

P-ISSN 1859-4794 * E-ISSN 2615-9929

TẬP 65, SỐ 3, THÁNG 3 NĂM 2023
VOLUME 65, NUMBER 3, MARCH 2023

TẠP CHÍ & KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch

Châu Văn Minh - Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Thành viên

Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng, Việt Nam

Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp miền Nam, Việt Nam

Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam, Việt Nam

Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Việt Nam

Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trương Nam Hải - Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Việt Nam

Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải, Việt Nam

Phạm Gia Khánh - Hội Ghép tạng Việt Nam, Việt Nam

Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Công nghệ TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Bành Tiến Long - Đại học Bách khoa Hà Nội, Việt Nam

Lê Quan Nghiêm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Trần Hữu Phúc - Hội đồng Giáo sư Nhà nước, Việt Nam

Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Tổng biên tập

Nguyễn Thị Hương Giang - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ban biên tập

Phạm Thị Minh Nguyệt - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Phí Công Thường - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Vũ Văn Hưng - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Ninh Văn Diện - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Lê Thị Bắc - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Tăng Xuân Bình - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Đoàn Đức Khải - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

Trương Thị Thảo Dương - Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam

EDITORIAL BOARD

Chairman

Chau Van Minh - Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Members

Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering, Vietnam

Bui Chi Bui - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam, Vietnam

Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology, Vietnam

Tran Tho Dat - National Economics University, Vietnam

Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Vu Minh Giang - VNU, Hanoi, Vietnam

Truong Nam Hai - Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology, Vietnam

Tran Thanh Hai - Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Pham Huy Khang - University of Transport and Communications, Vietnam

Pham Gia Khanh - Vietnam Society of Organ Transplantation, Vietnam

Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam

Nguyen Thi My Loc - University of Education, VNU, Hanoi, Vietnam

Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology, Vietnam

Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City, Vietnam

Mai Trong Nham - VNU, Hanoi, Vietnam

Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship, Vietnam

Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University, Vietnam

Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi, Vietnam

Pham Hung Viet - University of Science, VNU, Hanoi, Vietnam

Editor-in-Chief

Nguyen Thi Huong Giang - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Managing Editors

Pham Thi Minh Nguyet - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Phi Cong Thuong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Vu Van Hung - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Ninh Van Dien - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Bac - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Tang Xuan Binh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Doan Duc Khai - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Truong Thi Thao Duong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội - Việt Nam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021

Số 50/GP-BTTTT ngày 01/02/2023

Giá: 18000^d

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi - Vietnam

Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

Xây dựng giải pháp đảm bảo tính bí mật và quyền riêng tư dựa trên Blockchain sử dụng công nghệ mật mã

Hoàng Sỹ Tương, Đỗ Quang Trung, Lục Như Quỳnh*

Học viện Kỹ thuật Mật mã, 141 Chiến Thắng, xã Tân Triều, huyện Thanh Trì, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/9/2022; ngày chuyển phản biện 19/9/2022; ngày nhận phản biện 11/10/2022; ngày chấp nhận đăng 14/10/2022

Tóm tắt:

Ý tưởng của nghiên cứu này là áp dụng các bài toán bảo mật như mã hóa đồng cấu đầy đủ, chữ ký số đường cong elliptic (Elliptic curve digital signature algorithm - ECDSA), thuật toán mã băm an toàn (Secure hash algorithms - SHA) trong việc xây dựng đồng tiền ảo Bitcoin (BTC) của riêng mình dựa trên hệ thống Blockchain mà vẫn đảm bảo được tính bí mật và quyền riêng tư cho đồng tiền ảo được tạo ra. Kết quả, các tác giả đã tạo ra đồng tiền ảo BTC của riêng mình được tích hợp các kỹ thuật bảo mật (gồm thuật toán SHA với độ dài 256 bit, chữ ký số ECDSA với độ dài 384 bit, mã hóa đồng cấu đầy đủ) và đảm bảo quyền riêng tư. Đồng tiền ảo BTC của nhóm tác giả tạo ra đạt được các thuộc tính bảo mật, quyền riêng tư trong các hệ thống và ứng dụng dựa trên Blockchain.

Từ khóa: chuỗi khối, cơ chế đồng thuận, khóa bí mật, khóa công khai, sổ cái.

Chỉ số phân loại: 1.2

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, công nghệ số đã và đang được phát triển rất mạnh mẽ; được hình thành với các thuật ngữ “công dân số, xã hội 4.0, xã hội 5.0”, đồng thời được ứng dụng vào nhiều mặt của cuộc sống như trao đổi thông tin, mua bán, học tập... [1-3]. Công nghệ Blockchain ra đời có ý nghĩa quan trọng và đã được áp dụng trong nhiều lĩnh vực như: xử lý thanh toán và tiền tệ, quản lý chuỗi cung ứng... [4-7]. Hệ sinh thái Blockchain đang có sự phát triển mạnh mẽ, điển hình là sự ra đời của đồng tiền mật mã đầu tiên NFT (Non - fungible token) gần đây [7-10].

