trong khối hạt xuất hiện ở tháng thứ 9, ngô bảo quản bắt đầu suy giảm phẩm cấp. So với vi môi trường W21 hạt hư hại (tổng số) đã giảm gần 2 lần, việc duy trì hàm lượng oxi 15% trong suốt quá trình bảo quản đã tác động tích cực hơn đến chất lượng hạt.

Bảng 3.7. Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 10%

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13,0	787	0,0	0,0	0,0	Thơm
3	13,0	762	1,8	0,1	1,3	Thơm
6	13,0	724	3,4	0,1	1,9	Thơm
9	13,0	718	4,5	0,1	2,1	Thơm
12	13,0	713	5,3	0,2	4,0	Thơm
	Không thay đổi	Giảm 8,34%	Tăng 5,3%	Tăng 0,2%	Tăng 4,0%	Không thay đổi

Sau 12 tháng bảo quản độ ẩm, mùi hạt không thay đổi. Dung trọng giảm 8,34% còn 713g/l đạt hạng 1, hạt khác màu tăng 0,2% đạt hạng 1. Tổng số hạt hư hại sau 6 tháng giảm 3,4% đạt hạng 1, sau 12 tháng giảm 5,3% đạt hạng 2.

Chỉ tiêu về hạt sâu bệnh trong 6 tháng đầu bảo quản là 1,9% đạt hạng 1, sau 9 tháng 2,1% đạt hạng 2 và sau 12 hạt sâu bệnh tăng 4,0% đạt hạng 3. Kết quả đánh giá trên cho thấy, so với 2 vi môi trường có hàm lượng oxi 20,9% và 15%, bảo quản trong điều kiện khí hậu trên ở hàm lượng oxi 10% đã hạn chế rất nhiều suy giảm chất lượng.

Bảng 3.8. *Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 5%*

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13	787	0,0	0,0	0,0	Thơm
3	13	785	0,0	0,0	0,0	Thơm
6	13	782	0,0	0,0	0,0	Thơm
9	13	780	0,0	0,0	0,0	Thơm
12	13	779	0,0	0,0	0,0	Thơm
	Không thay đổi	Giảm 0,8%	Không thay đổi	Không thay đổi	Không thay đổi	Không thay đổi

Bảng 3.9. *Đánh giá chất lượng hạt bảo quản trong vi môi trường oxi 2%*

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13,0	787	0,0	0,0	0,0	Thơm
3	13,0	786	0,0	0,0	0,0	Thơm
6	13,0	785	0,0	0,0	0,0	Thơm
9	13,0	785	0,0	0,0	0,0	Thơm
12	13,0	784	0,0	0,0	0,0	Thơm
	Không thay đổi	Giảm 0,3%	Không thay đổi	Không thay đổi	Không thay đổi	Không thay đổi

Sau 12 tháng bảo quản, 2 vi môi trường W5 và W2 các chỉ tiêu đều đạt tiêu chuẩn ngành nông nghiệp TCN 513-2002 (hạng 1) [86]. Trong đó, vi môi trường W2, W5 dung trọng chỉ giảm lần lượt là 0,3% và 0,8%, các chỉ tiêu khác hầu như không thay đổi. Một hạt ngô, nấm mốc không xuất hiện trong cả 2 vi môi trường W2 và W5 trong suốt 12 tháng bảo quản. Điều đó cho thấy hàm lượng oxi thấp ($\leq 5\%$) đã khống chế gần như hoàn toàn các quá trình suy giảm chất lượng hạt ngô.

Mẫu bảo quản trong vi môi trường XH: Sử dụng 10kg ngô lấy từ mẫu chung và $\frac{1}{4}$ viên hóa chất Quickphos 56%, bảo quản trong bình PET cùng dung tích, cùng điều kiện phòng thí nghiệm với các vi môi trường khử oxi FOCOAR. Thí nghiệm bảo quản vi môi trường XH được thực hiện song song với phương pháp khử

oxi trong thời gian 12 tháng (sử dụng làm mẫu đối chứng). Kết quả thu được trong 12 tháng bảo quản

Bảng 3.10. Đánh giá chất lượng hạt trong vi môi trường XH

Tháng	Độ ẩm (%)	Dung trọng (g/l)	Hạt hư hại (tổng số) (%)	Hạt khác màu (%)	Hạt sâu bệnh (%)	Mùi
0	13,0	787	0,0	0,0	0,0	thơm
3	13,0	775	0,0	0,2	0,5	Mùi tỏi
6	13,0	769	2,8	0,4	1,1	Mùi tỏi
9	12,9	721	8,8	2,1	5,47	Mùi tỏi
12	12,9	695	14,9	3,4	9,36	Mùi tỏi
	Giảm 0,1%	Giảm 15%	Tăng 14,9%	Tăng 3,4%	Tăng 9,36%	Mùi tỏi

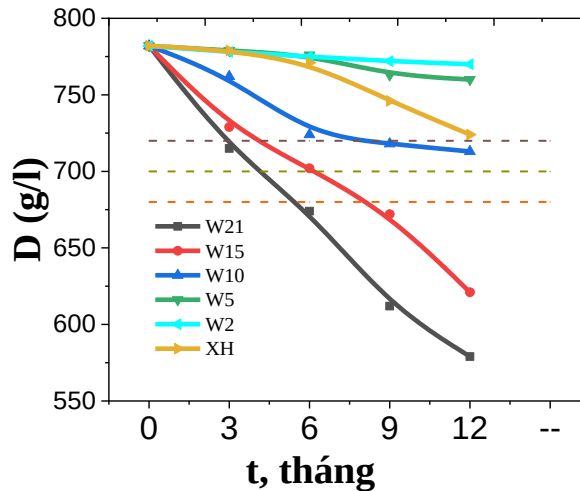
Sau 12 tháng bảo quản độ ẩm hạt giảm 0,1%, dung trọng hạt giảm 15%, đạt hạng 2. Hạt sâu bệnh tăng 14,9% và hạt hư hại (tổng số) tăng 9,36%, cả 2 đều không đạt tiêu chuẩn ngành nông nghiệp[86]. Số lượng hạt khác màu tăng 3,4%, đạt hạng 2. Trong các tháng bảo quản trong khối hạt đều xuất hiện mùi tỏi đặc trưng của khí PH_3 , tuy nhiên giảm dần khi để lâu ngoài không khí.

Nếu xét trong 6 tháng đầu bảo quản thì tất cả các chỉ tiêu đánh giá đều đạt tiêu chuẩn Ngành nông nghiệp và đạt hạng 1. Từ tháng thứ 6 bắt đầu xuất hiện một hạt ngô, điều đó cho thấy thuốc xông một đã hết hiệu lực. Trong thực tế phương pháp xông hơi thường chỉ bảo quản kéo dài trong 6 tháng, đó cũng là hạn chế của phương pháp xông hơi hóa chất, ngoài yếu tố độc hại.

*** So sánh mức độ suy giảm chất lượng thông qua một số chỉ tiêu (dung trọng, hạt hư hại) trong các vi môi trường:**

Để làm rõ hơn vai trò của hàm lượng oxi trong bảo quản ngô hạt, mối tương quan giữa dung trọng và tỉ lệ hạt hư hại với thời gian bảo quản ở các hàm lượng oxi khác nhau đã được khảo sát. Các kết quả thực nghiệm được so sánh và đối chiếu với tiêu chuẩn ngành nông nghiệp về ngô hạt thương phẩm.

Từ số liệu trong các bảng 3.5 đến 3.10 xây dựng được đồ thị trong hình 3.7 và hình 3.8.

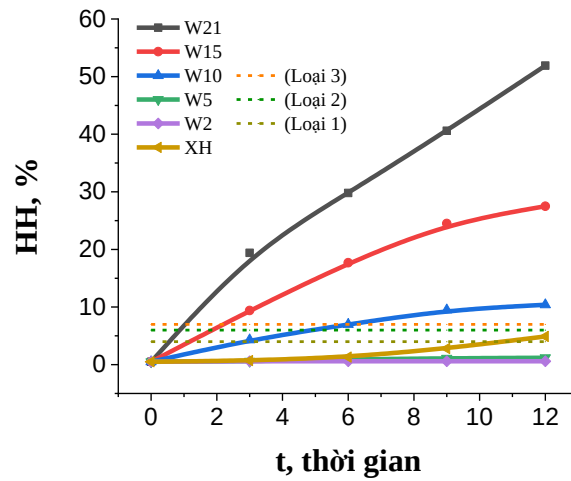


Hình 3.7. Biến đổi dung trọng hạt (D) theo thời gian trong các vi môi trường

Dung trọng phụ thuộc vào hàm lượng oxi và thời gian bảo quản, hàm lượng oxi càng thấp thì dung trọng của hạt càng ít bị suy giảm (hình 3.7). Hai vi môi trường W2, W5 có dung trọng hạt đều đạt hạng 1 ($>720\text{g/l}$), không có sự khác biệt đáng kể giữa 2 vi môi trường này. Đối với vi môi trường W10 đạt hạng 1 ở 6 tháng đầu và hạng 2 trong 12 tháng. Dung trọng trong vi môi trường W15 chỉ đạt hạng 2 ($>700\text{ g/lit}$) dưới 6 tháng và hạng 1 ($>720\text{ g/lit}$) dưới 3 tháng bảo quản.

Sự thay đổi dung trọng hạt trong các vi môi trường có hàm lượng oxi khác nhau có thể giải thích như sau: Hàm lượng oxi càng cao, hô hấp trong khối hạt càng mạnh và oxi hóa làm suy giảm hàm lượng dinh dưỡng càng lớn.

Dung trọng hạt trong trường hợp bảo quản bằng phương pháp xông hơi khử trùng không thay đổi nhiều trong 6 tháng đầu bảo quản (hạng 1), nhưng từ tháng thứ 6 trở đi dung trọng hạt giảm mạnh. So với các vi môi trường W2, W5 dung trọng hạt có chất lượng tương đương từ 0-6 tháng, nhưng 6-12 tháng dung trọng hạt đã giảm đi nhiều so với 2 vi môi trường W2, và W5.



Hình 3.8. Hạt hư hại (tổng số) (HH) theo thời gian trong các vi môi trường bảo quản

Sau 12 tháng bảo quản hạt hư hại (tổng số) ở các vi môi trường W2, W5 thấp hơn rất nhiều so với hạng 1 trong tiêu chuẩn ngành. Trong khi đó, vi môi trường W10 ở thời điểm 3 tháng đầu đạt hạng 2, nhưng từ tháng thứ 3 hạt hư hại (tổng số) vượt quá tiêu chuẩn cho phép ngành nông nghiệp. Vi môi trường W15 và W21 ở tất cả các thời điểm đánh giá hạt ngô đều không đạt về chỉ tiêu hạt hư hại (tổng số).

Hạt hư hại (tổng số) ở mẫu xông hơi khử trùng (XH) thấp hơn so với các vi môi trường W10, W15, W21 và cao hơn vi môi trường W5 và W2 ở tất cả các tháng. Đặc biệt sau 6 tháng hạt hư hại (tổng số) tăng nhanh và vượt quá tiêu chuẩn ngành nông nghiệp về chất lượng hạt ngô (hạng 1) [86]. Kết quả so sánh về một số chỉ tiêu hóa lý cho thấy: Cả 2 vi môi trường W2 và W5 có chất lượng bảo quản cao, tất cả các chỉ tiêu đánh giá chất lượng đều đạt và vượt tiêu chuẩn ngành [86]. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, vi môi trường W10 trong 6 tháng bảo quản cũng đạt một số chỉ tiêu ngành về: độ ẩm, số lượng hạt khác màu, hạt hư hại tổng, dung trọng hạt. Hai vi môi trường W15, W21 không đảm bảo chất lượng bảo quản trong hầu hết các chỉ tiêu đối với ngô thương phẩm [86].

Như vậy, thông qua kết quả đánh giá theo tiêu chuẩn TCN513-2003 về chất lượng bảo quản trong các vi môi trường có hàm lượng oxi khác nhau cho thấy: Bảo quản trong điều kiện hàm lượng oxi càng thấp, chất lượng bảo quản càng tăng và thời gian bảo quản càng được kéo dài.

Tuy nhiên, kết quả đánh giá cảm quan trên chưa đánh giá định lượng được mức độ suy giảm hàm lượng dinh dưỡng trong hạt phụ thuộc vào hàm lượng oxi và thời gian bảo quản. Việc đánh giá định lượng được trình bày trong phần tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến một số chất dinh dưỡng trong hạt ngô

3.2.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến hàm lượng protein của ngô hạt

Hàm lượng protein được phân tích bằng phương pháp Dumas trước (a gam) và sau 3, 6, 9, 12 tháng ($a - x_i$ gam) bảo quản. Hiệu quả bảo quản đối với protein ngô hạt trong 5 vi môi trường (W2, W5, W10, W15, W21) được đánh giá đối chứng với vi môi trường bảo quản bằng phương pháp xông hơi khử trùng (XH). Kết quả thu được là giá trị trung bình cộng giữa 5 lần phân tích (phụ lục I.1), được trình bày trong bảng 3.11.

Trong đó (bảng 3.11):

a là khối lượng protein trước khi bảo quản ($t = 0$ tháng).

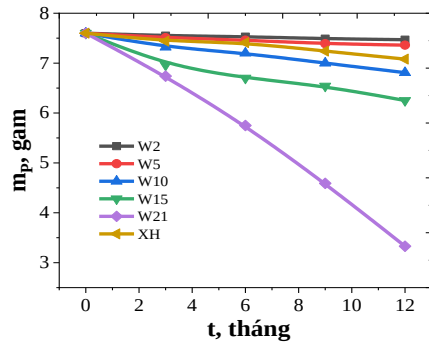
$a - x_i$ là khối lượng protein sau 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản.

x_i khối lượng protein mất đi sau 3, 6, 9, 12 tháng.

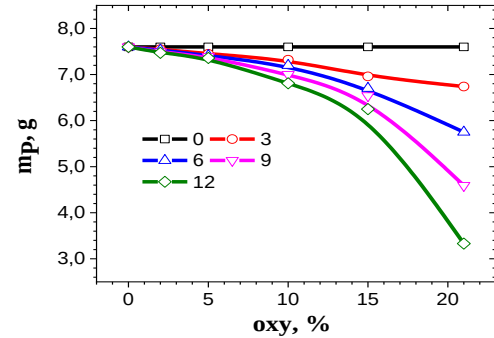
Bảng 3.11. Hàm lượng protein (%) của ngô hạt bảo quản trong các vi môi trường

VMТ	W2	W5	W10	W15	W21	XH
0 tháng	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60
3 tháng	7,56	7,52	7,38	6,96	6,74	7,44
6 tháng	7,53	7,45	7,20	6,70	5,75	7,41
9 tháng	7,49	7,39	7,00	6,54	4,59	7,24
12 tháng	7,47	7,34	6,81	6,25	3,33	7,08

Từ kết quả phân tích trong bảng 3.11, vẽ được đồ thị biến động hàm lượng protein theo thời gian bảo quản và theo hàm lượng oxi, hình 3.9.



(3.9a)



(3.9b)

Hình 3.9. Biến đổi hàm lượng protein ngô hạt theo thời gian (a) và theo hàm lượng oxi (b) trong các vi môi trường bảo quản

Sự suy giảm protein tăng dần theo thời gian bảo quản (hình 3.9a). Mức độ suy giảm phụ thuộc vào hàm lượng oxi (hình 3.9b), hàm lượng oxi càng thấp càng làm giảm mức độ suy giảm protein. Sau 12 tháng, hàm lượng protein trong ngô hạt giảm lần lượt theo thứ tự, các vi môi trường W2, W5, W10, W15, W21.

*** Hiệu suất bảo quản đối với protein**

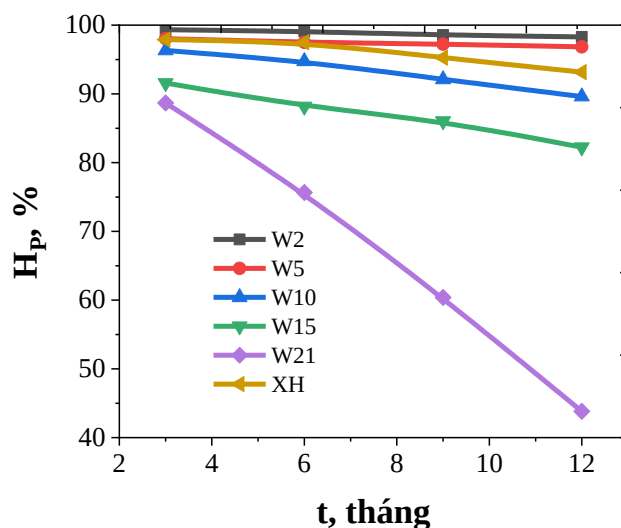
Hiệu suất bảo quản đối với protein H_P được tính theo công thức (III.5):

$$H_{Pi} \% = \frac{a - x_i}{a} \cdot 100\% \quad (\text{III.5})$$

Từ số liệu trong bảng 3.11 thay vào (III.5) thu được kết quả trong bảng 3.12.

Bảng 3.12. Hiệu suất bảo quản đối với protein ngô hạt ($H_P, \%$) theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường

VMT	3 tháng	6 tháng	9 tháng	12 tháng
W2	99,34	99,08	98,55	98,29
W5	98,03	97,50	97,24	96,84
W10	96,32	94,74	92,11	89,61
W15	91,58	88,16	86,05	82,24
W21	88,68	75,66	60,39	43,82
XH	97,89	97,50	95,26	93,16



Hình 3.10. Hiệu suất bảo quản đối với protein của ngô hạt theo thời gian trong các vi môi trường

Hình 3.10 cho thấy hiệu suất của bảo quản đối với protein ngô hạt giảm dần theo thời gian. Mức độ giảm phụ thuộc vào hàm lượng oxi: Vi môi trường W10 có hiệu suất 94,74%, với hiệu suất này có thể kéo dài thời gian bảo quản đối với protein của ngô hạt trong 6 tháng. Vi môi trường W2 và W5 bảo quản trong 12 tháng với hiệu suất bảo quản lần lượt là 98,29% và 96,84%. Vi môi trường W15, có hiệu suất bảo quản sau 3 tháng đạt 91,58% và sau 12 tháng hiệu suất chỉ còn 82,24%. Vi môi trường W21 bảo quản trong điều kiện oxi tự nhiên (20,9%) có hiệu suất bảo quản thấp nhất trong tất cả các thời điểm lấy mẫu, sau 3 tháng đạt 88,68% và sau 12 tháng chỉ còn 43,82%.

Như vậy, bảo quản ngô hạt trong điều kiện ($W = 13\%$, $RH = 65-70\%$, $t^0 = 25 \pm 2^0C$) thì oxi là nguyên nhân chính tác động đến suy giảm protein. Khoảng hàm lượng oxi tốt nhất đảm bảo duy trì hàm lượng protein của ngô hạt, với hiệu suất trên 98,29%, là $<2\%$, thời gian bảo quản kéo dài đến 12 tháng.

Ngoài ra so với phương pháp xông hơi khử trùng bằng Quickphos 56% (XH) còn có 2 vi môi trường có hiệu suất bảo quản cao hơn là vi môi trường W2, W5. Mặc dù, trong 6 tháng đầu hiệu suất bảo quản trong vi môi trường XH tương đương vi môi trường W5, nhưng sau đó mức độ suy giảm tăng nhanh hơn,

đến 12 tháng hàm lượng protein của ngô hạt chỉ còn 93,16%. Điều đó cho ta thấy rằng bảo quản đối với protein của ngô hạt bằng phương pháp nghèo oxi ở hàm lượng oxi $\leq 5\%$ có chất lượng cao hơn so với phương pháp xông hơi khử trùng.

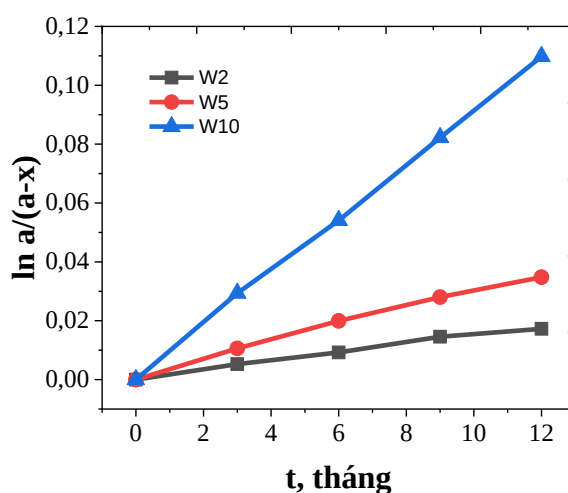
*** Thiết lập biểu thức động học suy giảm protein của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường có hàm lượng oxi khác nhau**

Việc nghiên cứu sâu về động học tiến tới mô hình hoá quy trình bảo quản là điều mà các nhà khoa học luôn hướng tới. Trong bảo quản, quá trình suy giảm dinh dưỡng ngô hạt diễn ra chậm và phức tạp.

Dựa vào dữ kiện hàm lượng protein thu được trong bảng 3.11 tính toán $\ln \frac{a}{a - x_i}$ sau 3, 6, 9, 12 tháng và từ phần mềm Origin vẽ được đồ thị $\ln \frac{a}{a - x_i}$ theo thời gian, bảng 3.13 và hình 3.11.

Bảng 3.13. Giá trị $\ln \frac{a}{a - x_i}$ ở thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản

Tháng	$\ln \frac{a}{a - x_i}$		
	W2	W5	W10
3	0,005	0,011	0,029
6	0,009	0,020	0,054
9	0,015	0,028	0,082
12	0,017	0,035	0,110



Hình 3.11. Đường suy giảm hàm lượng protein của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường

Từ phần mềm Origin fitting được 3 phương trình tuyến tính tương ứng với các đường ứng với vi môi trường W2, W5, W10:

$$\begin{aligned} \text{W2: } Y_1 &= 0,0015x \\ R^2 &= 0,999 \end{aligned} \quad (\text{III.6})$$

$$\begin{aligned} \text{W5: } Y_2 &= 0,003x \\ R^2 &= 0,996 \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

$$\begin{aligned} \text{W10: } Y_3 &= 0,009x \\ R^2 &= 0,996 \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Có thể nhận thấy cả 3 đều là tuyến tính, theo định nghĩa thì chúng đều là đường động học bậc 1 dạng:

$$\ln \frac{a}{a - x_i} = k_{pi} \cdot t \quad (\text{III.9})$$

Trong đó: $a - x_i$ là hàm lượng protein còn lại tại thời điểm lấy mẫu i .

a là hàm lượng protein ban đầu ($t = 0$).

k_{pi} là hằng số tốc độ ứng với các vi môi trường tại thời điểm i .

i là các thời điểm lấy mẫu 3, 6, 9, 12 tháng

t thời gian (tháng).

Thay hệ số góc (hay hằng số tốc độ) đường Y_1 là $k_{p1} = 0,0015$; Y_2 là $k_{p2} = 0,003$ Y_3 là $k_{p3} = 0,009$ vào (III.12) ta được 3 phương trình động học bậc 1:

$$\text{W2: } \ln \frac{7,60}{7,60 - x_1} = 0,0015.t \quad (\text{III.10})$$

$$\text{W5: } \ln \frac{7,60}{7,60 - x_2} = 0,003.t \quad (\text{III.11})$$

$$\text{W10: } \ln \frac{7,60}{7,60 - x_3} = 0,009.t \quad (\text{III.12})$$

Ứng với các công thức III.10, III.11, III.12 là 3 phương trình của các vi môi trường W2, W5, W10 mô tả suy giảm protein theo thời gian: Phương trình (III.10)

có hệ số tốc độ nhỏ nhất là 0,0015 hay tốc độ suy giảm hàm lượng protein là chậm nhất, phương trình (III.11) có hằng số tốc độ bằng 0,003 tức có tốc độ suy giảm protein gấp 2 lần so với vi môi trường W2 và đường (III.12) có hằng số tốc độ lớn nhất là 0,009 tức gấp 6 lần so với W2. Điều đó cho thấy tốc độ suy giảm protein phụ thuộc mạnh vào hàm lượng oxi trong vi môi trường bảo quản.

* *Biểu thức hiệu suất bảo quản đối với protein của ngô hạt trong các vi môi trường:*

$$H_{Pi} = \frac{a - x_i}{a} \cdot 100\% \quad (III.13)$$

Từ (III.9) và (III.13) ta có mối quan hệ giữa hiệu suất và thời gian:

$$H_{Pi} = e^{-k_{Pi} \cdot t} \cdot 100\% \quad (III.14)$$

Với vi môi trường W2, W5, W10 hiệu suất bảo quản đối với protein lần lượt tuân theo các phương trình:

$$H_{P1} = e^{-0,0015 \cdot t} \cdot 100\% \quad (III.15)$$

$$H_{P2} = e^{-0,003 \cdot t} \cdot 100\% \quad (III.16)$$

$$H_{P3} = e^{-0,009 \cdot t} \cdot 100\% \quad (III.17)$$

Cả 3 phương trình (III.15), (III.16), (III.17) đều có ý nghĩa trong việc mô hình hóa và kiểm soát chất lượng bảo quản đối với protein của ngô hạt.

3.2.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến sự suy giảm hàm lượng lipit ngô hạt

Quá trình oxi hóa lipit này xảy ra phức tạp theo nhiều hướng, tạo thành các sản phẩm trung gian như rượu, andehit, xetol, axit béo. Các sản phẩm mới tạo thành làm cho hạt bị ôi, khét, giảm chất lượng hoặc mất giá trị sử dụng.

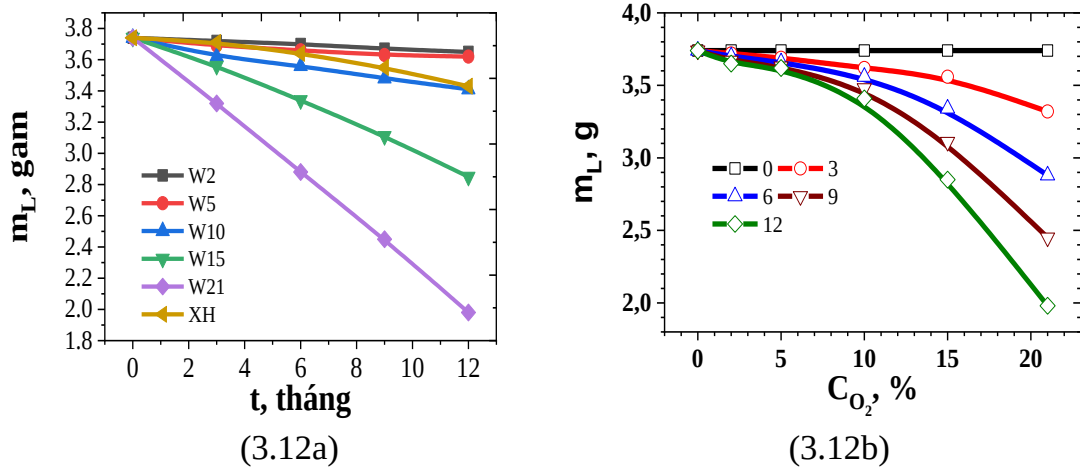
Hàm lượng lipit (m_L) được phân tích theo phương pháp chiết Randall. Phân tích được thực hiện trước (b) và sau bảo quản 3, 6, 9, 12 tháng (b - y_i).

Đánh giá chất lượng bảo quản đối với lipit ngô hạt trong 5 vi môi trường (W2, W5, W10, W15, W21) và đối chứng với bảo quản bằng phương pháp xông hơi khử trùng (XH). Kết quả thu được là giá trị trung bình hàm lượng lipit trong 5 lần phân tích (phụ lục I.2), được ghi trong bảng 3.14.

Bảng 3.14. Hàm lượng lipid ngô hạt bảo quản trong các vi môi trường

VMT	W2	W5	W10	W15	W21	XH
0 tháng	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74
3 tháng	3,72	3,69	3,63	3,56	3,32	3,71
6 tháng	3,70	3,66	3,56	3,34	2,88	3,64
9 tháng	3,67	3,63	3,48	3,11	2,45	3,55
12 tháng	3,65	3,62	3,41	2,85	1,98	3,43

Từ kết quả bảng 3.14 có thể đánh giá được tác động của hàm lượng oxi và thời gian bảo quản đến sự suy giảm hàm lượng lipid, hình 3.12.



Hình 3.12. Biến đổi hàm lượng lipid ngô hạt theo thời gian (3.12a) và theo hàm lượng oxi (3.12b) trong các vi môi trường bảo quản

Kết quả trên hình 3.12 cho thấy, sự suy giảm tinh bột tăng dần theo thời gian bảo quản (hình 3.12a) và mức độ suy giảm lipid phụ thuộc vào hàm lượng oxi, hàm lượng oxi càng thấp thì càng hạn chế mức độ suy giảm của tinh bột (hình 3.12b).

Trong đó, mức độ suy giảm lipid thấp nhất trong 12 tháng là trong vi môi trường W2, và cao nhất là trong vi môi trường W21 có hàm lượng oxi tự nhiên 20,9%.

Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Honglei Mu năm 2013 trên hạt hướng dương rang và quả óc chó [44].

*** Hiệu suất bảo quản đối với lipid ngô hạt**

Tính hiệu suất bảo quản tính theo công thức:

$$H_{Li} = \frac{b - y_i}{b} \cdot 100\% \quad (III.18)$$

Trong đó:

$b - y_i$ là hàm lượng protein còn lại tại thời điểm lấy mẫu i .

b là hàm lượng protein ban đầu ($t = 0$).

k_{Li} là hằng số tốc độ ứng với các vi môi trường tại thời điểm i .

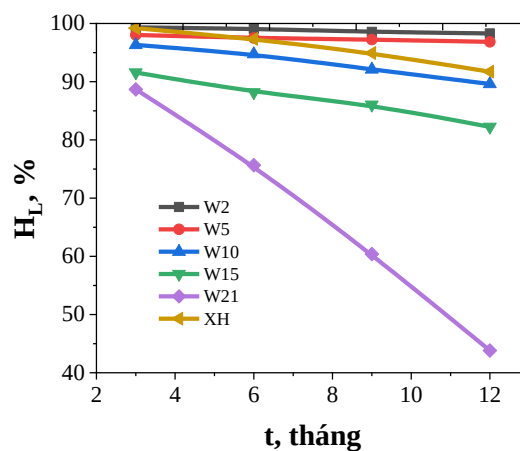
i là các thời điểm lấy mẫu 3, 6, 9, 12 tháng

t thời gian (tháng).

Từ số liệu trong bảng 3.14 thay vào công thức (III.18) tính được kết quả trong bảng 3.15.

Bảng 3.15. Hiệu suất bảo quản (H_L , %) đối với lipit ngô hạt trong các vi môi trường

VMT	3 tháng	6 tháng	9 tháng	12 tháng
W2	99,47	98,93	98,13	97,59
W5	98,66	97,86	97,06	96,79
W10	96,80	95,20	93,05	91,18
W15	95,19	89,30	83,16	76,20
W21	88,77	77,01	65,51	52,94
XH	99,20	97,33	94,92	91,71



Hình 3.13. Biến thiên hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt theo thời gian

bảo quản trong các vi môi trường

Đối với phương pháp bảo quản nghèo oxi hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt giảm dần theo thời gian, mức độ giảm phụ thuộc vào hàm lượng oxi: Vi môi trường W21 hiệu suất cao nhất là thời điểm 3 tháng đạt 88,77% và sau 12 tháng chỉ còn 52,94%, giảm đến 47,06%. Bảo quản đối với lipit ngô hạt trong vi môi trường W15 hiệu suất đạt được sau 3 tháng 95,19%, và sau 12 tháng còn 76,20%. Đối với vi môi trường W10 sau 3 tháng hiệu suất đạt 96,80% và sau 6 tháng 95,19% và sau 12 tháng hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt còn 91,18%. Lipit được bảo quản trong 2 vi môi trường W2 và W5 có hiệu suất bảo quản cao xấp xỉ nhau lần lượt là 97,59% và 96,79%.

Như vậy, đối với bảo quản ngô hạt ($W = 13\%$, $RH = 65-70\%$, $t^\circ = 25 \pm 2^\circ C$) thì oxi là nguyên nhân chính tác động đến suy giảm lipit. Việc giảm sâu nồng độ oxi sẽ giúp kéo dài thời gian bảo quản và duy trì hàm lượng lipit trong hạt.

Kết quả trên cho thấy, khoảng hàm lượng oxi phù hợp nhất đảm bảo duy trì hàm lượng lipit, hiệu suất đạt trên 97,59%, là $< 2\%$, và kéo dài thời gian bảo quản đến 12 tháng. Đối với phương pháp xông hơi khử trùng (XH), trong 6 tháng đầu hiệu suất bảo quản tương đương với phương pháp nghèo oxi ở hàm lượng 5% (W5), nhưng ở các tháng tiếp theo, mức độ suy giảm lipit nhanh hơn và hiệu suất sau 12 tháng chỉ còn 91,71%. Điều đó cho thấy phương pháp bảo quản ở hàm lượng oxi 5% đạt hiệu quả cao hơn so với xông hơi khử trùng (XH).

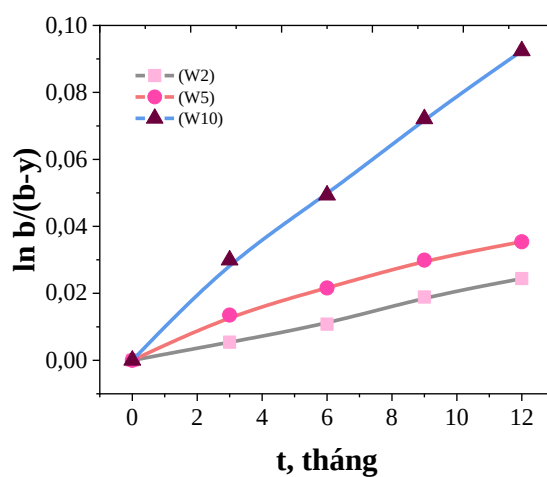
*** Thiết lập biểu thức động học suy giảm lipit của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường có hàm lượng oxi khác nhau**

Tương tự như nghiên cứu động học suy giảm protein của ngô hạt, động học suy giảm hàm lượng lipit được khảo sát với kết quả phân tích ở thời điểm 0, 3, 6, 9, 12 tháng với mỗi hàm lượng oxi. Từ bảng 3.14 tính $\ln \frac{b}{b - y_i}$ tại thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản.

Bảng 3.16. Giá trị $\ln \frac{b}{b - y_i}$ tại thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng bảo quản

Tháng	$\ln \frac{b}{b - y_i}$		
	W2	W5	W10
0	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0054	0,0135	0,0299
6	0,0108	0,0216	0,0493
9	0,0189	0,0299	0,0721
12	0,0244	0,0354	0,0924

Đồ thị $\ln \frac{b}{b - y_i}$ theo thời gian, được giới thiệu trong hình 3.14.



Hình 3.14. Đường động học suy giảm hàm lượng lipid của ngô hạt trong các vi môi trường W2, W5, W10 theo thời gian

Fitting tuyến tính được 3 phương trình (III.19), (III.20), (III.21).

$$\text{W2: } Y_1' = 0,002x' \quad (\text{III.19})$$

$$R^2 = 0,9975$$

$$\text{W5: } Y_2' = 0,0032x' \quad (\text{III.20})$$

$$R^2 = 0,9888$$

$$\text{W10: } Y_3' = 0,0079x' \quad (\text{III.21})$$

$$R^2 = 0,9972$$

Có thể nhận thấy cả 3 đều tuyến tính, tuân theo phương trình động học bậc 1.

$$\ln \frac{b}{b - y_i} = k_{Li} \cdot t \quad (III.22)$$

Trong đó: $b - y_i$ là hàm lượng lipit còn lại.

b là hàm lượng lipit ban đầu (tháng 0)

k_{Li} là hằng số tốc độ suy giảm lipit ứng với các vi môi trường

t thời gian (tháng)

i là các thời điểm lấy mẫu 3, 6, 9, 12 tháng.