Ứng dụng Blockchain đầu tiên được biết đến là đồng tiền điện tử BTC, đồng tiền này có những ưu điểm nổi bật về độ bảo mật và sự minh bạch trong các giao dịch với thời gian thực [6]. Việc áp dụng được các giải pháp mật mã như: khóa công khai, SHA, chữ ký số ECDSA, mã hóa đồng cấu đầy đủ vào công nghệ Blockchain đã giúp mở ra hướng đi mới có thể đưa công nghệ bảo mật vào cuộc sống (các giao dịch tài chính, ngân hàng...) [9, 11]. Các hệ thống Blockchain được chia ra 3 loại đồng tiền ảo BTC theo 3 hướng chính [12-15]: (1) Các Blockchain công khai cho phép bất kỳ người dùng nào cũng có thể tương tác đọc và ghi dữ liệu (gọi là Public Blockchain) [12]. Quá trình xác thực các giao dịch hệ thống này cần có nhiều Blockchain cùng tham gia [13]; (2) Các Blockchain riêng chỉ cho phép chủ sở hữu hợp pháp mới có quyền đọc dữ liệu mà không được phép ghi dữ liệu và độ an toàn phụ thuộc vào bên tin cậy thứ ba - toàn quyền thay đổi liên quan tới hệ thống (gọi là Private Blockchain), điển hình như đồng tiền ảo Ripple và Ethereum [13, 14]. Do đó, các giao dịch sẽ diễn ra

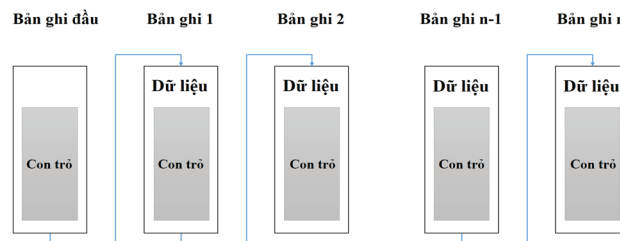
khá nhanh và cần ít Blockchain tham gia; (3) Các hệ thống Blockchain có sự hết hợp của cả hai hệ thống trên gồm cả công khai và riêng được gọi là Permissioned [14, 15]. Do đó, muốn tấn công vào các hệ thống Blockchain này đòi hỏi cần phải có hệ thống lớn với chi phí cao [15-17].

Trong bài báo này, các tác giả tập trung nghiên cứu các giải pháp bảo mật như mã hóa đồng cấu đầy đủ, chữ ký số ECDSA-384 bit, SHA-256 bit. Áp dụng các giải pháp bảo mật này để xây dựng đồng tiền ảo BTC của riêng mình dựa trên hệ thống Blockchain đảm bảo tính bí mật và quyền riêng tư cho nó.

2. Các nghiên cứu liên quan và phương pháp xây dựng BTC dựa trên Blockchain

2.1. Cơ sở lý thuyết xây dựng BTC dựa trên Blockchain

Hình 1 là chi tiết thông tin cấu trúc một khối (block) Blockchain được các tác giả sử dụng trong nghiên cứu này. Bản chất của Blockchain là tập dữ liệu gồm các block được liên kết dưới dạng danh sách cho phép truy xuất ngược từ block cuối (hiện tại) đến block đầu tiên [7, 12, 18, 19].



Hình 1. Kiến trúc của Blockchain [5].

*Tác giả liên hệ: Email: quynhln@actvn.edu.vn

Build a Blockchain-based confidentiality and privacy solution using cryptographic techniques

Sy Tuong Hoang, Quang Trung Do, Nhu Quynh Luc*

Academy of Cryptography Techniques,
141 Chien Thang Street, Tan Trieu Commune, Thanh Tri District, Hanoi, Vietnam

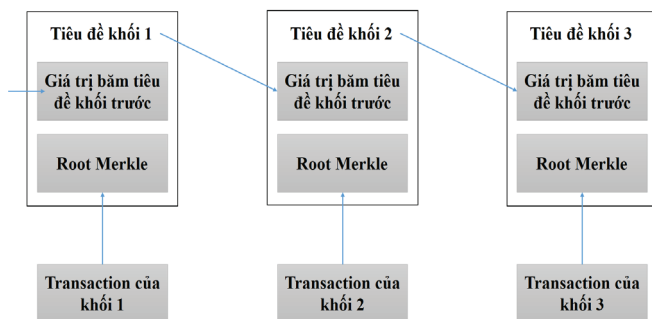
Received 15 September 2022; revised 11 October 2022; accepted 14 October 2022

Abstract:

This study aims to apply security problems such as homomorphic encryption algorithm, elliptic curve digital signature algorithm, and secure hash algorithms in building your own bitcoin virtual currency based on the Blockchain system; while still ensuring the confidentiality and privacy of the generated bitcoin virtual currency. The result achieved by the author team, who created their virtual currency bitcoin, has integrated security techniques (including secure hash algorithms with a length size of 256 bits; elliptic curve digital signature algorithm with a length size of 384 bits; full homomorphic encryption) and ensure privacy. The bitcoin virtual currency created by the team of creators achieves these security and privacy properties in Blockchain-based systems and applications.

Keywords: Blockchain, consensus mechanism, ledger, private key, public key.