Thay hệ số góc (hay hằng số tốc độ) đường Y_1' là $k_{pL1} = 0,0014$; Y_2' là $k_{L2} = 0,0027$ Y_3' là $k_{L3} = 0,009$ vào phương trình III.22 tính được 3 phương trình động học bậc 1:

$$W2: \quad \ln \frac{3,74}{3,74 - y_1} = 0,0020 \cdot t \quad (III.23)$$

$$W5: \quad \ln \frac{3,74}{3,74 - y_2} = 0,0032 \cdot t \quad (III.24)$$

$$W10: \quad \ln \frac{3,74}{3,74 - y_3} = 0,0079 \cdot t \quad (III.25)$$

Ứng với 3 vi môi trường bảo quản W2, W5, W10: Phương trình (III.23) có hệ số tốc độ nhỏ nhất là 0,002 hay tốc độ suy giảm hàm lượng lipit là chậm nhất. Phương trình (III.24) có hằng số tốc độ bằng 0,0032 tức có tốc độ suy giảm lipit gấp 1,6 lần so với vi môi trường W2 và đường (III.25) có hằng số tốc độ lớn nhất là 0,0079 tức gấp 3,95 lần so với W2. Điều đó cho thấy tốc độ suy giảm lipit của hạt ngô phụ thuộc vào hàm lượng oxi trong vi môi trường bảo quản.

*** Thiết lập biểu thức hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt trong các vi môi trường**

Tương tự như cách thiết lập phương trình đánh giá hiệu suất bảo quản protein, phương trình đánh giá hiệu suất bảo quản lipit của ngô hạt ứng với 3 vi môi trường W2, W5, W10 lần lượt là:

$$H_{L1} = e^{-0,0020.t} \cdot 100\% \quad (\text{III.26})$$

$$H_{L2} = e^{-0,0032.t} \cdot 100\% \quad (\text{III.27})$$

$$H_{L3} = e^{-0,0079.t} \cdot 100\% \quad (\text{III.28})$$

Các phương trình (III.26) – (III.28) cho phép dự đoán hiệu suất bảo quản đối với lipit ngô hạt theo thời gian.

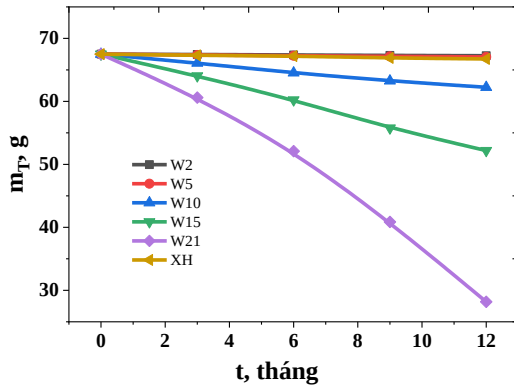
3.2.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến sự suy giảm hàm lượng tinh bột của ngô hạt

Hàm lượng tinh bột được phân tích bằng phương pháp Lane-Eynon (phụ lục I.3). Hàm lượng tinh bột trước khi bảo quản là c gam và sau 3, 6, 9, 12 tháng là c – z_i gam, trong 5 vi môi trường (W2, W5, W10, W15, W21) có hàm lượng oxi khác nhau. vi môi trường bảo quản bằng phương pháp xông hơi khử trùng (XH) làm mẫu đối chứng. Kết quả thu được là giá trị trung bình cộng giữa 5 lần phân tích, được trình bày trong bảng 3.17.

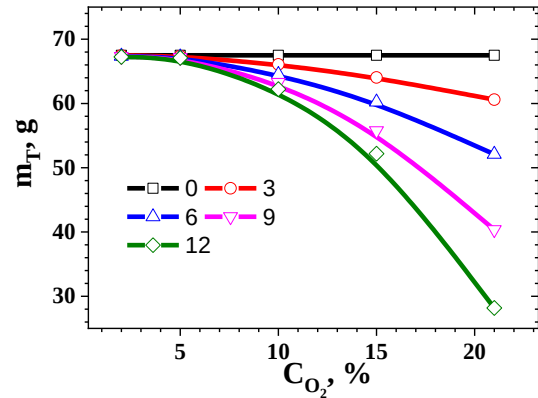
Bảng 3.17. Hàm lượng tinh bột của ngô hạt theo thời gian bảo quản trong các vi môi trường (g)

VMT	W2	W5	W10	W15	W21	XH
0 tháng	67,50	67,50	67,50	67,50	67,50	67,5
3 tháng	67,44	67,36	66,08	64,05	60,60	67,31
6 tháng	67,36	67,24	64,52	60,23	52,10	67,19
9 tháng	67,30	67,15	63,26	55,76	40,86	66,89
12 tháng	67,25	67,06	62,23	52,19	28,18	66,73

Từ bảng 3.17 có thể đánh giá được tác động của thời gian bảo quản và hàm lượng oxi đến suy giảm hàm lượng tinh bột.



(3.15a)



(3.15b)

Hình 3.15. Thay đổi hàm lượng tinh bột của ngô hạt theo thời gian (3.15a) và theo hàm lượng oxy trong vi môi trường bảo quản (3.15b)

Sự suy giảm tinh bột của hạt ngô tăng dần theo thời gian bảo quản (hình 3.15a). Mức độ suy giảm tinh bột của ngô hạt phụ thuộc vào hàm lượng oxy, hàm lượng oxy càng thấp thì càng hạn chế mức độ suy giảm của tinh bột (3.15b). Trong 12 tháng, mức độ suy giảm tinh bột tăng dần: W2, W5, W10, W15, W21.

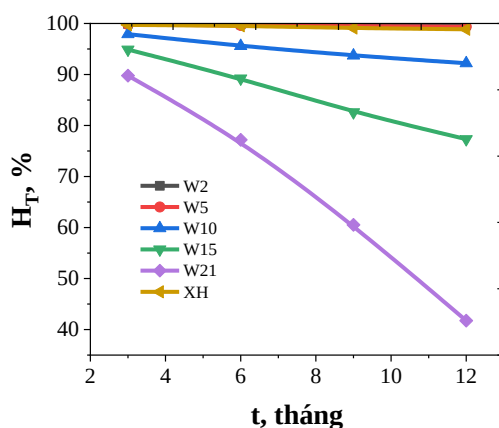
*** Đánh giá hiệu suất bảo quản đối với tinh bột**

Để đánh giá hiệu quả của quá trình bảo quản hiệu suất bảo quản đối với tinh bột ngô hạt được tính theo thời gian bảo quản 3, 6, 9, 12 tháng, thay số liệu trong bảng 3.18 vào công thức (III.29) dưới đây tính được kết quả trong bảng 3.18.

$$H_{Ti} = \frac{C}{C - Z_i} \cdot 100\% \quad (\text{III.29})$$

Bảng 3.18. Hiệu suất bảo quản (H_T) đối với hàm lượng tinh bột của ngô hạt trong các vi môi trường

VMT	3 tháng	6 tháng	9 tháng	12 tháng
W2	99,91	99,79	99,70	99,63
W5	99,79	99,61	99,48	99,35
W10	97,90	95,59	93,72	92,19
W15	94,89	89,23	82,61	77,32
W21	89,78	77,19	60,53	41,75
XH	99,72	99,54	99,10	98,86



Hình 3.16. Biến thiên hiệu suất bảo quản đối với tinh bột ngô hạt theo thời gian trong các vi môi trường

Từ kết quả đánh giá hiệu suất bảo quản, bảng 3.18 và hình 3.16, cho thấy: Vi môi trường W21 có hiệu suất bảo quản thấp nhất, sau 3 tháng chỉ đạt 89,78% và sau 12 tháng chỉ còn 45,08%. Trong 3 tháng đầu bảo quản trong các vi môi trường W2, W5, W10, W15 hiệu suất bảo quản đối với tinh bột đạt trên 94,89%. Tuy nhiên, trong 6 tháng bảo quản thì chỉ có các vi môi trường W2, W5, W10 đạt hiệu suất cao trên 95,59% và sau 9 và 12 tháng chỉ có 2 vi môi trường đạt hiệu suất sau bảo quản đạt trên 99,35% là vi môi trường oxi 5% và oxi 2%.

Như vậy, đối với bảo quản ngô theo mô hình Henderson[24] ($W = 13\%$, $RH = 65-70\%$, $t^0 = 25 \pm 2^\circ\text{C}$) oxi là nguyên nhân chính tác động đến suy giảm tinh bột. Khoảng hàm lượng oxi tốt nhất bảo quản trong 12 tháng đảm bảo chất lượng tinh bột là $<2\%$, hiệu suất trên 99,35%.

So với phương pháp xông hơi khử trùng (XH) trong 12 tháng bảo quản tinh bột ngô, có 2 vi môi trường W2, W5 đạt hiệu suất cao hơn. Tuy nhiên, trong 6 tháng bảo quản phương pháp xông hơi có hiệu suất tương đương với phương pháp khử oxi ở hàm lượng 5% (W5), mức độ giảm nhanh từ tháng thứ 6 và sau 12 tháng giảm còn 98,96%. Điều đó cho thấy phương pháp bảo quản ở hàm lượng oxi 5% đạt hiệu quả cao hơn phương pháp xông hơi khử trùng nếu bảo quản trên 6 tháng.

Kết quả trên cho thấy, khoảng hàm lượng oxi đảm bảo duy trì hàm lượng tinh bột có hiệu suất đạt trên 97,59%, là <2%, và kéo dài thời gian bảo quản đến 12 tháng.

*** Thiết lập biểu thức động học suy giảm tinh bột của ngô hạt trong các vi môi trường**

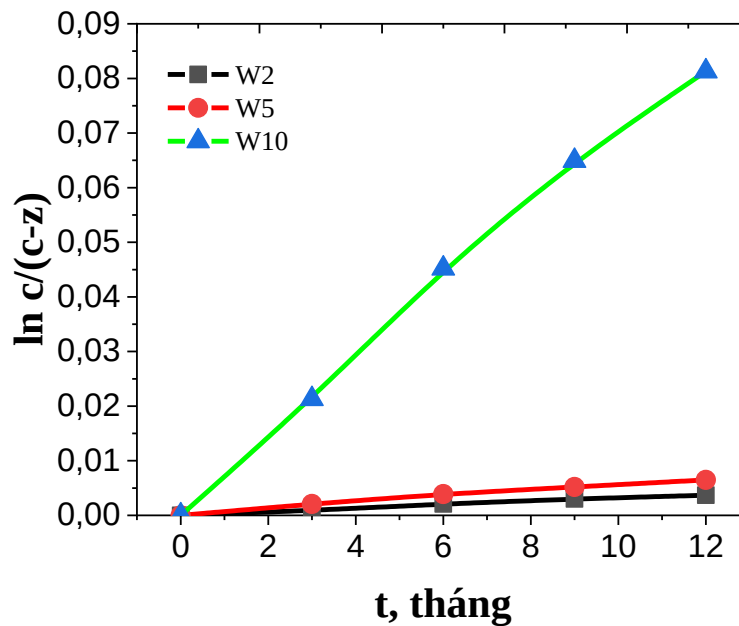
Đường động học suy giảm tinh bột được khảo sát tương tự như đối với protein, lipit. Dựa vào dữ kiện hàm lượng tinh bột thu được trong bảng 3.17 có thể

tính được $\ln \frac{C}{C - Z_i}$ ở các thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng (bảng 3.19).

Bảng 3.19. Giá trị $\ln \frac{C}{C - Z_i}$ tính được ở thời điểm 3, 6, 9, 12 tháng

Tháng	$\ln \frac{C}{C - Z_i}$		
	W2	W5	W10
0	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0009	0,0021	0,0213
6	0,0021	0,0039	0,0452
9	0,0030	0,0052	0,0649
12	0,0037	0,0065	0,0813

Đồ thị $\ln \frac{C}{C - Z_i}$ theo thời gian được giới thiệu trong hình 3.17.



Hình 3.17. Đường động học suy giảm hàm lượng tinh bột trong các vi môi trường bảo quản trong 12 tháng

Fitting đồ thị hình 3.17 thu được 3 phương trình (III.30), (III.31), (III.32):

$$W2: \quad Y_1'' = 0,0003x'' \quad (III.30)$$

$$R^2 = 0,9975$$

$$W5: \quad Y_2'' = 0,0006x'' \quad (III.31)$$

$$R^2 = 0,9944$$

$$W10: \quad Y_3'' = 0,007x'' \quad (III.32)$$

$$R^2 = 0,9984$$

Có thể nhận thấy cả 3 đồ thị đều là tuyến tính, phù hợp với phương trình động học bậc 1:

$$\ln \frac{c}{c - z_i} = k_{Ti} \cdot t \quad (III.33)$$

Trong đó: $c - z_i$ là hàm lượng tinh bột còn lại.

c là hàm lượng tinh bột ban đầu ($t = 0$).

k_{Ti} là hằng số tốc độ suy giảm tinh bột ứng với các vi môi trường.

t thời gian (tháng)

i thời điểm lấy mẫu 3, 6, 9, 12 tháng

Thay hệ số góc (hay hằng số tốc độ) đường Y_1'' là $k_{T1} = 0,0003$; Y_2'' là $k_{T2} = 0,0006$; Y_3'' là $k_{T3} = 0,007$ vào (III.33) tính được 3 phương trình động học bậc 1, lần lượt ứng với 3 vi môi trường W2, W5, W10:

$$W2: \quad \ln \frac{67,5}{67,5 - z_1} = 0,0003.t \quad (III.34)$$

$$W5: \quad \ln \frac{3,74}{3,74 - z_2} = 0,0006.t \quad (III.35)$$

$$W10: \quad \ln \frac{3,74}{3,74 - z_3} = 0,007.t \quad (III.36)$$

Phương trình (III.34) có hệ số tốc độ nhỏ nhất là 0,0003 hay tốc độ suy giảm hàm lượng tinh bột là chậm nhất, phương trình (III.35) có hằng số tốc độ bằng 0,0006 tức có tốc độ suy giảm tinh bột gấp 2 lần so với vi môi trường W2 và đường (III.36) có hằng số tốc độ lớn nhất là 0,007 tức gấp 23,33 lần so với W2. Điều đó cho thấy tốc độ suy giảm tinh bột phụ thuộc vào hàm lượng oxy trong vi môi trường bảo quản.

*** Thiết lập biểu thức hiệu suất bảo quản đối với tinh bột trong các vi môi trường**

Tương tự như đối với protein và lipit, phương trình hiệu suất bảo quản đối với tinh bột ứng với 3 vi môi trường W2, W5, W10 lần lượt là:

$$H_{T1} = e^{-0,0003.t} . 100\% \quad (III.37)$$

$$H_{T2} = e^{-0,0006.t} . 100\% \quad (III.38)$$

$$H_{T3} = e^{-0,007.t} . 100\% \quad (III.39)$$

Dựa vào các phương trình (III.37) – (III.39) có thể tính được hiệu suất bảo quản đối với tinh bột theo thời gian, giúp kiểm soát chất lượng bảo quản tốt và chủ động hơn.

3.3. Ứng dụng bảo quản ngô ở địa phương

3.3.1. Ứng dụng bảo quản ngô hạt thương phẩm

** Vật liệu và phạm vi ứng dụng*

- Địa điểm ứng dụng: Kho nông sản nhà ông Lê Văn Bảo, Bản Két, Tạ Bú, Mường La - Sơn La.
- Thời gian bảo quản 12 tháng (từ tháng 11/2018 đến tháng 11/2019).
- Quy mô bảo quản: 5 tấn ngô hạt (100 bao).
- Ngô bảo quản: ngô lai F1 DK8868
- Túi PE loại HDPE (Polyethylene tỉ trọng cao): Dựa trên kết quả nghiên cứu độ kín khí oxi, kín hơi nước (mục 3.1.1) cho thấy, màng PE đảm bảo độ kín ổn định trong thời gian dài.

** Vi khí hậu bảo quản*

- Kết hợp giữa mô hình Henderson về mối tương quan giữa độ ẩm cân bằng với nhiệt độ, độ ẩm không khí (RH) [24] và hàm lượng oxi phù hợp đã khảo sát trong phòng thí nghiệm chọn điều kiện như sau:

Nhiệt độ	RH, %	W, %	Oxi, %
<30°C	65-70%	13,1%	<2%

** Tính toán lượng chất khử FOCOAR theo phương trình (III.4)*

- Thể tích không khí trong mỗi bao bảo quản: Bao xấp xỉ 50 lít, đựng đầy ngô với độ rỗng hạt 35%.

$$V_{kk} = \frac{50.35}{100} = 17,5 \text{ (lit)}$$

- Lượng chất khử FOCOAR cần dùng cho 1 bao ngô (50 lít) bảo quản: Từ phương trình (III.4) tính được:

$$m_F = (17,5 - 0,0358)/0,6708 = 26 \text{ gam}$$

Với độ kín khí của màng PE đã khảo sát ở trên cần dùng một lượng dư FOCOAR là 30 gam, đảm bảo quá trình bảo quản oxi luôn được duy trì <2%.

Chất lượng bảo quản được đánh giá trên cơ sở kết quả phân tích chất lượng ngô trước và sau 12 tháng bảo quản, định tính thông qua một số chỉ tiêu hóa lý theo

tiêu chuẩn ngành 10TCN513-2002 và định lượng thông qua biến đổi hàm lượng dinh dưỡng. Kết quả nghiên cứu đối với 10 bao ngô N0 đến N10, được ghi trong bảng 3.20 và bảng 3.21.