Classification numbers: 1.2



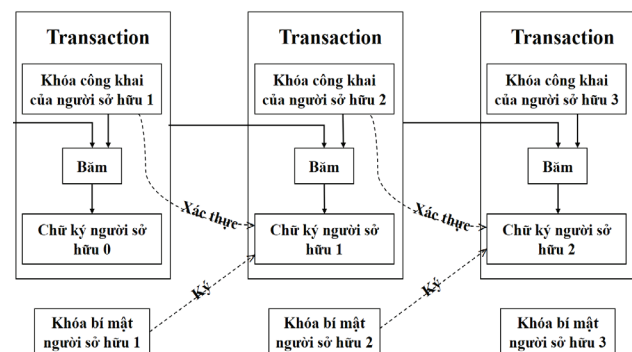
Hình 2. Sơ đồ chuỗi khối kết nối Blockchain [5].

Trong nghiên cứu này, kiến trúc Blockchain cho BTC là sổ cái phân tán (Distributed ledger). Ở hình 2, mỗi block được chứa đựng các thông tin như dữ liệu (data), giá trị mã băm (hash) và mã băm đối chiếu (Hash of previous block). Dữ liệu của block phụ thuộc vào loại Blockchain đang dùng, mã băm được dùng để nhận dạng cho block và mã băm đối chiếu để đảm bảo liên kết cho các "block". Điều này giúp khi có sự thay đổi của mỗi block trong BTC sẽ gây ảnh hưởng tới các block tiếp theo.

Các block có trong BTC được xây dựng với nền tảng công nghệ như: bảo mật [20], hệ thống mạng ngang hàng [21] và lý thuyết trò chơi [22]. Trong đó, giải pháp bảo mật được sử dụng với các hệ như RSA, ECDSA, SHA... để đảm bảo tính bí mật, toàn vẹn, riêng tư và minh bạch cho BTC. Hệ thống mạng ngang hàng được dùng để lưu trữ bản sao cho BTC. Điều này phải tuân thủ luật chơi đồng thuận (Proof of work - PoW, Proof of stake - PoS...) để đảm bảo gia tăng giá trị cho đồng tiền ảo.

2.2. Xây dựng giải pháp bảo mật cho BTC dựa trên Blockchain

Giải pháp mật mã sử dụng cho BTC dựa trên Blockchain: Hình 3 là chi tiết cơ chế mã hóa được tích hợp cho BTC dựa trên Blockchain. Các tác giả đã sử dụng sổ cái Blockchain làm giải pháp thực hiện kết nối giữa các block trong BTC dựa trên Blockchain. Khi đó, tích hợp các hệ mật mã cho BTC trên hệ thống Blockchain, BTC được đảm bảo bảo mật và quyền riêng tư khác với các đồng tiền ảo khác ở một số điểm như: (1) Hệ thống sử dụng cho BTC bảo mật khác với các hệ thống khác, các giao dịch được thực hiện khác hẳn với các hệ thống giao dịch khác (như hệ thống ngân hàng...) [3, 6]. Mặt khác, để đảm bảo cho các giao dịch và lưu trữ với BTC lưu hành giống các đồng tiền hiện nay, thì mỗi cá nhân cần phải có ứng dụng cho các giao dịch (được gọi là ví điện tử). Do đó, độ tin cậy cho BTC và ví điện tử phụ thuộc vào các giải pháp bảo mật (như hạ tầng khóa công khai PKI, mã hóa đồng cấu đầy đủ, chữ ký số ECDSA, SHA...) [14, 15, 23]. Chữ ký số ECDSA được sử dụng với mục tiêu xác thực cho các giao dịch của đồng tiền ảo. Nghĩa là, khi có sự thay đổi của block trong BTC giúp cho chủ sở hữu nhận biết được, khi đó đối tượng tấn công khó có thể tấn công vào hệ thống; (2) Cá nhân muốn thực hiện giao dịch với BTC của mình, họ phải có khóa bí mật thì mới mở được ví điện tử của mình. Khi đó, cá nhân mới có thể thực hiện được các giao dịch cần thiết với BTC của mình, bởi vì ngoài chủ sở hữu của ví điện tử thì không có ai có thể mở được ví điện tử đó.



Hình 3. Cơ chế mã hóa trong Blockchain.

Trong trường hợp xảy ra tranh chấp ở block đại diện cuối cùng trong Blockchain của BTC, tức là đã xảy ra gian lận, xác thực sẽ tiến hành xác thực lại tất cả block có mặt tham gia trong hệ thống và quá trình này mất nhiều chi phí cũng như thời gian. Quá trình tính toán với một loạt các block trước khối đại diện được tính tương đương với việc tìm ra một số lượng lớn các số ngẫu nhiên.

nhiên cần thiết để tìm lại được một block và đặt nó vào hệ thống Blockchain. Điều này, cho thấy BTC được đảm bảo an toàn trước các tấn công hiện nay [15].

Giải pháp tích hợp sổ cái Blockchain cho BTC dựa trên Blockchain: Các tác giả nhận thấy, các thông tin cá nhân của chủ sở hữu cho đồng tiền ảo rất quan trọng và lưu trữ các thông tin này cần phải được đảm bảo an toàn và bảo mật. Sổ cái Blockchain là một giải pháp được sử dụng nhiều trong việc quản lý các thông tin cá nhân liên quan tới BTC. Mỗi sổ cái Blockchain được sử dụng cho đồng tiền ảo giúp cho chủ sở hữu biết được thông tin liên quan tới tài khoản của cá nhân (số dư tài khoản, thông tin các giao dịch liên quan tính tới thời điểm hiện tại và các giao dịch trước đó...).