Bảng 3.20. Kết quả đánh giá định tính chất lượng hạt ngô

VMT	Độ ẩm hạt TB (%)	Hạt hư hại (tổng số) (% m)	Hạt sâu mọt (% m)	Dung trọng (g/lit)	Hạt khác màu (% m)	Mùi	Hàm lượng oxi, %
N0	13,1%	0,63	0,43	755	0,52	Thơm	0,1
Sau 12 tháng bảo quản							
N1	12,9	0,72	0,69	740	0,82	Thơm	0,3
N2	12,8	0,88	0,73	737	0,78	Thơm	0,2
N3	13,1	0,79	0,75	742	0,77	Thơm	0,8
N4	12,7	0,81	0,69	732	0,86	Thơm	0,6
N5	12,8	0,91	0,81	736	0,69	Thơm	0,4
N6	13,0	0,83	0,73	744	0,78	Thơm	0,9
N7	12,8	0,82	0,77	734	0,79	Thơm	0,8
N8	12,9	0,75	0,72	745	0,67	Thơm	0,3
N9	12,6	0,91	0,89	727	0,87	Thơm	0,5
N10	12,8	0,88	0,73	735	0,86	Thơm	0,6
TB	12,8	0,83	0,75	737	0,79	-	0,54
Thay đổi	Giảm 0,6 %	Tăng 0,17	Tăng 0,32	Giảm 0,18 g/lít	Tăng 0,27%	Thơm	Tăng 0,44%

Trong suốt quá trình bảo quản hàm lượng oxi được duy trì ổn định dưới 2%. Sau 12 tháng chất lượng hạt trong tất cả các vi môi trường vẫn đảm bảo mùi thơm, độ ẩm hạt giảm 0,6%, tỷ lệ hạt khác màu tăng trung bình 0,27%, hạt sâu mọt ngô tăng trung bình 0,32%, hạt hư hại (tổng số) tăng trung bình 0,17%, dung trọng hạt trung bình giảm 0,18g/lit. Đối chiếu các chỉ tiêu này với tiêu chuẩn 10TCN 513-2002 về ngô hạt thương phẩm cho thấy, tất cả các chỉ tiêu trên đều đạt và vượt tiêu chuẩn hạng 1 về chất lượng. Kết quả trên cho thấy việc ứng dụng chất khử FOCOAR vào bảo quản trong thực tế đạt chất lượng cao và đảm bảo tiêu chuẩn chất lượng Ngành nông nghiệp.

Bảng 3.21. Hàm lượng protein, lipit, tinh bột sau 12 tháng

Thời gian	Mẫu	Protein (gam)	H _{pi} , %	Độ lặp lại (r)	Lipit (gam)	H _{Li} , %	Độ lặp lại (r)	Tinh bột (gam)	H _{Ti} , %
Trước bảo quản	N0	7,30	-	-	4,47	-	-	58,9	-
Sau 12 tháng	N1	7,17	98,22	0,029	4,35	97,32	0,203	58,7	99,66
	N2	7,15	97,95	0,029	4,37	97,76	0,203	58,5	99,66
	N3	7,20	98,63	0,030	4,38	97,99	0,203	58,3	98,98
	N4	7,16	98,08	0,029	4,37	97,76	0,203	58,8	99,83
	N5	7,20	98,63	0,030	4,36	97,54	0,203	58,6	99,49
	N6	7,16	98,08	0,029	4,37	97,76	0,203	58,5	99,32
	N7	7,15	97,95	0,029	4,37	97,76	0,203	58,4	99,15
	N8	7,09	97,12	0,029	4,35	97,32	0,203	58,7	99,66
	N9	7,17	98,22	0,029	4,31	96,42	0,202	58,5	99,32
	N10	7,15	97,95	0,029	4,35	97,32	0,203	58,6	99,49
TB		7,16	98,08	0,029	4,36	97,49	2,029	58,56	99,42

Sau 12 tháng bảo quản: Hàm lượng protein trung bình là 7,16 /100g, đạt hiệu suất bảo quản 98,08%, độ lặp lại 0,029. Hàm lượng lipit trung bình đạt 4,36g/100g, hiệu suất bảo quản 97,49%, với độ lặp lại 2,029. Hàm lượng tinh bột trung bình đạt 58,56/100g, hiệu suất bảo quản 99,42%.

Với độ lặp lại cho phép: protein có $r \leq 0,04$ [102], lipit $r \leq 0,25$ [103], kết quả trên cho thấy các mẫu phân tích có độ lặp lại đều nhỏ hơn giới hạn cho phép, điều đó khẳng định tính tương đồng về thành phần protein, lipit trong các mẫu.

Đối chiếu giữa kết quả đánh giá hiệu suất trong điều kiện thực tế với công thức III.15, III.26, III.37 rút ra từ thực nghiệm bảo quản protein, lipit, tinh bột trong vi môi trường hàm lượng oxi <2%, bảng 3.22.

Bảng 3.22. So sánh giá trị hiệu suất bảo quản giữa kết quả thực tế và công thức rút ra từ thực nghiệm.

Chất được bảo quản	Hiệu suất rút ra từ thực nghiệm (%)		Hiệu suất bảo quản thực tế (%)	Chênh lệch (%)
	Công thức	H, %		
protein	III.15	98,22	98,08	0,14
lipit	III.26	97,63	97,47	0,13
Tinh bột	III.27	99,64	99,42	0,22

Theo phương trình III.15 hiệu suất bảo quản đối với protein ngô hạt đạt được sau 12 tháng là 98,22%. Kết quả bảo quản thực tế hiệu suất trung bình đạt 98,08%, thấp hơn 0,14%.

Đối với lipit theo phương trình III.26 hiệu suất bảo quản sau 12 tháng là 97,63. Kết quả thực nghiệm hiệu suất bảo quản trung bình là 97,47, thấp hơn 0,13%.

Đối với tinh bột theo phương trình III.37 hiệu suất bảo quản sau 12 tháng là 99,64%. Kết quả bảo quản thực tế hiệu suất trung bình là 99,42%, thấp hơn 0,22%.

Kết quả trên cho thấy phương trình thu được từ thực nghiệm trong phòng thí nghiệm (III.15, III.26, III.37) dự đoán hiệu suất bảo quản đối với hàm lượng protein, lipit, tinh bột trong 12 tháng là đáng tin cậy. Công thức thực nghiệm phù hợp ngay cả với giống ngô khác (DK8868) và nhiệt độ thay đổi theo điều kiện khí hậu địa phương ($<30^{\circ}\text{C}$).

Có thể thấy, khi đã giữ ổn định được độ ẩm hạt ($<13,4\%$), độ ẩm không khí (65-70%) và duy trì oxi $<2\%$ thì các yếu tố nhiệt độ thay đổi ($<30^{\circ}\text{C}$) hay giống ngô không ảnh hưởng nhiều đến chất lượng bảo quản đối với protein, lipit, tinh bột của ngô hạt.

3.3.2. Ứng dụng trong bảo quản ngô giống

Phôi hạt chứa nhiều chất dinh dưỡng quý giá như protein, lipid, đường, vitamin... Tuy nhiên, do có hàm lượng dinh dưỡng cao, và nhạy cảm với tác động bên ngoài nên hạt giống khó bảo quản hơn, yêu cầu điều kiện khắt khe hơn, so với bảo quản hạt thối. Do đó, trong quá trình bảo quản việc bảo vệ phôi ngô được coi trọng đặc biệt. Tuy nhiên phương pháp bảo quản nghèo oxi có thể áp dụng cho bảo quản hạt giống, không cần đến kho lạnh hay hóa chất chuyên dụng độc hại.

Thử nghiệm được tiến hành như sau:

- Hạt ngô giống nguyên liệu được chọn tại Viện nghiên cứu ngô Việt Nam (MRI), giống ngô là LVN17, được thu hoạch năm 2018, chưa xử lý chống mối, mọt.

- Thí nghiệm được thực hiện ở $25 \pm 2^\circ\text{C}$, độ ẩm 65-70%, hàm lượng oxi luôn $<2\%$ (hàm lượng oxi 20,9% làm mẫu đối chứng trong môi trường tự nhiên).

- Địa điểm nghiên cứu: Viện Kỹ thuật nhiệt đới (ITT), VAST.

Việc đánh giá chất lượng hạt giống chủ yếu dựa vào phương pháp định lượng xác định độ nảy mầm, và chất lượng cây con sau nảy mầm [104], [89]

3.3.2.1. Đánh giá cảm quan

Hạt ngô giống được bảo quản 12 tháng và được đánh giá theo ba tiêu chí (cảm quan) [105]:

- 1- Hình dạng tròn, không có vết nứt, không sâu bệnh (Tiêu chí này được ký hiệu là d),

- 2) Màu của hạt nhân không xỉn màu (tiêu chí này là c),

- 3) Độ bóng tốt (ký hiệu b).

Tất cả ba tiêu chí (dcb) được đánh giá theo ba cấp: tốt (dcb), chấp nhận được (d-c-b-) và xấu (- -).

Mẫu ngô được ký hiệu như sau:

G0: Mẫu ngô giống chưa bảo quản độ ẩm 11,7 và 13,2%

G11-2: Mẫu có độ ẩm hạt 11,7% và bảo quản ở hàm lượng oxi $<2\%$.

G11-20: Mẫu có độ ẩm hạt 11,7% và bảo quản ở hàm lượng oxi 20,9%.

G13-2: Mẫu có độ ẩm hạt 13,2% và bảo quản ở hàm lượng oxi 2%.

G13-20: Mẫu bảo quản có độ ẩm hạt 13,2% và bảo quản ở hàm lượng oxi 20,9%.

Bảng 3.23. *Đánh giá cảm quan về hạt ngô trong 12 tháng bảo quản*

STT	t, tháng	Mẫu ngô			
		G11-20	G11-2	G13-20	G13-2
1	0	dcb	dcb	dcb	dcb
2	3	dcb-	dcb	dc-b-	dcb
3	6	d-c-b-	dcb	d- - -	dcb
4	9	d-c- -	dcb	- - -	dcb-
5	12	d- - -	dcb	- - -	dc-b-

Theo kết quả đánh giá cảm quan cho thấy, mẫu G11-2 có chất lượng đánh giá cảm quan tốt (dcb). Nhìn chung hạt sau bảo quản tròn không có vết nứt, không có sâu bệnh ở tất cả các thời điểm đánh giá trong 12 tháng. Mẫu G13-2 có chất lượng bảo quản tốt trong 6 tháng, sau đó chất lượng giảm dần hạt giảm về độ bóng và màu bị xỉn ở 9-12 tháng. Trong khi đó, 2 mẫu G11-20 và G13-20 có chất lượng đánh giá cảm quan tốt trong 3 tháng đầu, sau đó chất lượng giảm dần, đặc biệt G13-20 không đạt được tiêu chí nào ở tháng 9 và 12.

3.3.2.2. Hiệu quả bảo quản nghèo oxi đối với khả năng nảy mầm của hạt ngô giống

Thử nghiệm nảy mầm lần đầu tiên được thực hiện trên mẫu đối chứng, cả hai hạt có độ ẩm 11,7% và 13,2%. Dữ liệu thu được về tỷ lệ nảy mầm GP và chiều cao của cây non, bảng 3.23.

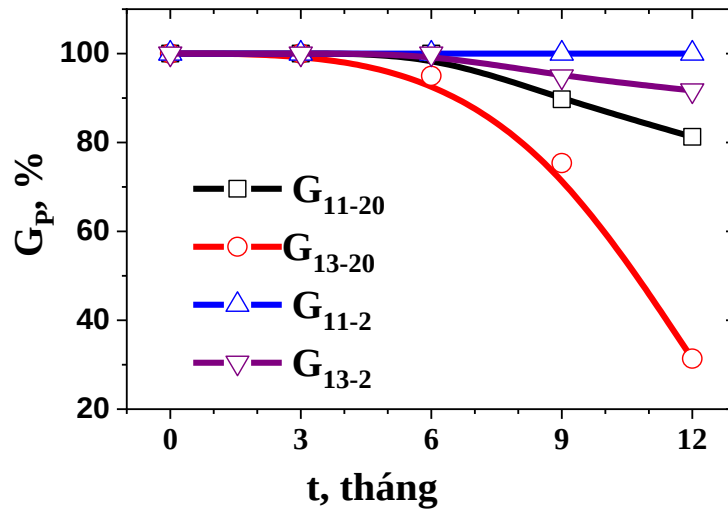
Bảng 3.24. *Tỷ lệ nảy mầm Gp (%) và chiều cao trung bình của cây non d (mm) trước và sau khoảng thời gian 2 - 5 ngày sau khi gieo hạt*

Thời gian sau khi gieo hạt		ngày 2	ngày 3	ngày 4	Ngày 5
mẫu G0	G _p (%)	98.04	100	100	100
	d, mm	17,31	61,65	113,84	164,90

Cây ngô non sau khi nảy mầm có hình dạng và màu sắc đồng đều, không có khuyết tật, chiều cao trung bình phát triển tốt; Không có sự khác biệt nảy mầm giữa các mẫu hạt giống gốc với độ ẩm 11,7% và 13,2%.

Với G_p 100%, chất lượng tốt của cây con, hạt ngô đã được chọn để thử nghiệm tiếp theo về bảo quản và đánh giá độ nảy mầm sau bảo quản theo tiêu chuẩn.

Độ nảy mầm G_p phụ thuộc chủ yếu vào thời gian bảo quản, sau đó phụ thuộc vào độ ẩm của hạt ngô (hình 3.18).



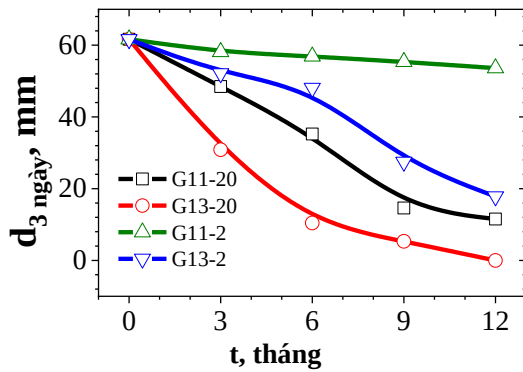
Hình 3.18. Tỷ lệ hạt nảy mầm theo thời gian bảo quản

Sau 12 tháng bảo quản có G_p của 2 mẫu được bảo quản ở hàm lượng oxi <2% (G_{11-2} và G_{13-2}) vẫn giữ nguyên được các chỉ tiêu so với mẫu ban đầu (G_0), cho chất lượng hạt giống tốt. Đến 9 và 12 tháng chỉ có mẫu G_{11-2} đạt yêu cầu về chất lượng hạt giống [104],[89]. Hạt có độ ẩm 13,2% không phù hợp bảo quản kéo dài trên 9 tháng ngay cả khi hàm lượng oxi thấp <2%.

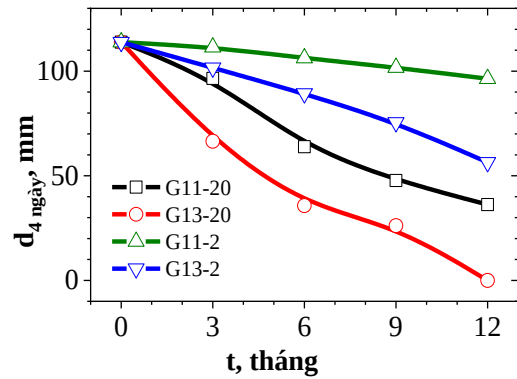
3.2.2.3. Hiệu quả bảo quản nghèo oxi đối với sự phát triển của cây non

Chất lượng của hạt giống còn được đánh giá theo sự sinh trưởng của cây non thông qua sự phát triển chiều cao sau nảy mầm (d_n). Chiều cao của cây ngô non (d) được đo mỗi ngày vào cùng một thời điểm và số ngày đo được ký hiệu là n , $n = 1 \div 5$. Sự thay đổi của d_n sau khi xuất hiện 3 ngày, 4 ngày và 5 ngày được thể hiện trong hình 3.19 đến hình 3.21.

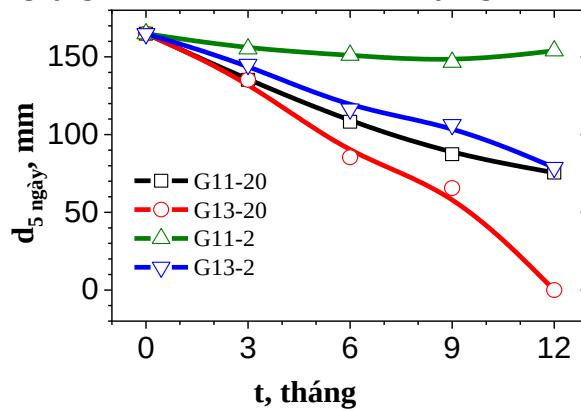
Nói chung, các giá trị d_n rõ ràng giảm theo thời gian bảo quản so với mẫu đối chứng G_0 , ngoại trừ mẫu G_{11-2} . Mẫu này có chiều cao của cây giống gần với hạt ngô giống gốc ban đầu (G_0).



Hình 3.19. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 3 ngày gieo hạt



Hình 3.20. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 4 ngày gieo hạt



Hình 3.21. Chiều cao trung bình của cây ngô sau 5 ngày gieo hạt

Vai trò chính của bảo quản là chống oxy hóa các chất tiêu thụ oxy, bao gồm cả sự hô hấp của ngô giống. hạt ngô được bảo quản ở hàm lượng oxy là 20,9% và <2% và so sánh tương đối giữa độ nảy mầm và chiều cao của cây non.

Sau 12 tháng bảo quản ở hàm lượng oxy <2%, các mẫu hạt ngô có độ ẩm 11,7% và 13,2% được ươm có độ nảy mầm cao và tăng trưởng bình thường, đạt tiêu chuẩn tốt. Tuy nhiên, ở mức oxy cao 20,9% thậm chí có thể tỷ lệ nảy mầm khá cao, nhưng cây non tăng trưởng chậm, đặc biệt đối với mẫu độ ẩm $W = 13,2\%$, chỉ có mẫu hạt ngô có độ ẩm $W = 11,7\%$, được bảo quản 12 tháng ở mức oxy <2% (E2), đã giữ được sự nảy mầm của nó ở chất lượng tốt nhất, và sự phát triển tốt của cây giống.

Hạt nảy mầm sau 3 ngày*Hạt nảy mầm sau 4 ngày**Hạt nảy mầm 5 ngày*

Hình 3.22. Sự tăng trưởng của cây ngô non theo thời gian trong vi môi trường G11-2.

Tiểu kết và thảo luận chương 3

1. Bảo quản trong điều kiện hàm lượng oxi thấp đã hạn chế được tối đa sự suy giảm chất lượng hạt bảo quản, đặc biệt hàm lượng oxi <2% đem lại chất lượng bảo quản tốt nhất.

2. Khi so sánh bảo quản trong 12 tháng giữa các vi môi trường nghèo oxi với mẫu đối chứng XH (sử hóa chất xông hơi bằng Quickphos56%) cho thấy, 2 vi môi trường W2 và W5 có chất lượng bảo quản tốt hơn cả về một số chỉ tiêu chất lượng và hàm lượng dinh dưỡng.