Thông thường, mỗi sổ cái Blockchain cho BTC bao gồm số dư của từng cá nhân hoặc tài khoản là một phần của bộ hồ sơ kinh tế [24]. Ở đây, sổ cái Blockchain được sử dụng với giải pháp mã nguồn mở có sẵn trên hệ thống Blockchain. Điều này giúp các giao dịch trực tuyến cho BTC được thuận lợi hơn nhiều [25].

Giải pháp SHA (với độ dài 256 bit) giúp đảm bảo xác thực được các giao dịch và nhận dạng được có đúng là BTC đang tham gia trong hệ thống Blockchain. Chữ ký số ECDSA (với độ dài 384 bit) được thiết kế để đảm bảo rằng chữ ký của cá nhân đang được sử dụng trong hệ thống hợp pháp, nhưng điểm khác biệt khi sử dụng chữ ký số ECDSA cho đồng tiền ảo của nghiên cứu này chính là tính ẩn danh. Quá trình ký số và xác thực chữ ký số diễn ra mà chỉ có chủ sở hữu biết và không ảnh hưởng tới hệ thống. Giải pháp mã hóa đồng cấu đầy đủ được các tác giả sử dụng với mục đích mã hóa cho BTC nhằm đảm bảo tính bí mật cho đồng tiền ảo. Điều này giúp BTC được an toàn trước những cuộc tấn công có thể xảy ra trong hệ thống. BTC của các tác giả đã sử dụng các giải pháp bảo mật SHA-256 bit, chữ ký số ECDSA-384 bit và mã hóa đồng cấu đầy đủ để đảm bảo lưu trữ thông tin cá nhân liên quan tới BTC trên sổ cái Blockchain được an toàn và bảo mật đảm bảo quyền riêng tư.

Giải pháp tạo block trên BTC dựa trên Blockchain: Để đảm bảo thực hiện được giao dịch, cá nhân sẽ gửi giao dịch của mình lên hệ thống Blockchain. Khi đó, hệ thống sẽ nhóm vào các block và phân chia giao dịch thành các nhóm gồm: các giao dịch trên cùng block (xây ra cùng thời điểm); các giao dịch chưa được thực hiện trong block (giao dịch chưa được xác nhận) [4]. Tại mỗi nút trên hệ thống có thể nhóm các giao dịch thành một block và đưa lên hệ thống như là gợi ý gắn vào các block tiếp theo trên hệ thống. Lúc này, bất kỳ người giao dịch nào cũng có thể tạo ra một block mới cho mình. Việc thêm block vào Blockchain cho BTC sẽ mất khoảng 10 phút một lần. Bởi vì, mỗi block chứa mã băm mà việc tìm được giá trị mã băm này tương đương với độ khó của bài toán tìm hàm ngược hoặc tìm va chạm của mã băm đó. Do đó, tấn công vào hệ thống thông thường có thể mất khoảng một năm với một máy tính hiện nay. Điều này cho thấy khi tạo block có giá trị mã băm đủ mạnh sẽ đảm bảo cho BTC được an toàn [14].

Khi có 2 nút cùng có lời giải thành công cho bài toán tìm ra được giá trị mã băm cùng một thời điểm và truyền các block kết quả lên hệ thống Blockchain, lúc này, cả 2 block được gửi lên hệ thống và tại mỗi nút của hệ thống sẽ xây dựng các block kế tiếp trên

block nhận được trước đó. Tuy nhiên, trên hệ thống Blockchain luôn yêu cầu mỗi nút phải xây dựng trên Blockchain dài nhất khi nút nhận được từ hệ thống. Điều này cho thấy khó có thể xảy ra các trường hợp như vậy trong hệ thống Blockchain.

Với các ưu điểm về mặt bảo mật của các giải pháp SHA-256, chữ ký số ECDSA-384, mã hóa đồng cấu đầy đủ cho thấy, BTC khi được tích hợp sẽ có những ưu điểm đảm bảo an toàn hơn so với các đồng tiền ảo khác. Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng giải pháp bảo mật cho BTC trên hệ thống Blockchain. BTC của các tác giả đã được tích hợp các giải pháp bảo mật (SHA-256, chữ ký số ECDSA-384, mã hóa đồng cấu đầy đủ) để đảm bảo an toàn cho block. Các kết quả đạt được trong bài báo này được các tác giả bàn luận chi tiết trong phần “kết quả và bàn luận”.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Tích hợp SHA vào thuật toán đồng thuận (PoW) cho BTC

Hiện nay, có nhiều loại giao thức đồng thuận, lựa chọn giao thức đồng thuận nào cho ứng dụng sẽ tùy thuộc vào yêu cầu của ứng dụng muốn xây dựng. Trong bài báo này, các tác giả đưa ra việc xây dựng các block trên một Blockchain hoàn chỉnh và sau đó sử dụng thuật toán đồng thuận để thể hiện tính bảo mật.