Một số nghiên cứu cũng chỉ ra rằng oxi không khí, độ ẩm hạt, nhiệt độ đóng vai trò quyết định đến số lượng và tốc độ trong bảo quản [33], [32]. Trong nghiên

cứu này khi đã nhiệt độ, độ ẩm trong điều kiện thích hợp nhất để bảo quản thì hàm lượng khí oxi là nguyên nhân chính làm gia tăng vi sinh vật trong khối hạt.

2. Từ kết quả nghiên cứu xây dựng được các phương trình động học, kết quả này có ý nghĩa quan trọng trong việc mô hình hóa và chuẩn hóa phương pháp bảo quản cho qui mô bảo quản lớn hơn. Dựa vào phương trình động học có thể dự đoán được thời gian và hiệu suất bảo quản.

3. So sánh ưu nhược điểm của các phương pháp bảo quản khử oxi với một số phương pháp bảo quản hiện nay ở Việt Nam:

STT	Nội dung	Nạp khí Nitơ [106], [55], [56]	Chất làm nghèo oxi [80], [107], [58]	Phương pháp xông hơi hóa chất
1	Nhu cầu vật tư	- Bình thép 150at - Bộ van an toàn - Bông hồ áp lực - Bộ ống dẫn áp lực - Màng bảo quản + Cân nặng tổng cộng 300kg	Chất khử oxi FOCOAR Màng, thiết bị bảo quản kín khí	- Bình chứa hóa chất - Bảo hộ lao động - Xà phòng khử độc - Màng bảo quản
3	An toàn lao động	- Dễ cháy, nổ - Gây bỏng lạnh, ngạt thở	An toàn [108]	Gây ô nhiễm môi trường, ngộ độc, mất an toàn thực phẩm [51], [7], [52]. Do đó yêu cầu nơi bảo quản phải cách xa nơi đông dân cư, có đầy đủ trang thiết bị bảo hộ an toàn lao động.
4	An toàn thực phẩm	An toàn	An toàn [66]	Nguy cơ mất an toàn thực phẩm, nếu bảo quản trong thời gian dài, khí PH_3 sinh ra rất độc có thể nhiễm độc vào hạt bảo quản. [35]
5	Kỹ	Hút chân không 2-	- Đặt chất	- Đặt viên hóa chất xông hơi

STT	Nội dung	Nạp khí Nitơ [106], [55], [56]	Chất làm nghèo oxi [80], [107], [58]	Phương pháp xông hơi hóa chất
	thuật bảo quản	3 lần. Bơm nạp khí 2-3 lần. Phức tạp, di chuyển khó. Phòng chống cháy nổ.	FOCOAR 1 lần - Không cháy nổ	2-3 tháng 1 lần. [53] - Không cháy nổ .
6	Thời gian hiệu quả	- Sau 2-3 lần hút chân không + bổ sung N ₂ trung bình 7-10 ngày.	- 1 lần đặt FOCOAR, sau 2 ngày, không cần biện pháp bổ sung.	Đạt hiệu quả cao nhất từ 7-10 ngày, phụ thuộc vào nhiệt độ môi trường. Không hiệu quả nếu nhiệt độ dưới 5°C. [53]
7	Công đoạn sau sau khi bảo quản	- Thu hồi, bảo quản và vận chuyển 3 bình thép và các phụ kiện (gần 300kg) - Ô tô tải.	Không cần bất cứ công đoạn nào.	- Bã thuốc sau khi kết thúc khử trùng được thu lại và chôn xuống đất. Riêng với ALP trong bã thuốc luôn còn 2% chưa phân hủy hết nên cần phải xử lý bã trước khi hủy. [53] - Bã thuốc được cho từ từ vào thùng có chứa nước xà phòng loãng và khuấy đều để thuốc phân hủy hoàn toàn. [53]
8	Chất thải	Không có chất thải độc hại	Không có chất thải độc hại	- Khí PH ₃ - Vỏ lọ đựng hóa chất
9	Thời gian bảo quản	>12 tháng	>12 tháng	<12 tháng

Công nghệ nạp khí N_2 để điều tiết khí quyển là công nghệ bảo quản hiện đại nhất hiện nay (thay thế công nghệ bảo quản sử dụng khí CO_2 để tiết khí quyển [109]). Công nghệ nạp N_2 có ưu điểm là chất lượng bảo quản hạt rất tốt, đảm bảo mùi vị, kéo dài thời gian bảo quản trên 12 tháng [110], [55]. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp bảo quản nạp khí N_2 là kỹ thuật bảo quản phức tạp, việc bơm và nạp khí nhiều lần phát sinh chi phí, rủi ro cháy nổ hay ngạt khí cao [111].

Bảo quản bằng phương pháp xông hơi hóa chất đang dùng phổ biến ở Sơn La, với quy mô bảo quản hàng trăm, hàng nghìn tấn, giá thành bảo quản rẻ tiền. Tuy nhiên, phương pháp này cho chất lượng bảo quản không cao, thời gian bảo quản ngắn nguy cơ nhiễm độc vào ngô, gây ô nhiễm môi trường, mất an toàn lao động. Có rất nhiều nhà khoa học đưa ra khuyến cáo về mức độ ô nhiễm môi trường hàm lượng độc tính trong nhiễm độc vào thực phẩm bảo quản [35]... Do đó, phương pháp này cần phải được thay thế bằng các phương pháp bảo quản thân thiện với môi trường hơn.

Trong khí đó, phương pháp sử dụng chất khử oxi có vật tự gọn nhẹ, không phải hút nạp khí như sử dụng khí CO_2 , N_2 ... chỉ cần đặt chất khử FOCOAR 1 lần trong suốt thời gian bảo quản, không đòi hỏi kỹ thuật cao, rất dễ chuyển giao cho người dân, hộ gia đình. Đặc biệt là phương pháp bảo quản này không độc hại và không gây ô nhiễm môi trường [66], [108]... Có thể nói phương pháp này đã giải quyết được nhược điểm về kỹ thuật bảo quản của phương pháp nạp nghèo oxi hiện nay.

Dựa trên những số liệu báo cáo “Đề tài nghiên cứu lựa chọn giải pháp kỹ thuật, công nghệ hiệu quả trong bảo quản dự trữ Quốc Gia” đã áp dụng cho bảo quản cho 100 tấn gạo cho thấy, phương pháp bảo quản sử dụng chất khử oxi FOCOAR có giá thành thấp hơn cả về hóa chất, chi phí vận chuyển, nhân công và có lợi thế hơn vì không phải đầu tư ban đầu lớn [112], [113], có qui mô bảo quản rộng. Đó là những cơ sở để có thể áp dụng vào thực tiễn, thay thế cạnh tranh với một số phương pháp bảo quản hiện nay.

KẾT LUẬN

1. Đã chế tạo được 5 vi môi trường bảo quản trong phòng thí nghiệm đảm bảo kín khí với 5 hàm lượng oxi ổn định, là <2%, 5,0%, 10,0%, 15,0%, 20,9%, và duy trì trong suốt thời gian bảo quản.

2. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến chất lượng bảo quản ngô hạt trong phòng thí nghiệm, kết quả là:

2.1. Xác định được: hàm lượng oxi phù hợp nhất để bảo quản là <2%, chất lượng bảo quản trong 12 tháng, về cảm quan luôn đạt tiêu chuẩn TCN 513-2002, về định lượng luôn đạt hiệu suất cao: đối với protein trên 98,29%, tinh bột trên 99,63%, trên lipit 97,59%.

2.2. Đã xác định được tương quan hàm số giữa suy giảm dinh dưỡng (protein, lipit và tinh bột) với thời gian bảo quản có dạng phương trình động học bậc 1, làm cơ sở khoa học để dự tính hiệu suất và thời gian bảo quản phù hợp.

3. So với phương pháp bảo quản bằng xông hơi sử dụng Quickphos 56% thông dụng nhất hiện nay, phương pháp bảo quản nghèo oxi sử dụng FOCOAR có chất lượng cảm quan và định lượng đều vượt trội trong khi thời gian bảo quản tăng gấp đôi đến 12 tháng; hơn nữa lại dễ triển khai, không độc hại đối với sức khỏe và môi trường.

4. Đã áp dụng kết quả thực nghiệm trên đây để bảo quản 5 tấn ngô thương phẩm ở hàm lượng oxi <2% trong 12 tháng đạt chất lượng cảm quan theo tiêu chuẩn, hiệu suất bảo quản đối với protein trên 98,08%, lipit 97,49%, tinh bột 99,62%; kết quả này tương đương với kết quả thực nghiệm trong phòng thí nghiệm.

5. Đã áp dụng kết quả thực nghiệm trên đây để bảo quản ngô giống ở hàm lượng oxi <2% trong 12 tháng đạt độ nảy mầm theo QCVN 01-47:2011/BNNT, hơn nữa cây non đều phát triển tốt.

KIẾN NGHỊ

Qua khảo sát thực tế áp dụng bảo quản ngô thương phẩm và ngô giống trên đây cho thấy, bảo quản bảo quản nghèo oxi đối với ngô thương phẩm và ngô giống đều cho hiệu quả cao, có ý nghĩa kinh tế, kỹ thuật và đặc biệt đảm bảo an toàn thực phẩm, không gây ô nhiễm môi trường. Do đó, phương pháp này hoàn toàn có thể thay thế phương pháp bảo quản thông dụng hiện nay; cần có những nghiên cứu triển khai bảo quản kho lớn đến hàng nghìn tấn.

TÍNH MỚI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Luận án đánh giá được ảnh hưởng của hàm lượng oxi đến chất lượng bảo quản ngô hạt về định tính theo tiêu chuẩn và đặc biệt là định lượng đối với 3 chất dinh dưỡng chính là protein, lipit và tinh bột.
2. Đã xác định được tương quan hàm số giữa suy giảm dinh dưỡng (protein, lipit và tinh bột) với thời gian bảo quản có dạng phương trình động học bậc 1, làm cơ sở khoa học để dự tính hiệu suất và thời gian bảo quản phù hợp.
3. Đã ứng dụng kết quả thực nghiệm trên đây, bảo quản, ở hàm lượng oxi <2% trong 12 tháng, để bảo quản ngô thương phẩm - kết quả đạt tiêu chuẩn TCN513-2002 về chất lượng với hiệu suất bảo quản cao trên 97%, và đối với bảo quản ngô giống - kết quả đạt quy chuẩn QCVN về độ nảy mầm và chất lượng cây non.
4. Đã xác định được sự vượt trội của phương pháp bảo quản nghèo oxi sử dụng chất khử oxi FOCOAR so với phương pháp bảo quản bằng xông hơi sử dụng Quickphos 56% thông dụng nhất hiện nay: chất lượng cảm quan và định lượng đều vượt trội trong khi thời gian bảo quản tăng gấp đôi đến 12 tháng; hơn nữa về kỹ thuật dễ triển khai, lại không độc hại đối với sức khỏe và môi trường.

DANH MỤC NHỮNG CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. Lê Quốc Khánh, Võ An Quân, Nguyễn Thị Hảo, Đỗ Trà Hương, Nguyễn Văn Dương, Lê Xuân Quế (2017), A study on the kinetics of oxi reduction in hermetic minienviuronment using reducing agent FOCOAR, *Tạp chí Khoa học công nghệ Việt Nam*, tập 55 số 5B 10/2017.
2. Lê Quốc Khánh, Nguyễn Thị Hảo, Nguyễn Văn Dương, Nguyễn Thị Thơ, Tạ Đức Thắng, Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế (2018), Nghiên cứu bảo quản nghèo oxi đối với ngô hạt trong vi môi trường kín khí sử dụng chất khử oxi focoar, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 23, số 4 (đặc biệt) 2018, Trang 27-33.
3. Khanh Le Quoc, Duong Nguyen Van, Chi Le Linh, Huong Do Tra and Que Le Xuan (2018), lipid degradation of corn preservated in oxi depleted minienviuronment, *International Journal of Development Research*, Vol. 08, Issue, 12, pp.24670-24673.
4. Khanh Le Quoc, Duong Nguyen Van, Chi Le Linh, Huong Do Tra and Que Le Xuan, (2018), Germination of corn seed persevered in oxi depleted minienviuronment, *International Journal of Development Research*, Vol. 08, Issue, 12, pp.24683-24687.
5. Lê Quốc Khánh, Nguyễn Văn Dương, Lê Linh Chi, Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế (2019), Nghiên cứu quá trình suy giảm dinh dưỡng của ngô hạt bảo quản trong vi môi trường có nồng độ oxi khác nhau. 1-suy giảm hàm lượng tinh bột, *Tạp chí phân tích, Hóa lý và Sinh học*. tập 24, số 2/2019, Trang 111-116.
6. Lê Quốc Khánh, Nguyễn Văn Dương, Lê Linh Chi, Đỗ Trà Hương, Lê Xuân Quế (2019), Nghiên cứu quá trình suy giảm dinh dưỡng của ngô hạt bảo quản trong vi môi trường có nồng độ oxi khác nhau. 1-suy giảm hàm lượng protein, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*. tập 24, số /2019, Trang 196-200.
7. Duong Nguyen Van, Khanh Le Quoc, Xuan Bui Thanh, Hung Chu Tam, Que Le Xuan (2019), Variation of Corn Weevil Sitophilus Zeamais Population in a

Hermetic Preservation Minienvironment Depleted of Oxi, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Volume 8 Issue 10 pp 145-149.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Narendra Tuteja, Sarvajeet Singh Gill, Renu (2008), Climate change and food security, *Improv. Crop Product. Sustain. Agric*, vol. 21, no. 2, pp. 176–181.
- [2] Kumar D., Kalita P. (2017), Reducing Postharvest Losses during Storage of Grain Crops to Strengthen Food Security in Developing Countries, *Foods*, vol. 6, no. 1, pp. 8–12, doi: 10.3390/foods6010008.
- [3] Nguyễn Văn Ván và cộng sự (2016), Ngân hàng kiến thức trồng ngô, *Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam*. [Online]. Available: <http://ngo.gap-vietnam.com/>.
- [4] Tổng cục thống kê (2018), Sản lượng ngô phân theo địa phương chia theo Tỉnh, thành phố và Năm, *Số 54 Nguyễn Chí Thanh, Đống Đa, Hà Nội*. .
- [5] Kiều Thiện (2015), ‘Khoảng trống’ của vựa ngô Sơn La, *dân việt*. [Online]. Available: <http://danviet.vn/nha-nong/khoang-trong-cua-vua-ngo-son-la-646258.html>.
- [6] Lê Bền (2011), Ngô Tây Bắc bị ngô ngoại hạ đo ván, *Cục Trồng trọt*. [Online]. Available: <http://nongnghiep.vn>.
- [7] Moghadamnia. A (2012), An update on toxicology of aluminum phosphide, *DARU J. Pharm. Sci.*, vol. 20, no. 1, pp. 20–25.
- [8] Omid M., Mostafa J., Mohammad A. (2012), A Systematic Review of Aluminium Phosphide Poisoning, *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, pp. 213–219.
- [9] Adler C., Corinth H.G., Reichmuth C. (2000), Alternatives to Pesticides in Stored-Product IPM Springer; New York, NK, USA, *Modif. Atmos.*, pp. 105–146.
- [10] Braga, L. R., Sarantópoulos C. I., Peres, L., (2010), Evaluation of absorption kinetics of oxygen scavenger sachets using response surface methodology, *Packag. Technol. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 351–361.
- [11] Tewari, G., Jayas, D. S., Jeremiah, L. E., Holley, R. A. (2002), International Journal of Food Science and Technology, *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 37,

- no. 2, pp. 209–217.
- [12] Polyakov VMiltz J (2016), Modeling of the Temperature Effect on Oxygen Absorption by Iron-Based Oxygen Scavengers, *J. Food Sci.*, vol. 81, no. 1, pp. 76–85.
 - [13] Hồ Quang Đức. Nguyễn Công Vinh vùng trồng ngô Tây Bắc. [Online]. Available: <http://ngo.gap-vietnam.com/vungtrongngotaybacbacbo.php>.
 - [14] Nguyễn Mạnh Khải (Chủ biên), Nguyễn Thị Bích Thủy, Đinh Sơn Quang (2004), *Giáo trình bảo quản nông sản*, NXB Đại học nông nghiệp - Hà Nội.
 - [15] Mai Lê (2009), *Công nghệ bảo quản lương thực*, NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội, pp. 67–71.
 - [16] Lê Doãn Diên (1993), *Hóa sinh thực vật*, NXB Nông nghiệp Hà Nội, pp. 45–48.
 - [17] Charles L., Wilson, Michael E., Wisniewski (1994), Biological control of postharvest diseases: theory and practice, in *CRC Press, Florida*, pp. 211–212.
 - [18] Vũ Đình Cự (chủ biên) và đồng tác giả (2003), *Cơ sở kỹ thuật nhiệt đới*, NXB Văn hóa Thông tin, Hà Nội, Tr. 134–135.
 - [19] Nguyễn Văn Tuế (2001), *Hóa Lý (tập 3)*. Nhà xuất bản giáo dục, Tr 55-56
 - [20] Hussain Sorour, et al (2004), The Effect of Storage Condition on the Respiration of Soybean, *J. Japanese Soc. Agric. Mach.*, vol. 66, no. 1, pp. 66–74, doi: 10.5772/27025.
 - [21] Nalladurai Kaliyan (2007), Application of Carbon Dioxide in the food and processing industry: Current and future status, in *Conference: 2007 Minneapolis, Minnesota*, pp. 23–24.
 - [22] Bến D.C., Liêm P.V, Đào N.T., Gummert M., Rickman J.F. (2009), Ảnh hưởng của lưu trữ kín trong túi siêu chất lượng hạt giống và chất lượng gạo xay của các giống khác nhau tại Bạc Liêu, Việt Nam, *Int. Gạo Res.* DOI: 10.3860 / irrn.v31i2.1138.
 - [23] Iconomou D., Athanasopoulos P., Arapoglou D., Varzakas T., Christopoulou N. (2006), Cereal Quality Characteristics as Affected by Controlled Atmospheric Storage Conditions, *Am. J. Food Technol.*, vol. 1, pp. 149–157.