Quá trình tạo block, code block để chứa dữ liệu và mã băm của block là giá trị quan trọng nhất (hình S1 phụ lục). Trong mỗi block, mã băm được tính cho toàn bộ các block, ở đây các tác giả sử dụng thuật toán SHA (độ dài 256 bit) để tính giá trị mã băm đủ mạnh và đảm bảo an toàn cho block. Thuật toán mã băm được sử dụng lấy ở Thư viện mã CryptoJS [26], với cú pháp lệnh như sau:

```
<script src="https://cdnjs.cloudflare.com/ajax/libs/cryptojs/3.1.9-1/core.min.js"></script>
```

```
<script src="https://cdnjs.cloudflare.com/ajax/libs/cryptojs/3.1.9-1/sha256.min.js"></script>
```

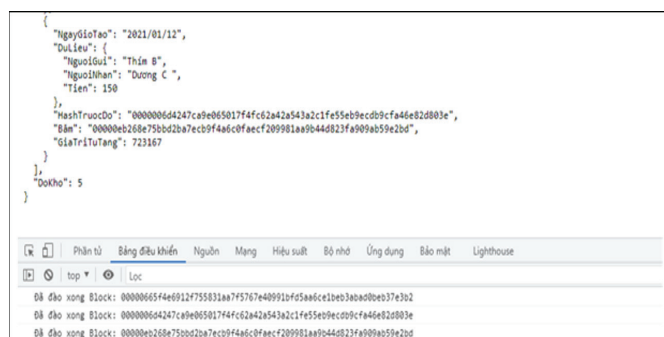
Sau bước này là quá trình tạo class Blockchain để chứa mảng các block (hình S2 phụ lục), class này chứa TaoMoiBlock() và KiemTraTinhToanVen(). Trong đó, TaoMoiBlock() thực hiện tính toán bộ giá trị mã băm cho block hiện tại, sau đó lưu lại và nối với nhau bằng mã băm. Điều này được thực hiện bằng cách lấy mã băm của block cuối cùng lưu vào block hiện tại (theo biến HashTrucDo); KiemTraTinhToanVen() có tính chất tốt để sử dụng kiểm tra toàn bộ các Blockchain đang giao dịch có đảm bảo an toàn hay không. Việc kiểm tra được thực hiện bằng cách lấy toàn bộ các mã băm có trong Blockchain và so sánh các giá trị mã băm này. Quá trình so sánh các giá trị mã băm này phải đảm bảo hai tính chất (toàn vẹn và liên kết) của từng block là không bị sai mã băm. Trong trường hợp có sai lệch, nghĩa là dữ liệu đã bị chỉnh sửa trong hệ thống.

Trong class Blockchain, các tác giả dùng thuật toán đồng thuận PoW để sửa đổi file class block (hình S3 phụ lục). Chính sửa này được thực hiện bằng cách tính lại toàn bộ giá trị mã băm cho khớp, quá trình đồng bộ chỉ cần vài động tác và dữ liệu được đảm bảo tính toàn vẹn ở tất cả các nút trong mạng ngang hàng. Hơn nữa, có giải pháp tốt hơn để ngăn chặn đối tượng tấn công là: thực hiện

giới hạn thời gian tính giá trị mã băm cho một Blockchain và tăng độ khó đối với thuật toán mã băm (tăng độ dài từ 128 lên thành 256 bit). Điều này làm cho đối tượng tấn công mất rất nhiều thời gian mới tìm ra mã băm của Blockchain và cũng đồng nghĩa phải sau một thời gian nhất định mới thêm được một block mới.

Trong class block, các tác giả đã thêm một biến “GiaTriTuTang” để tính mã băm với mục tiêu tăng độ khó khi mã băm bằng SHA-256 bit. Bởi vì, hàm TinhToanHash() không đổi được thiết kế trong “class block”, nên để tạo ra hàm băm đơn giản trong block mà vẫn đảm bảo được độ khó (phụ thuộc vào biến this.DoKho), các tác giả đã thêm các yêu cầu đối với hàm băm (như mã băm phải bắt đầu bằng 2 hoặc 3... các số “0” liên tiếp ở đầu) mới cho phép chấp nhận hay không giá trị mã băm khi thỏa mãn yêu cầu. Hàm DaoBlock() được tạo để thực hiện lặp đi lặp lại việc “đào” mã băm cho block hiện tại, bởi vì nếu chỉ sử dụng SHA-256 (cố định giá trị input/output đối với một Blockchain) thì rất dễ bị “đào” được giá trị mã băm. Sau đó, hàm newBlock.DaoBlock(this.DoKho) giúp để thực hiện tạo mới block sẽ cần phải “đào” mới có được mã băm cho nó. Như vậy, các tác giả đã sửa lại class Blockchain cho BTC của mình bằng cách đưa vào thuật toán đồng thuận PoW với giải pháp bảo mật SHA-256 bit để tăng độ khó cho quá trình đào BTC với đối tượng tấn công (hình S4 phụ lục).

Trong giao dịch với BTC, thông thường các giao dịch không đảm bảo ẩn danh cho cá nhân, vì giao dịch có thể sử dụng địa chỉ ảo và được xác thực công khai. Do đó, bất kỳ người giao dịch nào cũng có thể liên quan tới giao dịch khác của cá nhân. Hơn nữa, khi địa chỉ giao dịch của cá nhân được liên kết với danh tính thực của cá nhân sẽ gây ra rò rỉ làm mất tất cả thông tin các giao dịch của cá nhân đó. Đây chính là những điểm làm lộ lọt thông tin cá nhân khi đang thực hiện giao dịch. Do đó, các dịch vụ trộn trong nghiên cứu này được các tác giả thiết kế trong BTC của mình để ngăn địa chỉ giao dịch của người dùng được liên kết. Kỹ thuật trộn, theo nghĩa đen đó là một sự trao đổi ngẫu nhiên tiền của người dùng với tiền của người dùng khác, do đó đối với người quan sát, quyền sở hữu tiền của họ là khó hiểu.