- [24] Henderson S. M. (1952), Agricultural Process Engineering, *Agron. J.*, vol. 33, pp. 29–31.
- [25] Hutchinson D.H., Otten L. (1983), Equilibrium moisture content of white beans. *Cereal Chem*, *Cereal Chem*, vol. 61, pp. 155–158.
- [26] Chung D.S., Pfoest H.B. (1967), Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products, *ASAE*, vol. 10, pp. 549–551.
- [27] Pomeranz Y. (1974), Biochemical, Functional and Nutritive Changes During Storage. In: Storage of Cereal Grains and Their Products, Christensen, C.M. (Ed.), *Cereal Chem. St. Paul. Minn*, vol. 39, pp. 321–326.
- [28] Leann Barden (2013), Lipid Oxidation in Low-moisture Food: A Review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 56, no. 15, pp. 2467–2482.
- [29] Nguyễn Đức Lượng (2004), *Công nghệ enzyme*, nhà xuất bản ĐHQG, TP HCM, Tr. 9–10.
- [30] Trần Minh Tâm (2004), *Bảo quản và chế biến nông sản sau thu hoạch*, Nhà Xuất Bản Nông Nghiệp Hà Nội, Tr. 45–46.
- [31] Salunkhe D., Desai B. (1995), Postharvest biotechnology of cereals, *CRC Press. Boca Rat*, vol. 22, pp. 55–59.
- [32] Suleiman R.A., Kurt R.A. (2015), Current maize production, postharvest losses and the risk of mycotoxins contamination in Tanzania, *ASABE*, pp. 26–29.
- [33] Yakubu A., et al. (2010), Non-chemical on-farm hermetic maize storage in east Africa, *Proc. 10th Int. Work. Conf. Stored Prod. Prot*, pp. 338–345, doi: 10.5073/jka.2010.425.440.
- [34] et al Quezada M.Y. (2006), Hermetic storage system preventing the proliferation of *Prostephanus truncatus* horn and storage fungi in maize with different moisture contents, *Postharvest Biol*, vol. 39:, pp. 321–326.
- [35] Ng'ang'a j (2016), Effects of hermetic bag storage on insect pest damage , mould infection and aflatoxin contamination on maize grain in makueni county , kenya, *food Sci. Technol.*, pp. 65–67.

- [36] Banks H.J., Fields P. (1995), Physical Methods for Insect Control in Stored-grain Ecosystem, *Marcel Dekker*, no. 11, pp. 353–407.
- [37] Lê Quang Tuấn (2005), *Nghiên cứu ảnh hưởng của sự khống chế độ ẩm không khí đến quá trình ăn mòn kim loại trong bảo quản vũ khí trang bị kỹ thuật*. Luận án Tiến sĩ, Tr.33-36.
- [38] Bùi Minh Hồng, Nguyễn Thị Huyền (2016), Nghiên cứu một số đặc điểm sinh học, sinh thái của một loài đốm đen *Alphitobius diaperinus* (Phanzer, 1797) và tìm hiểu sự gia tăng quần thể nuôi bằng thức ăn nhân tạo trong phòng thí nghiệm, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN*, vol. Tập 32, no. Số 2, pp. 15–21.
- [39] CABI (2010), *Sitophilus zeamais* (maize weevil) datasheet. Crop Protection Compendium, 2010 Edition. CAB International Publishing. Wallingford, UK. www.cabi.org/cpc. Accessed on 28 Jan 2019.
- [40] Toru Baba (1987), Changes in Sugar and Starch Contents During Storage of New Type Sweet Potato (Low β -Amylase Activity in Roots), *Nippon shokuhin kogyo gakkaishi*, vol. 34, no. 4, pp. 249–253.
- [41] Zia-Ur-Rehman (2006), Storage effects on nutritional quality of commonly consumed cereals, *Food Chem.*, vol. 95, no. 1, pp. 53–57.
- [42] Wang T., Hammond E. (2010), Lipxygenase and lipid oxidation in foods, *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications: Understanding Mechanisms of Oxidation and Antioxidant Activity*, pp. 105–121.
- [43] Bartosz G., Ko_akowska A. (2010), Lipid Oxidation in Food Systems, pp. 163–184.
- [44] Mu H., Gao H., Chen H., et al (Jan. 2013), A nanosised oxygen scavenger: Preparation and antioxidant application to roasted sunflower seeds and walnuts, *Food Chem.*, vol. 136, no. 1, pp. 245–250, doi: 10.1016/j.foodchem.2012.07.121.
- [45] Takenaga F., Itoh S., Tsuyuki H., Nihon Univ. (1987), Prevention of lipid oxidation in roasted and ground soybean with oxygen absorber during storage, *Tokyo (Japan). Coll. Agric. Vet. Med.*, vol. 34, pp. 705–713.
- [46] Vercellotti J., St. Angelo A., Spanier A. (1992), *Lipid Oxidation in Foods - an*

Overview, vol. 500, no. January 2013. .

- [47] Roberto N. (1998), Temporary Grain Storage Considerations for Louisiana, *Kansas State University*, pp. 56–59.
- [48] Maier, D. and W. Wilcke (1998), Temporary Grain Storage Considerations, *Grain Quality Task Force publication GQ-38. Purdue University*, pp. 56–59.
- [49] David D. Jones (1995), Holding Wet Corn With AerationHolding Wet Corn With Aeration, *DigitalCommons@University of Nebraska - Lincoln*, p. 121.
- [50] Sam Cook and Dirk Maier (2017), Holding Wet Corn With AerationHolding Wet Corn With Aeration, *Kansas State University*.
- [51] Karimani A., et al (2018), Antidotes for aluminum phosphide poisoning – An update, *Toxicology Reports*, vol. 5. pp. 1053–1059, doi: 10.1016/j.toxrep.2018.10.009.
- [52] Moghadamnia A., et al (2012), An update on toxicology of aluminum phosphide, *DARU J. Phatmaceutical*, vol. 20, no. 1, pp. 20–25, doi: 10.1186/2008-2231-20-25.
- [53] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2010), Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về quy trình kỹ thuật xông hơi khử trùng 2010/BNNPTNT, QCVN 01-19.
- [54] USAID (2013), *Phosphine Fumigation of Stored Agricultural Commodity - Programmatic Environmental Assessment*. .
- [55] Bùi Thị Dung (2014), *Đánh giá phương pháp bảo quản thóc gạo tại cục dự trữ nhà nước khu vực Đông Bắc*, Trường Đại học nông nghiệp Hà Nội, Hà Nội.
- [56] Lê Xuân Quế; Bùi Tiến Trinh; Nguyễn Thị Huyền; Phùng Thị Hồng Vân; Phan Anh Tuấn; Đỗ Thị Bích Hằng; Phạm Văn Định (2011), Ứng dụng chất khử ôxi không khí tạo và duy trì vi môi trường bảo quản chống ôxi hóa, *Tạp chí Hoá học Ứng dụng*, vol. 6, no. 10, pp. 32–35.
- [57] Lê Xuân Quế, Bùi Tiến Trinh, Nguyễn Thị Huyền, Phùng Thị Hồng Vân, Phan Anh Tuấn, Đỗ Thị Bích Hằng, Phạm Văn Định (2011), Nghiên cứu về giảm oxy và SO₂, hấp thụ CO₂, sử dụng các hạt nano để tạo ra một môi

- trường bảo vệ chống oxy hoá, *Tạp chí Hoá học Ứng dụng*, vol. 6, no. 10, pp. 32–35.
- [58] Murphy D. (2017), Seed Treatments, *Encycl. Appl. Plant Sci.*, vol. 1, pp. 564–569.
- [59] Pereira LMA., and et al, Tratamento fungicida de sementes de milho e metodologias para a condução do teste de frio, *Ceres*, vol. 55, pp. 210–217.
- [60] Pedrini S. and et al (2017), Seed Coating: Science or Markenting Spin, *Trends Plant Sci.*, vol. 22, pp. 106–116.
- [61] Fernando Scarati Frandoloso and el al (2018), Chemical treatment and storage period influence on physiological characteristics of maize seeds, *Commun. Plant Sci.*, vol. 8, pp. 48–54.
- [62] Orouj Valizadegan, et al (2011), The impact of carbon dioxide in stored-product insect treatment with phosphine, *Fac. Agric. Urmia Univ. P. O. Box*, vol. 57, pp. 135–165.
- [63] Ivânia A., et al (1998), Effects of carbon dioxide and phosphine mixtures on resistant populations of stored-grain insects, vol. 34, pp. 27–32.
- [64] Orouj Valizadegan and et al Pourmirza (2012), The impact of carbon dioxide in stored-product insect treatment with phosphine, *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 23, pp. 6377–6382, doi: 10.5897/AJB10.1971.
- [65] Haojie L., Jian Y., Pengcheng F., Xiaoping Y. (2014), Application of nitrogen controlled atmosphere in grain storage in China, *Grain Storage Res. Institute, Sinograin 610091, China*, pp. 105–146.
- [66] Navarro S., et al (2012), Control of stored grain insects by using nitrogen in large concrete silos in cyprus, *Proc 9th. Int. Conf. Control. Atmos. Fumigation Stored Prod. Antalya, Turkey. 15 – 19 Oct. 2012*, no. October, pp. 478–487.
- [67] Mai Lê và cộng sự. (2009), Công nghệ bảo quản lương thực, *NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội*, pp. 101–102.
- [68] Aday M., Caner C. (2013), The shelf life extension of fresh strawberries using an oxygen absorber in the biobased package, *J. Stored Prod. Res.*, vol. 52,

no. 2, pp. 102–109.

- [69] Nakamura H.H. (1983), Technique for the preservation of food by employment of oxygen absorbers, *Ageless Div.*
- [70] Jen-Taut Y, et al (2008), Investigation of the oxygen depletion properties of novel oxygen-scavenging plastics, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, p. 3.
- [71] Berenzon S., Saguyf IS. (1998), Oxygen absorbers for extension of crackers shelf-life, *LWT Food Sci Technol*, vol. 31, no. 1, pp. 1–5.
- [72] Nielsen PV., Rios R. (2000), Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil., *Int J Food Microbiol*, vol. 60, no. 2, pp. 219–229.
- [73] Cruz RS., Soares NFF., Andrade NJ. (2006), Evaluation of oxygen absorber on antimicrobial preservation of lasagna-type fresh pasta under vacuum packed, *Ciênc Agrotec*, vol. 30, no. 6, pp. 1135–1138.
- [74] Tarr C. R., Clingeffer P. R . (2005), Use of an oxygen absorber for disinfestation of consumer packages of dried vine fruit and its effect on fruit colour, *J. Stored Prod. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 229–234.
- [75] Mehmet Seckin Aday, et al (2011), Effect of oxygen and carbon dioxide absorbers on strawberry quality, *Postharvest Biol. Technol.*, doi: 10.1016/j.postharvbio.2011.05.002.
- [76] Vildes Maria Scussel, Ana Cristina Tanello (2007), Effect of oxygen reducing atmospheres on the quality and safety of stored shelled Brazil nut packs, *Semant. Sch.*, vol. 3, pp. 214–121.
- [77] Simon Angelo Cichello (2015), Oxygen absorbers in food preservation: a review, *J. Food Sci. Technol.*, vol. 52, no. 4, pp. 1889–1895.
- [78] Mitsubishi (2009), oxygen absorbers – oxygen absorber, keep products fresh, *MGC*. [Online]. Available: <http://www.mgc-a.com/AGELESS/AboutUs.html>.
- [79] Brody AL, Strupinsky ER, Kline LR. (2001), Active packaging for food application, *New York CRC Press*, vol. 21, no. 6, pp. 143–148.

- [80] Lê Xuân Quế và cộng sự (2011), Quy trình công nghệ bảo quản gạo dự trữ quốc gia trong môi trường kín có sử dụng chất khử ôxy, *Tạp chí Hoá học Ứng dụng*, vol. 6, no. 10, pp. 32–35.
- [81] Chao Hui et al (2008), Large-scale Fe₃O₄ nanoparticles soluble in water synthesized by a facile method, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 11336–11339.
- [82] Lê Xuân Quế, Bùi Tiến Trinh, Nguyễn Thị Huyền, Phùng Thị Hồng Vân, Phan Anh Tuấn, Đỗ Thị Bích Hằng, Phạm Văn Định (2011), Ứng dụng chất khử ôxi không khí tạo và duy trì vi môi trường bảo quản chống oxi hóa, *Tạp chí Hoá học Ứng dụng*, vol. 6, no. 10, pp. 32–35.
- [83] Lê Xuân Quế, Phạm Thị Tuyền, Đỗ Ngọc Anh (2006), Khảo sát động học hấp thụ khử ôxy không khí của chất Focor9, *Tạp chí Hoá học*, vol. 44, no. 4, pp. 418–422.
- [84] Cao Văn Hùng (2016), Nghiên cứu độ thấm khí O₂ và CO₂ của một số màng plastic sử dụng trong công nghệ bao gói khí quyển điều biến (MAP) bảo quản rau quả, *Tạp chí Nông nghiệp và phát triển nông thôn*, vol. 21, pp. 59–66.
- [85] Ủy ban Khoa học Nhà nước ban hành (1991), *Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5451:1991 (ISO 950 – 1979) về ngũ cốc - Lấy mẫu (dạng hạt)*.
- [86] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ban hành (2002), *Tiêu chuẩn ngành 10 TCN 513-2002 - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.
- [87] Ủy ban Khoa học Nhà nước (1991), *Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5451:1991 về ngũ cốc - Lấy mẫu (dạng hạt)*.
- [88] Jememy M. Berg; John L. Tymoczko; Lubert Stayer (2004), *Biochemistry (Fifth edition)*, pp 47-48.
- [89] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ban hành (2003), *Tiêu chuẩn ngành 10 TCN 312:2003 về hạt giống ngô lai - Yêu cầu kỹ thuật*.
- [90] Nguyễn Văn Mùi. (2001), *Thực hành hoá sinh học*, Nxb đại học Quốc gia, Hà Nội.
- [91] Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia (2009), *TCVN 8133-2:2011 (ISO/TS 16634-2 : 2009) về sản phẩm thực phẩm - Xác định hàm lượng nitơ tổng số bằng cách đốt cháy theo nguyên tắc Dumas và tính hàm lượng protein thô - Phần*

2: Ngũ cốc, đậu đỗ và sản phẩm ngũ cốc nghiên.

- [92] Serrano J., Salud & Rincón, Francisco & Garcia-Olmo (2013), Cereal protein analysis via Dumas method: Standardization of a micro-method using the EuroVector Elemental Analyser, *J. Cereal Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 31–36.
- [93] Dr. Jürgen Müller (2017), Comparison and considerations for Nitrogen/Protein analysis of food and feed, *FOSS*, pp. 1–4.
- [94] Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6555:2011 (ISO 11085:2008), *Ngũ cốc, sản phẩm từ ngũ cốc và thức ăn chăn nuôi – Xác định hàm lượng chất béo thô và hàm lượng chất béo tổng số bằng phương pháp chiết Randall*.
- [95] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn (2002), *Tiêu chuẩn ngành 10 TCN 514:2002 Ngũ cốc - xác định hàm lượng đường tổng số và tinh bột bằng phương pháp lane-eynon*.
- [96] Ủy ban Khoa học và Kỹ thuật Nhà nước ban hành (1989), *Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 4846:1989 (ISO 6540-1980) về ngô - Phương pháp xác định hàm lượng ẩm (ngô bột, ngô hạt)*.
- [97] Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia (2015), *Tiêu chuẩn Quốc Gia TCVN 10788:2015 Malt – Xác định độ ẩm – Phương pháp khối lượng*, Tr. 1–9.
- [98] Nguyễn Văn Hòa (2005), *Giáo trình Đo lường điện và Cảm biến đo lường*, Nhà xuất bản Giáo dục, p. 312.
- [99] Bùi Tiến Trinh (2013), *Nghiên cứu bảo vệ bột sắt siêu mịn trong môi trường nghèo oxy*, Luận án tiến sỹ, VAST.
- [100] Philip A. Schweitzer PE (2006), *Corrosion Engineering Handbook - 3 Volume Set*, CRC Press, p. 13.
- [101] Đỗ Ngọc Anh, Lê Xuân Quế, Phạm Thị Tuyền (2006), Khảo sát động học hấp thụ khử oxy không khí của chất Focor9, *Tạp chí Hoá học*, vol. (4), T.44, Tr 418-422.
- [102] Tiêu chuẩn việt nam TCVN 8125 : 2009. Ngũ cốc và đậu đỗ - *Xác định hàm lượng nitơ và tính hàm lượng protein thô - Phương pháp Kjeldahl*.
- [103] Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6555:2011 (ISO 11085:2008) về Ngũ cốc, sản

phẩm từ ngũ cốc và thức ăn chăn nuôi – Xác định hàm lượng chất béo thô và hàm lượng chất béo tổng số bằng phương pháp chiết Randall.

- [104] Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn ban hành (2011), *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc Gia về chất lượng hạt giống ngô thụ phấn tự do QCVN 01-47 : 2011/BNNPTNT*.
- [105] Nielsen R. L. (2010), Requirements for Uniform Germination and Emergence of Corn, *Agron. New*, vol. 1, no. 3, pp. 212–217.
- [106] Parminder S. Chahal and Amit J. Jhala (2016), Factors affecting germination and emergence of glyphosate-resistant hybrid corn (*Zea mays* L.) and its progeny, *Can. J. Plant Sci*, vol. 96, pp. 613–620.
- [107] Phan Anh Tuấn. (2010), Nghiên cứu quá trình bảo quản gạo dự trữ sử dụng chất khử ôxy, *Luận văn thạc sỹ khoa học*, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HN.
- [108] Vụ Khoa học và Công nghệ bảo quản (2019), *Một số điểm mới của Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với gạo dự trữ quốc gia*.
- [109] Cục dự trữ Quốc Gia (2000), *Qui định về bảo quản gạo trong khí CO₂*.
- [110] Vũ quốc Trung (2001), *Báo cáo kết quả nghiên cứu gạo bảo quản gạo trong môi trường khí N₂*, báo cáo đề tài cấp nhà nước, Cục dự trữ Quốc Gia.
- [111] Cục dự trữ Quốc Gia (2001), *Qui định về bảo quản gạo trong khí N₂*.
- [112] Đỗ Ngọc Anh (2007), Nghiên cứu lựa chọn các giải pháp kỹ thuật, công nghệ theo chi phí/hiệu quả trong bảo quản lương thực dự trữ Quốc Gia. *Luận văn thạc sỹ*, Đại học nông nghiệp Hà Nội.
- [113] Vũ Quốc Trung (1978), *Sâu hại nông sản trong kho*, NXB. Nông nghiệp, Hà Nội, Tr 57-58.