Hình 4. Kết quả các mã băm sau khi được đào cho BTC của nghiên cứu này.

Khi thực hiện chạy thực tế, BTC của nghiên cứu này hoạt động trên hệ thống Blockchain trong cộng đồng cho thấy các giá trị mã băm SHA-256 bit của đồng tiền ảo đã khác nhau hẳn tại các thời điểm khác nhau. Để minh chứng cho điều này, các tác giả đã thực hiện lưu lại các giá trị mã băm trong file console.

log(). Hình 4 cho kết quả chi tiết khi cần kiểm tra được lưu trong file console.log() ở tab Console. Từ kết quả đạt được, các tác giả đã thiết kế 2 trong số các dịch vụ trộn kết hợp như vậy và phân tích các thuộc tính bảo mật cũng như quyền riêng tư của nó. Tuy nhiên, việc trộn không hoàn toàn đáp ứng được khả năng bảo vệ cho BTC trước các hành động tấn công như trộm cắp tiền xu. Để tăng khả năng bảo mật cho BTC, các tác giả đã sử dụng thuật toán chữ ký số ECDSA nhằm đảm bảo tính ẩn danh cho đồng tiền này.

3.2. Tích hợp chữ ký số ECDSA-384 làm chữ ký ẩn danh cho BTC

BTC của nghiên cứu này đã được tích hợp thuật toán chữ ký số ECDSA-384 (với độ dài 384 bit) để đánh dấu giao dịch. Mô hình chữ ký ẩn danh được sử dụng là chữ ký số ECDSA-384 đảm bảo tính riêng tư và quyền sở hữu cho đồng BTC. Một đồng tiền điện tử BTC được coi là một chuỗi các chữ ký số. Mỗi chủ sở hữu chuyển tiền tới chủ sở hữu tiếp theo bằng cách ký một mã băm của giao dịch trước và khóa công khai của chủ sở hữu sau rồi bổ sung vào cuối đồng tiền. Người thụ hưởng có thể kiểm nhận các chữ ký để xác thực chuỗi quyền sở hữu.

Chữ ký số ECDSA-384 bit được các tác giả tích hợp vào BTC để đảm bảo quyền riêng tư của đồng tiền ảo được lấy từ Thư viện mật mã CryptoJS [26]. Đầu tiên, các tác giả tạo một class để chứa giao dịch, ở đây sử dụng thuật toán đồng thuận PoW trước đó đã được tích hợp trong “class blockchain” để tạo ra một dữ liệu chứa giao dịch với đồng BTC. Lớp giao dịch (class GiaoDich) được tạo mới hoàn chỉnh chứa thông tin như địa chỉ gửi, địa chỉ nhận và giá trị. Trong “class GiaoDich”, với phân định nghĩa của Blockchain đã tạo thêm 2 biến mới: “this.GiaoDichTamHoan=[]” và “this.TienThuong=100”. Trong đó, “this.GiaoDichTamHoan” là mảng chứa các giao dịch chưa có mã băm; biến “this.TienThuong” được thêm để lưu giá trị mã băm tương ứng với khoản tiền thưởng có được của người đào BTC. Nghĩa là BTC của các tác giả tạo ra đã có tính khan hiếm giống với vàng, bạc hiện nay. Tạo hàm “DaoTienAo()” và hàm này sử dụng hàm “DaoBlock()” để giá trị mã băm đào được để dàng được thêm vào cho BTC, cải thiện được tình huống khi một block đào được không dễ thêm được vào Blockchain (hình S5 phụ lục). Với cách xây dựng như thế giúp cho người đào có thể đẩy giá trị mã băm đào từ các giao dịch đang hoàn vào Blockchain và để lần đào tiếp theo sẽ lấy được giá trị tiền thưởng tương ứng từ mã băm đào được. Việc làm này có hai tác dụng lớn là: tránh “ăn non” và khuyến khích đào BTC. Trong BTC của các tác giả là hoàn toàn có thể lấy được giá trị tiền thưởng ngay sau khi đào được. Điều này được thực hiện trong “this.GiaoDichTamHoan”. Sau mỗi một lần đào được mã băm, giá trị của “this.GiaoDichTamHoan” sẽ được lưu vào chung một block và block này có thể chứa tới hàng trăm giao dịch (do lập trình viên ẩn định khi viết code). Tiếp theo, sau “DaoTienAo()”, xây dựng hàm TaoGiaoDich(GiaoDichMoi) cần có “GiaoDichMoi” và được đẩy vào hàm “this.GiaoDichTamHoan.push(GiaoDichMoi)”.

```

88 KiemTraTienTrongVi(DiaChiVi) {
89     let TienTrongVi = 0;
90
91     for (const block of this.MangBlock) {
92         for (const gd of block.DanhSachGiaoDich) {
93             if (gd.DiaChiGui === DiaChiVi) {
94                 TienTrongVi -= gd.GiaTri;
95             }
96         }
97         if (gd.DiaChiNhan === DiaChiVi) {
98             TienTrongVi += gd.GiaTri;
99         }
100     }
101     return TienTrongVi;
102 }
103
104 }
105

```

Hình 5. Kết quả thực hiện xây dựng mã nguồn hàm tính toán số tiền trong ví điện tử người dùng.