PHỤ LỤC

I. Thực nghiệm xác định hàm lượng protein, lipit, tinh bột

I.1. Xác định hàm lượng protein (phương pháp DUMAS)

a. Thiết bị và dụng cụ, hóa chất cần thiết để cho phương pháp DUMAS

- Thuốc thử: Khí mang heli; Chất xúc tác platin đồng oxit; Bông bạc và bông đồng; Bông thạch anh hoặc bông thủy tinh hoặc sợi bông; Đồng (dây, các đoạn cắt, vụn hoặc bột); Điphotpho pentoxit (P_2O_5); Các hạt hình cầu corundum rỗng hoặc các viên nhôm oxit; Đồng oxit (CuO); Natri hydroxit ($NaOH$); axit glutamic ($C_5H_9NO_4$); etanol 90%.

- Thiết bị, dụng cụ

+ Cân phân tích ME213E (220g/0,1mg)

+ Máy nghiền phòng thí nghiệm, để nghiền mẫu ngô.

+ Sàng thử nghiệm, có cỡ lỗ 0,800 mm hoặc 1 mm làm bằng vật liệu không chứa sắt.

+ Chén nung (gốm).

+ Thiết bị Dumas, kèm một lò nung có thể duy trì được nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn $850^{\circ}C$, có detector dẫn nhiệt và có thiết bị thích hợp để tích phân tín hiệu.

b. Chuẩn bị mẫu thử

Mẫu phòng thử nghiệm: Mẫu nghiền nhỏ, trộn đều đảm bảo tính đồng nhất, đại diện cho sản phẩm như trong ISO 664 hoặc ISO 6498.

Nghiên mẫu phòng thử nghiệm để thu được độ lệch chuẩn tương đối (*RSD*) nhỏ hơn 2% trên tất các sản phẩm (trên 10 vận hành liên tiếp). Việc nghiền có thể làm thất thoát độ ẩm và do đó độ ẩm của mẫu nghiền cũng cần được tính toán khi báo cáo kết quả hàm lượng protein theo chất khô hoặc theo độ ẩm không đổi. Độ ẩm được xác định theo TCVN 4846:1989 (ISO 6540-1980).

c. Cách tiến hành

- Phần mẫu thử

Cân m_0 gam mẫu thử chính xác đến 0,0001g gói vào lá thiếc và cho vào chén nung.

Thực hiện 5 phép thử trắng môi trường không khí, mỗi lần sử dụng một lượng sacaroza tương đương thay cho mẫu, với mỗi bộ xác định nitơ để thay mẫu thử.

II

Mẫu trắng sacaroza cho biết một lượng nitơ do không khí đưa vào và bị giữ lại trong vật liệu hữu cơ đã nghiền bột. Sử dụng giá trị trung bình của các lần thử trắng môi trường không khí để hiệu chỉnh sai số trong phép tính xác định nitơ hoặc protein của từng mẫu thử.

- Nguyên lý hoạt động

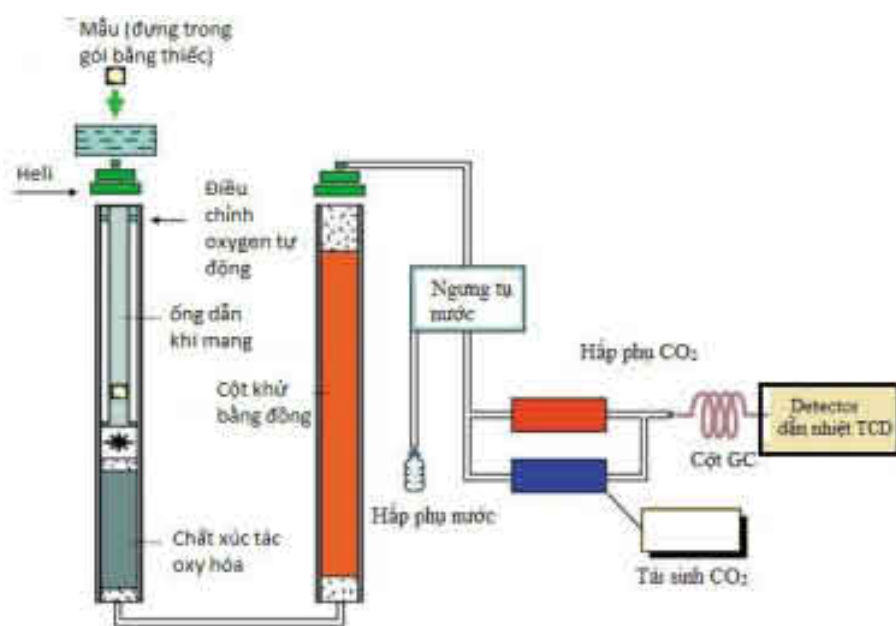
Đốt mẫu tại nhiệt độ cao nơi xảy ra sự đốt cháy mẫu khoảng 1000 °C với sự hiện diện của khí Oxi tinh khiết. Quá trình này tạo ra khí: H₂O, CO₂, N_xO_y...

Sơ đồ: Mẫu + O₂ → CO₂ + H₂O + O₂ + N_xO_y + Oxit khác

Hỗn hợp khí này được đi qua bể vật lý để loại bỏ H₂O và khí còn lại là N_xO_y được khử bởi buồng đốt chứa đồng tại nhiệt độ 650 °C. Các N_xO_y sẽ chuyển thành khí Nitơ. Khí N₂ cùng khí oxi dư thừa, khí CO₂ sẽ được đi qua các bộ hấp thụ nhằm loại bỏ CO₂ dư, nước.

Sơ đồ: CO₂ + H₂O + N_xO_y + O₂ + Cu → CO₂ + H₂O + N₂ → N₂

Khí N₂ sẽ được đo bằng cảm biến TCD – Đo độ dẫn điện.



- Phát hiện và tích phân

Để định lượng nitơ thì thiết bị sử dụng tế bào dẫn nhiệt nhạy, đã được tối ưu hóa về khí mang sử dụng và có thể có điều chỉnh điểm zero tự động giữa các lần đo các phần mẫu thử. Sau khi khuếch đại và chuyển đổi tín hiệu detector thì các dữ liệu này được xử lý bằng bộ vi xử lý ngoại biên.

III

- Tính và biểu thị kết quả

Hàm lượng nitơ: Các kết quả về hàm lượng nitơ tổng số, w_N , được biểu thị bằng phần trăm khối lượng và thông thường có sẵn từ dữ liệu in ra từ thiết bị.

Hàm lượng protein thô: m_P được biểu thị bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau: $m_P = m_N \times F$

Trong đó:

m_N là hàm lượng nitơ, tính bằng phần trăm khối lượng với độ ẩm tự nhiên của nó;

F là hệ số chuyển đổi (bằng 6,25 đối với ngô).

Bảng PL 1.2. Kết quả phân tích protein

VMT	KQPT	tháng 0	Tháng 3	tháng 6	tháng 9	tháng 12
W2	Lần 1	7,64	7,53	7,58	7,42	7,43
	Lần 2	7,62	7,59	7,48	7,55	7,5
	Lần 3	7,58	7,53	7,5	7,5	7,48
	Lần 4	7,56	7,59	7,48	7,52	7,45
	Lần 5	7,58	7,51	7,61	7,46	7,49
	TB	7,596	7,55	7,53	7,49	7,47
	SD	0,029	0,033	0,054	0,046	0,026
	RSD	0,004	0,004	0,007	0,006	0,003
W5	Lần 1	7,64	7,54	7,49	7,44	7,35
	Lần 2	7,62	7,51	7,49	7,36	7,41
	Lần 3	7,58	7,48	7,44	7,38	7,32
	Lần 4	7,56	7,54	7,37	7,46	7,33
	Lần 5	7,58	7,48	7,51	7,31	7,39
	TB	7,596	7,51	7,46	7,39	7,36
	SD	0,029	0,027	0,051	0,054	0,035
	RSD	0,004	0,004	0,007	0,007	0,005
W10	Lần 1	7,64	7,29	7,23	7,14	6,89
	Lần 2	7,62	7,27	7,22	7,12	6,87
	Lần 3	7,58	7,39	7,13	6,99	6,76
	Lần 4	7,56	7,34	7,21	6,97	6,75
	Lần 5	7,58	7,31	7,16	6,98	6,78
	TB	7,596	7,32	7,19	7,04	6,81
	SD	0,029	0,042	0,038	0,074	0,058
	RSD	0,004	0,006	0,005	0,011	0,009
W15	Lần 1	7,64	7,06	6,64	6,58	6,31
	Lần 2	7,62	7,11	6,76	6,56	6,27

VMT	KQPT	tháng 0	Tháng 3	tháng 6	tháng 9	tháng 12
	Lần 3	7,58	6,88	6,72	6,47	6,22
	Lần 4	7,56	6,86	6,69	6,57	6,26
	Lần 5	7,58	6,89	6,69	6,52	6,19
	TB	7,596	6,96	6,7	6,54	6,25
	SD	0,029	0,104	0,039	0,040	0,041
	RSD	0,004	0,015	0,006	0,006	0,007
W21	Lần 1	7,64	6,67	5,79	4,56	3,28
	Lần 2	7,62	6,79	5,76	4,54	3,35
	Lần 3	7,58	6,79	5,78	4,68	3,37
	Lần 4	7,56	6,76	5,79	4,59	3,44
	Lần 5	7,58	6,69	5,68	4,58	3,21
	TB	7,596	6,74	5,76	4,59	3,33
	SD	0,029	0,051	0,041	0,048	0,079
	RSD	0,004	0,008	0,007	0,010	0,024
XH	Lần 1	7,64	7,46	7,4	7,22	7,05
	Lần 2	7,62	7,42	7,41	7,26	7,02
	Lần 3	7,58	7,42	7,44	7,25	7,02
	Lần 4	7,56	7,45	7,37	7,26	7,13
	Lần 5	7,58	7,46	7,43	7,21	7,19
	TB	7,6	7,44	7,41	7,24	7,08
	SD	0,03	0,02	0,03	0,02	0,08
	RSD	0,004	0,004	0,007	0,007	0,005

I.2. Xác định lượng lipit (chất béo tổng số) bằng phương pháp chiết Randall

a. Thuốc thử

- Nước, phù hợp với các yêu cầu loại 3 nêu trong TCVN 4851 (ISO 3696).
- Dầu nhẹ (ete dầu mỏ)
- Viên bi thủy tinh, đường kính từ 5mm đến 6mm hoặc các miếng cacbua silicon.
- Axit clohidric, $C_{(HCl)} = 3 \text{ mol/l}$.
- Chất trợ lọc (bột đá dolomit, được đun sôi 30 phút trong axit clohydric, $C_{(HCl)} = 6 \text{ mol/l}$, được rửa bằng nước cho đến khi hết axit, sau đó sấy khô ở 130°C).
- Axeton.
- Bông sợi, đã loại chất béo.

b. Thiết bị và dụng cụ

- Hệ thống chiết bằng dung môi, gồm bộ chiết Randall 2 giai đoạn, cho phép thu hồi dung môi, gắn kín bằng fluoroelastomer hoặc polytetrafluoroetylen thích hợp với ete dầu mỏ.
- Thiết bị thủy phân, bộ phận đa vị trí có thể đun sôi với axit, thích hợp với hệ thống chiết bằng dung môi, được dùng để thủy phân.
- Tủ sấy, có thể duy trì ở nhiệt độ $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
- Lò vi sóng, có chế độ rã đông.
- Bình hút ẩm, chứa chất hút ẩm hiệu quả.
- Ống chiết, bằng xenlulozơ, không chứa các sản phẩm có thể chiết bằng ete dầu mỏ, và có đế để giữ các ống.
- Cốc chiết thủy tinh.
- Ống thủy tinh, dùng để thủy phân.
- Cân phân tích, có thể đọc chính xác đến 0,1 mg.
- Máy nghiền hoặc máy xay, có gắn sàng cỡ lỗ 1 mm.

c. Lấy mẫu

Mẫu gửi đến phòng thử nghiệm bảo quản trong túi zip kín khí, duy trì hàm lượng oxi như trong vi môi trường. Phương pháp lấy mẫu đưa ra trong ISO 6644 và TCVN 9027 (ISO 24333).

d. Cách tiến hành

- Chuẩn bị mẫu thử

- + Dùng máy nghiền nghiền mẫu đến cỡ hạt $< 1 \text{ mm}$.
- + Cân 5g mẫu đã nghiền, m_0 , cân chính xác đến 1 mg.

- Thủy phân

Cân phần mẫu thử m_0 cho vào ống đối với thiết bị thủy phân. Thêm chất trợ lọc, nếu cần và 130ml HCl vào từng phần mẫu thử và đun đến sôi. Để chất lỏng sôi trong 1 giờ. Lọc và rửa cặn bằng nước ấm (60°C) cho đến khi hết axit. Dùng bông sợi đã tẩm axeton để lau sạch tất cả bề mặt, nơi chất béo có thể dính. Cho bông sợi đã dùng để lau vào phần cặn trong ống chiết và sấy đến khối lượng không đổi (để trong lò vi sóng ở chế độ rã đông trong 1 giờ). Cần đảm bảo rằng tất cả axeton đã bay hơi hết trước khi sấy.

Cẩn thận lấy giấy lọc có chứa cặn ra khỏi ống chiết và đặt vào ống chiết và sấy cặn đến khối lượng không đổi (đặt trong lò vi sóng ở chế độ rã đông trong 1 giờ). Lấy ống ra khỏi lò vi sóng và đẩy bằng nút bông sợi.

e. Chiết

Thêm từ 5 đến 10 viên bi thủy tinh và sấy khô cốc chiết trong tủ sấy 30 phút hoặc cho đến khi có khối lượng không đổi ở nhiệt độ $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. Chuyển sang bình hút ẩm và làm nguội đến nhiệt độ phòng. Cân cốc chiết và ghi lại khối lượng, m_1 , chính xác đến 0,1 mg.

Cài đặt nhiệt độ để đạt được tốc độ dòng lưu 10 ml/min. Làm nóng sơ bộ bộ chiết và bật nước mát cho bộ sinh hàn. Với nước xấp xỉ 15°C , thì cần điều chỉnh tốc độ dòng đến 2 l/min để tránh dung môi bay hơi ra khỏi bộ ngưng.

Lắp ống chứa phần mẫu thử hoặc phần mẫu thử từ phép thủy phân vào cột chiết. Đặt cốc dưới cột chiết và đúng vị trí. Cần đảm bảo rằng cốc khớp với ống tương ứng.

Thêm một lượng dầu nhẹ vào mỗi cốc chiết đủ để phủ phần mẫu thử khi các ống được đặt ở vị trí để đun sôi.

Duy trì dầu nhẹ ở điểm sôi trong 20 min, tráng trong 40 min và thu hồi dung môi trong 10 min.

Lấy cốc chiết ra khỏi bộ chiết và đặt chúng trong tủ hút đang hoạt động. Để cốc trong tủ hút cho đến khi tất cả dung môi bay hết.

Sấy cốc 2 giờ ở nhiệt độ $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ trong tủ sấy, đủ để loại hết nước. Nếu sấy lâu quá có thể làm oxy hóa chất béo và cho kết quả cao. Làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, cân và ghi lại khối lượng, m_2 , chính xác đến 0,1 mg.

f. Tính và biểu thị kết quả

$$m_L = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_0} \right) \cdot 100$$

Trong đó:

m_0 , là khối lượng của phần mẫu thử (g);

m_1 là khối lượng của cốc chiết cùng với các viên bi thủy tinh (g);

m_2 là khối lượng của cốc chiết cùng với các viên bi thủy tinh và phần cặn chiết được bằng dầu nhẹ đã sấy khô thu được (g).

Biểu thị kết quả chính xác đến 0,1 %.

Tính toán và xử lý kết quả

VMT	KQPT	Tháng 0	Tháng 3	Tháng 6	Tháng 9	Tháng 12
W2	Lần 1	3,74	3,74	3,7	3,7	3,67
	Lần 2	3,77	3,77	3,75	3,72	3,63
	Lần 3	3,75	3,66	3,65	3,64	3,64
	Lần 4	3,69	3,69	3,67	3,64	3,61
	Lần 5	3,73	3,73	3,72	3,63	3,68
	TB	3,74	3,72	3,70	3,67	3,65
	SD	0,03	0,04	0,04	0,04	0,03
	Sr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	r	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
W5	Lần 1	3,74	3,7	3,69	3,67	3,65
	Lần 2	3,77	3,71	3,67	3,58	3,68
	Lần 3	3,75	3,67	3,62	3,61	3,61
	Lần 4	3,69	3,64	3,67	3,69	3,57
	Lần 5	3,73	3,73	3,67	3,58	3,57
	TB	3,74	3,69	3,66	3,63	3,62
	SD	0,03	0,03	0,02	0,05	0,04
	Sr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	r	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28
W15	Lần 1	3,74	3,62	3,61	3,41	3,35
	Lần 2	3,77	3,68	3,59	3,45	3,4
	Lần 3	3,75	3,62	3,56	3,56	3,53
	Lần 4	3,69	3,58	3,51	3,56	3,41
	Lần 5	3,73	3,59	3,55	3,44	3,38
	TB	3,74	3,62	3,56	3,48	3,41
	SD	0,03	0,03	0,03	0,06	0,06
	Sr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
	r	0,29	0,29	0,28	0,28	0,27
W15	Lần 1	3,74	3,52	3,32	3,11	2,92
	Lần 2	3,77	3,62	3,32	3,14	2,74
	Lần 3	3,75	3,48	3,28	3,06	2,93
	Lần 4	3,69	3,61	3,41	3,01	2,87
	Lần 5	3,73	3,58	3,37	3,23	2,79
	TB	3,74	3,56	3,34	3,11	2,85

VIII

VMT	KQPT	Tháng 0	Tháng 3	Tháng 6	Tháng 9	Tháng 12
	SD	0,03	0,05	0,05	0,07	0,07
	Sr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09
	r	0,29	0,28	0,27	0,27	0,26
W21	Lần 1	3,74	3,32	2,82	2,42	1,92
	Lần 2	3,77	3,32	2,94	2,41	2,04
	Lần 3	3,75	3,28	2,88	2,45	1,93
	Lần 4	3,69	3,38	2,97	2,47	1,95
	Lần 5	3,73	3,28	2,81	2,49	2,07
	TB	3,74	3,32	2,88	2,45	1,98
	SD	0,03	0,04	0,06	0,03	0,06
	Sr	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09
	r	0,29	0,28	0,28	0,27	0,26
XH	Lần 1	3.74	3.7	3.69	3.58	3.5
	Lần 2	3.76	3.76	3.65	3.55	3.42
	Lần 3	3.74	3.67	3.6	3.5	3.43
	Lần 4	3.71	3.66	3.67	3.62	3.4
	Lần 5	3.73	3.75	3.61	3.51	3.41
	TB	3.74	3.71	3.64	3.55	3.43
	SD	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04
	Sr	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	r	0.29	0.29	0.29	0.29	0.28

I.3. Xác định hàm lượng tinh bột bằng phương pháp Lane-Eynon

a. Dụng cụ và thiết bị

Máy nghiền phòng thí nghiệm; Rây có đường kính lỗ sàng 0,5 mm; Nồi cách thủy có bộ điều chỉnh nhiệt độ tự động; Nhiệt kế; Bếp điện; Máy lắc; Cân phân tích có độ chính xác đến 0,0001g; Bình định mức dung tích 100, 250 và 500 ml; Buret đầu cong dung tích 50 ml; Pipet 5, 10, 25 và 50 ml; Bình tam giác dung tích 150, 250 ml; Cốc thủy tinh; Phễu lọc đường kính 7 cm; Giấy lọc định lượng.

b. Thuốc thử

- Hỗn hợp thuốc thử pheling: Trộn hai thể tích tương đương của dung dịch pheling A và pheling B ngay trước khi sử dụng.