Cuối cùng, để đồng tiền ảo BTC của nghiên cứu này có thể hoạt động như các đồng tiền ảo khác, các tác giả đã tạo hàm tính số tiền trong ví điện tử của cá nhân (hình 5). Việc tính số tiền có trong ví điện tử của BTC được thực hiện bằng cách tính số tiền có được trong toàn bộ giao dịch bên trong Blockchain của một ví điện tử. Trong đó, ví điện tử cho BTC của các tác giả đã được tích hợp chữ ký số ECDSA-384 bit để bảo vệ cho ví điện tử. Thuật toán này được các tác giả gọi từ Thư viện mật mã CryptoJS [26] và có chỉnh sửa để đảm bảo phù hợp với các luật giao dịch điện tử hiện nay [25] giúp đảm bảo an toàn, trung thực. Điều này cho thấy, tính riêng tư của cá nhân cho BTC được đảm bảo minh bạch trong tất cả các giao dịch trực tuyến cho BTC.

3.3. Tích hợp mật mã mã hóa đồng cấu đầy đủ cho BTC dựa trên Blockchain

Để tăng tính đảm bảo an toàn cho BTC của riêng mình, các tác giả sử dụng giải pháp mã hóa BTC bằng thuật toán mã hóa đồng cấu đầy đủ. Mã hóa đồng cấu đầy đủ là hệ mật mã có độ bảo mật cao [27, 28] và các tác giả đã sử dụng hệ mật mã này từ mã nguồn (có chỉnh sửa) trong Thư viện mật mã CryptoJS [26]. Quá trình thực hiện mã hóa và giải mã bằng mã hóa đồng cấu đầy đủ và được thực hiện với thời gian ngắn [28]. Quá trình lưu trữ này gần như không làm thay đổi các thuộc tính của Blockchain. Tức là khi đã tích hợp thuật toán mã hóa đồng cấu đầy đủ cho BTC, việc thực hiện mã hóa và giải mã dữ liệu nhằm đảm bảo tính riêng tư cho BTC dựa trên Blockchain. Điều này giúp cải thiện hơn nhiều trong các giao dịch đối với các Blockchain công khai và cũng đã được các tác giả kiểm tra thông qua mã nguồn của đồng tiền Ethereum [16].

Khi các tác giả sử dụng giải pháp tích hợp mã hóa đồng cấu đầy đủ cho BTC dựa trên hệ thống Blockchain, BTC của nhóm nghiên cứu đã tăng được độ bảo mật và đảm bảo tính bí mật cho BTC mà không ảnh hưởng tới hoạt động của đồng tiền này trong các giao dịch thực tế. BTC của các tác giả đã được tích hợp các giải pháp bảo mật như mật mã mã hóa đồng cấu đầy đủ, chữ ký số ECDSA-384, SHA-256. Chính điều này đã giúp cho BTC của các tác giả đảm bảo được tính bí mật và quyền riêng tư cho nó. So với các đồng tiền ảo khác như Ethereum, BTC của

chúng tôi với các giải pháp bảo mật đưa ra bước đầu còn khá đơn giản, cần cải thiện thêm các kỹ thuật để có thể ứng dụng được trong thực tế.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các tác giả đã phân tích quyền riêng tư dựa trên Blockchain, các kỹ thuật đảm bảo và một số giải pháp để đảm bảo quyền riêng tư cũng như tính bảo mật của nền tảng công nghệ này. Áp dụng các giải pháp mật mã (như SHA, chữ ký số ECDSA, mã hóa đồng cấu đầy đủ) để tạo ra BTC dựa trên Blockchain. Kết quả đạt được bước đầu là đã xây dựng được giải pháp mật mã cho BTC. Cụ thể, các tác giả đã tích hợp mã nguồn mật mã với các giải pháp bảo mật như mã hóa đồng cấu đầy đủ, chữ ký số ECDSA-384, SHA-256. Tuy nhiên, các giải pháp bảo mật được tích hợp cho BTC của các tác giả đưa ra còn khá đơn giản, cần cải thiện thêm các kỹ thuật để có thể ứng dụng được trong thực tế. Việc giải quyết những điểm tồn tại này cũng chính là hướng phát triển trong các nghiên cứu tương lai.