+ Dung dịch đồng sunfat (pheling A): Hoà tan 34,639 gam $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất và định mức đến 500 ml. Nếu thấy dung dịch đục thì có thể lọc qua giấy lọc.

IX

+ Dung dịch kali-natri tacrat (pheling B): Hoà tan 173 gam $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (muối Secnhet) và 50 gam NaOH trong nước cất và định mức đến 500 ml. Để yên 2 ngày và lọc qua giấy lọc.

-. Dung dịch chỉ thị:

+ Dung dịch xanh metylen 1%: Hoà tan 1 gam xanh metylen bằng nước cất và định mức đến 100 ml.

+ Dung dịch phenolphthalein 1%: Hoà tan 1 gam phenolphthalein trong 70 ml ethanol 98%, sau đó định mức đến 100 ml bằng nước cất.

- Dung dịch chì axetat 45%: Hoà tan 225 gam $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất nóng, để nguội và định mức đến 500 ml.

- Dung dịch kali oxalat 22%: Hòa tan 110 gam $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong nước cất và định mức đến 500 ml.

- Axit clohidric đặc ($d = 1,19 \text{ g/ml}$).

- Dung dịch axit clohydric 5% và 10%.

- Natri hydroxit : Dung dịch 20% và dung dịch 1N.

- Dung dịch đường chuẩn.

+ Chuẩn bị dung dịch đường chuẩn 1%: Cân chính xác 9,5 gam đường Saccarozơ tinh khiết cho vào bình định mức dung tích 1 lít (1000 ml), thêm vào khoảng 100 ml nước cất và 5 ml axit clohydric đậm đặc. Để yên dung dịch 3 ngày ở nhiệt độ $20\text{-}25^\circ\text{C}$ hoặc 7 ngày ở nhiệt độ $12\text{-}15^\circ\text{C}$. Sau đó thêm nước cất đến vạch định mức. Dung dịch đã axit hoá này có thể sử dụng trong vài tháng.

+ Trung hoà và pha loãng dung dịch đường chuẩn tới nồng độ thích hợp trước khi dùng được tiến hành như sau: Dùng pipet hút 50 ml dung dịch đường chuẩn 1% cho vào bình định mức dung tích 200 ml, thêm tiếp khoảng 100 ml nước cất. Dùng phenolphthalein làm chất chỉ thị, trung hoà dung dịch đường chuẩn bằng dung dịch NaOH 1N đến khi xuất hiện màu hồng. Sau đó, thêm từng giọt dung dịch HCl 1N đến khi mất màu hồng. Thêm nước cất đến vạch mức và trộn đều. 1ml dung dịch đường chuẩn này ứng với 2,5 mg đường khử.

c. Chuẩn hoá, xác định hệ số pheling

Lấy 2 bình tam giác dung tích 150 ml, dùng pipet cho vào mỗi bình 10 ml hỗn hợp pheling đã chuẩn bị ở trên, thêm tiếp 10-20 ml nước cất, lắc đều.

- Định phân sơ bộ: Thêm vào bình thứ nhất 2-3 giọt chỉ thị xanh metylen, lắc đều và đặt lên bếp điện có lưới amiăng, điều chỉnh nhiệt độ sao cho sau 1-2 phút thì

dung dịch sôi. Tiếp tục đun và từ buret nhanh chóng (khoảng 2-3 phút) nhỏ dung dịch đường chuẩn vào bình cho tới khi mất màu xanh của chỉ thị.

- Định phân chính: Dựa vào số ml dịch đường tiêu hao đã biết trong quá trình định phân sơ bộ ta tiến hành định phân chính như sau: Từ buret chứa dung dịch đường chuẩn nhỏ xuống bình thứ hai gần hết lượng đường chuẩn cần tiêu tốn được biết ở thí nghiệm sơ bộ, chỉ bớt lại 0,5-1 ml. Đun sôi nhẹ trong 2 phút, vẫn để mẫu sôi, thêm tiếp 2-3 giọt chỉ thị xanh metylen. Tiếp tục nhỏ từ từ dung dịch đường chuẩn vào hỗn hợp đang sôi cho đến khi mất màu xanh của chỉ thị và dung dịch chỉ còn màu đỏ của Cu_2O có từ trước khi thêm chỉ thị. Ghi thể tích của dung dịch đường chuẩn đã tiêu tốn trong quá trình định phân. Ta có hệ số F của dung dịch pheling như sau:

$$F = a \times 2,5$$

Trong đó: a là số ml của dung dịch đường chuẩn đã tiêu tốn khi chuẩn độ 10ml hỗn hợp dung dịch pheling.

d. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

- Tiến hành lấy mẫu theo TCVN 5451-91 (ISO 950-1979).
- Từ mẫu thử được lấy ở trên, tiến hành nghiền khoảng 100 gam mẫu đến kích thước lọt hoàn toàn qua mắt sàng 0,5 mm.

e. Xác định tinh bột

- Thuỷ phân tinh bột

Cân m_0 g (chính xác đến 0,1mg) mẫu thử đã được chuẩn bị. Tiến hành chiết rút lượng đường tan bằng nước cất nóng. Khẽ chọc thủng giấy lọc và chuyển hoàn toàn phần không tan trên phễu vào bình tam giác hay bình cầu dung tích 150 ml bằng 50 ml dung dịch HCl 5%. Đậy kín bình bằng nút cao su có lắp ống sinh hàn hồi lưu và đun cách thuỷ hỗn hợp trong 3- 4 giờ. Thử sự thuỷ phân hoàn toàn bằng dung dịch iot. Làm nguội, trung hoà hỗn hợp bằng dung dịch NaOH 20% với chỉ thị phenolphtalein, sau đó chuyển hoàn toàn hỗn hợp vào bình định mức 250 ml, kết tủa tạp chất bằng dung dịch chì axetat 45% và loại bỏ ion Pb^{2+} dư bằng dung dịch kali oxalat 22%. Định mức đến 250 ml bằng nước cất. Lắc đều và lọc qua giấy lọc định lượng. Dịch lọc thu được là dung dịch đường khử sau khi thuỷ phân tinh bột.

- Tiến hành chuẩn độ

XI

Khi chưa biết nồng độ đường khử trong dung dịch thủy phân tinh bột, trước tiên cần chuẩn độ sơ bộ để biết được sự pha loãng thích hợp. Việc chuẩn độ tiếp theo được tiến hành theo phương pháp chuẩn.

+ Định phân sơ bộ

Hút chính xác 10ml hỗn hợp pheling cho vào bình tam giác dung tích 150 ml. Nhỏ từ buret 15 ml dung dịch đường khử của mẫu thử, lắc đều và đun đến sôi trên bếp điện có lưới amiăng. Để sôi nhẹ 15 giây. Nếu hỗn hợp mất màu xanh chứng tỏ lượng đường dư, cần pha loãng dung dịch đường khử đến nồng độ thích hợp. Nếu vẫn còn màu xanh, cho thấy thuốc thử pheling chưa bị khử hoàn toàn, cần tiếp tục nhỏ dung dịch đường khử của mẫu thử vào hỗn hợp đang sôi cho đến khi còn màu xanh nhạt. Thêm 3 - 4 giọt dung dịch xanh metylen và tiếp tục chuẩn độ cho đến khi mất màu xanh của chất chỉ thị. Ghi thể tích dung dịch đường khử đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ. Tổng thời gian định phân tốt nhất là không quá 3 phút.

+ Định phân chính

Dùng pipet hút chính xác 10 ml hỗn hợp pheling cho vào bình tam giác dung tích 150 ml, thêm tiếp 20 ml nước cất, lắc đều. Từ buret nhỏ xuống bình tam giác gần hết lượng đường khử cần thiết đã biết khi định phân sơ bộ, chỉ bớt lại 0,5-1ml. Đun nóng đến sôi nhẹ trên bếp điện có lưới amiăng. Để sôi 15 giây và nhanh chóng thêm tiếp dung dịch cho đến khi chỉ còn màu xanh rất nhạt. Sau đó thêm 2-3 giọt xanh metylen và hoàn thành việc chuẩn độ bằng cách nhỏ tiếp dung dịch đường khử cho đến mất màu xanh của chỉ thị. Ghi tổng thể tích dung dịch đường khử của mẫu thử đã tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ. Tổng thời gian chuẩn độ tốt nhất là không quá 3 phút.

- Tính kết quả

Hàm lượng tinh bột tính bằng % khối lượng (X_2) được tính theo công thức:

$$X_2 = \frac{0,9 \times F \times V \times 100}{T \times m \times 1000}$$

Trong đó:

F là hệ số pheling

V là tổng thể tích dung dịch sau thủy phân, tính bằng ml

T là tổng thể tích dung dịch đường khử của mẫu thử đã dùng để chuẩn độ 10 ml hỗn hợp pheling, tính bằng ml

XII

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng g

0,9 là hệ số chuyển đổi đường glucoza về tinh bột

XIII

g. Kết quả phân tích tinh bột và xử lý số liệu**Bảng PL.1.3.** Tổng thể tích dung dịch đường khử của mẫu thử đã dùng để chuẩn độ 10 ml hỗn hợp pheling (V_T , ml)

	Giá trị	0 tháng	3 tháng	6 tháng	9 tháng	12 tháng
W2	Lần 1	8,50	8,50	8,52	8,60	8,50
	Lần 2	8,50	8,50	8,52	8,48	8,60
	Lần 3	8,50	8,50	8,51	8,45	8,51
	Lần 4	8,60	8,51	8,53	8,60	8,55
	Lần 5	8,40	8,51	8,51	8,50	8,50
	TB	8,50	8,50	8,52	8,53	8,53
W5	Lần 1	8,50	8,52	8,53	8,54	8,68
	Lần 2	8,50	8,52	8,53	8,55	8,60
	Lần 3	8,50	8,51	8,54	8,53	8,50
	Lần 4	8,60	8,53	8,55	8,56	8,60
	Lần 5	8,40	8,51	8,52	8,54	8,40
	TB	8,50	8,52	8,53	8,54	8,56
W10	Lần 1	8,50	8,70	8,90	9,10	9,10
	Lần 2	8,50	8,61	8,85	9,10	9,10
	Lần 3	8,50	8,70	8,91	9,00	9,10
	Lần 4	8,60	8,70	8,90	9,05	9,00
	Lần 5	8,40	8,70	8,90	9,10	9,06
	TB	8,50	8,68	8,89	9,07	9,07
W15	Lần 1	8,50	8,90	9,50	10,30	11,10
	Lần 2	8,50	8,95	9,50	10,30	11,10
	Lần 3	8,50	9,00	9,50	10,30	11,00
	Lần 4	8,60	9,00	9,61	10,30	10,85
	Lần 5	8,40	8,95	9,53	10,25	10,90
	TB	8,50	8,96	9,53	10,29	10,99
W21	Lần 1	8,50	9,50	11,00	14,00	20,40
	Lần 2	8,50	9,50	11,00	14,05	20,30
	Lần 3	8,50	9,35	11,10	14,15	20,30
	Lần 4	8,60	9,50	10,90	13,90	20,40

XIV

	Lần 5	8,40	9,50	11,05	14,10	20,40
	TB	8,50	9,47	11,01	14,04	20,36
XH	Lần 1	8,50	8,53	8,54	8,58	8,60
	Lần 2	8,50	8,53	8,54	8,59	8,60
	Lần 3	8,50	8,52	8,54	8,56	8,59
	Lần 4	8,60	8,53	8,55	8,58	8,60
	Lần 5	8,40	8,51	8,52	8,58	8,60
	TB	8,50	8,52	8,54	8,58	8,60

Xác định hệ số phelinh (F): với a = 20,40 ml

$$F = a \times 2,5 = 51$$

Xác định khối lượng tinh bột:

$$X_2 = \frac{0,9 \times F \times V \times 100}{V_T \times b \times 1000} \quad (*)$$

Thay V = 250 ml; m = 2 g; F = 51 và V_T bảng P1.1 vào biểu thức (*) ta thu được khối lượng tinh bột bảng PL 1.2.

Bảng PL 1.4. Tính toán khối lượng tinh bột bảo quản trong 12 tháng bảo quản, g/100g

VMT	KQPT	Tháng 0	Tháng 3	Tháng 6	Tháng 9	Tháng 12
W2	Lần 1	67,50	67,50	67,34	66,72	67,50
	Lần 2	67,50	67,50	67,34	67,66	66,72
	Lần 3	67,50	67,50	67,42	67,90	67,42
	Lần 4	66,72	67,42	67,26	66,72	67,11
	Lần 5	68,30	67,42	67,42	67,50	67,50
	TB	67,50	67,47	67,36	67,29	67,25
	SD	0,50	0,04	0,06	0,49	0,30
	RSD	0,007	0,001	0,001	0,007	0,005
W5	Lần 1	67,50	67,34	67,26	67,18	66,10
	Lần 2	67,50	67,34	67,26	67,11	66,72
	Lần 3	67,50	67,42	67,18	67,26	67,50
	Lần 4	66,72	67,26	67,11	67,03	66,72
	Lần 5	68,30	67,42	67,34	67,18	68,30
	TB	67,50	67,36	67,23	67,15	67,06
	SD	0,50	0,06	0,08	0,08	0,76

	RSD	0,01	0,001	0,001	0,001	0,011
W10	Lần 1	67,50	65,95	64,47	63,05	63,05
	Lần 2	67,50	66,64	64,83	63,05	63,05
	Lần 3	67,50	65,95	64,39	63,75	63,05
	Lần 4	66,72	65,95	64,47	63,40	63,75
	Lần 5	68,30	65,95	64,47	63,05	63,33
	TB	67,50	66,09	64,52	63,26	63,24
	SD	0,50	0,28	0,16	0,28	0,27
	RSD	0,007	0,004	0,002	0,004	0,004
W15	Lần 1	67,50	64,47	60,39	55,70	51,69
	Lần 2	67,50	64,11	60,39	55,70	51,69
	Lần 3	67,50	63,75	60,39	55,70	52,16
	Lần 4	66,72	63,75	59,70	55,70	52,88
	Lần 5	68,30	64,11	60,20	55,98	52,64
	TB	67,50	64,03	60,22	55,76	52,21
	SD	0,50	0,27	0,27	0,11	0,49
	RSD	0,007	0,004	0,004	0,002	0,009
W21	Lần 1	67,50	60,39	52,16	40,98	28,13
	Lần 2	67,50	60,39	52,16	40,84	28,26
	Lần 3	67,50	61,36	51,69	40,55	28,26
	Lần 4	66,72	60,39	52,64	41,28	28,13
	Lần 5	68,30	60,39	51,92	40,69	28,13
	TB	67,50	60,59	52,11	40,87	28,18
	SD	0,502	0,388	0,315	0,251	0,068
	RSD	0,007	0,006	0,006	0,006	0,002
XH	Lần 1	67.50	67.30	67.17	66.84	66.70
	Lần 2	67.50	67.30	67.15	66.83	66.72
	Lần 3	67.50	67.32	67.18	67.01	66.79
	Lần 4	66.72	67.24	67.11	66.86	66.69
	Lần 5	68.30	67.40	67.34	66.85	66.73
	TB	67.50	67.31	67.19	66.88	66.73
	SD	0.50	0.05	0.08	0.07	0.04
	RSD	0,007	0,006	0,006	0,006	0,002

II. Một số hình ảnh trong quá trình thực hiện thí nghiệm



Khảo sát kho bảo quản Tạ Bú - Mường La



Ngô đổ đống trước khi tẽ



Nấm mốc xuất hiện khi bảo quản Phương



Pháp bảo quản truyền thống ở địa phương



Phương pháp xông hơi khử trùng tại các kho thu mua nông sản



Thiết kế vi môi trường Thí nghiệm trong phòng thí nghiệm

XVII



Tủ sấy điều chỉnh độ ẩm hạt ngô



Vi môi trường bảo quản trong phòng thí nghiệm



Các vi môi trường bảo quản



Đánh giá cảm quan chất lượng bảo quản



Ứng dụng trong điều kiện thực tế



Phơi ngô, điều chỉnh độ ẩm

XVIII



Đo độ ẩm hạt ngô



Đóng bao



Kiểm tra hàm lượng oxy



Xếp bao



Đánh giá dung trọng hạt



Hiệu chỉnh đầu đo oxy