Phụ lục

```

index.js
1 /* CLASS MÔ TẢ CẤU TRÚC CỦA MỘT BLOCK */
2 class Block {
3
4     constructor(NgayGiaoTao, DuLieu, HashTruocDo = '') {
5         this.NgayGiaoTao = NgayGiaoTao;
6         this.DuLieu = DuLieu;
7         this.HashTruocDo = HashTruocDo;
8         this.Hash = this.TinhToanHash();
9     }
10     TinhToanHash() {
11         return CryptoJS.SHA256(this.HashTruocDo + this.NgayTao + JSON.stringify(this.DuLieu)).toString();
12     }
13 }
14

```

Hình S1. Tạo một block.

```

14 class Blockchain {
15
16     constructor() {
17         this.MangBlock = [];
18         this.MangBlock.push(new Block("29/11/2020", "Genesis Block", "0"));
19     }
20     PhanTuCuoiCung() {
21         return this.MangBlock[this.MangBlock.length - 1];
22     }
23     TaoMoiBlock(newBlock) {
24         newBlock.HashTruocDo = this.PhanTuCuoiCung().Hash;
25         newBlock.Hash = newBlock.TinhToanHash();
26         this.MangBlock.push(newBlock);
27     }
28     KiemTraTinhToanVen() {
29         for (let i = 1; i < this.MangBlock.length; i++) {
30             const BlockHienTai = this.MangBlock[i];
31             const BlockTruocDo = this.MangBlock[i - 1];
32             if (BlockHienTai.Hash !== BlockHienTai.TinhToanHash()) {
33                 return false;
34             }
35             if (BlockHienTai.HashTruocDo !== BlockTruocDo.Hash) {
36                 return false;
37             }
38             return true;
39         }
40     }
41 }
42

```

Hình S2. Tạo một Blockchain.

```

1 /* CLASS MÔ TẢ CẤU TRÚC CỦA MỘT BLOCK */
2
3 class Block {
4
5     constructor(NgayGiaoTao, DuLieu, HashTruocDo = '') {
6         this.NgayGiaoTao = NgayGiaoTao;
7         this.DuLieu = DuLieu;
8         this.HashTruocDo = HashTruocDo;
9         this.Hash = this.TinhToanHash();
10         this.GiaTriTuTang = 0;
11         // Thêm vào giá trị tự tăng của block
12     }
13     TinhToanHash() {
14         return CryptoJS.SHA256(this.HashTruocDo + this.NgayTao + JSON.stringify(this.DuLieu))
15             .toString();
16     }
17     DaoBlock(DoKho) {
18         while (this.Hash.substring(0, DoKho) !== Array(DoKho + 1).join("0")) {
19             this.GiaTriTuTang++;
20             this.Hash = this.TinhToanHash();
21         }
22         console.log("Đã đào xong Block: " + this.Hash);
23     }
24 }
25

```

Hình S3. Sử dụng thuật toán đồng thuận PoW để sửa đổi file class block.

```

28 class Blockchain {
29
30     constructor() {
31         this.MangBlock = [];
32         this.MangBlock.push(new Block("29/11/2021", "Genesis Block", "0"));
33         this.Dokho = 5;
34         // Thêm độ khó có Blockchain
35     }
36
37     PhanTuCuoiCung() {
38         return this.MangBlock[this.MangBlock.length - 1];
39     }
40
41     TaoMoiBlock(newBlock) {
42         newBlock.HashTrucDo = this.PhanTuCuoiCung().Hash;
43         newBlock.Hash = newBlock.TinhToanHash();
44         // Lúc này ta không tính toán Hash đơn thuần nữa mà phải "đào" thì mới có Hash cho Block mới.
45         newBlock.DaoBlock(this.Dokho);
46         this.MangBlock.push(newBlock);
47     }
48 }

```

Hình S4. Sử thuật toán đồng thuận PoW để sửa đổi file class Blockchain.

```

74 DaoTienAo(DiaChiViNhanTienThuong) {
75     let block = new Block(new Date(), this.GiaoDichTamHoan, this.PhanTuCuoiCung().Hash);
76
77     block.DaoBlock(this.Dokho);
78     this.MangBlock.push(block);
79
80
81     this.GiaoDichTamHoan = [
82         new GiaoDich(null, DiaChiViNhanTienThuong, this.TienThuong)
83     ];
84
85 }

```

Hình S5. Hàm đào tiền ảo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Drescher (2017), *Blockchain Basics*, Apress Berkeley, CA, DOI: 10.1007/s11408-018-0315-6.
- [2] H. Sularno, E.S. Budiasih (2022), "Analisis keabsahan bitcoin sebagai mata uang virtual menurut perspektif hukum positif di indonesia", *Aliansi J. Manaj. Dan Bisnis*, **17(1)**, pp.35-42, DOI: 10.46975/aliansi.v17i1.126.
- [3] B. Hameed, M.M. Khan, A. Noman, et al. (2019), "A review of Blockchain based educational projects", *Int. J. Adv. Comput. Sci. Appl.*, **10(10)**, pp.491-499.
- [4] D. Tapscott, A. Tapscott (2016), *Blockchain Revolution: How The Technology Behind Bitcoin is Changing Money, Business, and The World*, Portfolio, 348pp.
- [5] A. Mselmi (2020), "Blockchain technology and systemic risk", *Int. J. Econ. Financ.*, **10(2)**, pp.53-60, DOI: 10.32479/ijefi.9069.
- [6] M.B. Hoy (2017), "An introduction to the Blockchain and its implications for libraries and medicine", *Med. Ref. Serv. Qua.*, **36(3)**, pp.273-279, DOI: 10.1080/02763869.2017.1332261.
- [7] T.K. Mackey, G. Nayyar (2017), "A review of existing and emerging digital technologies to combat the global trade in fake medicines", *Expert Opin. Drug Saf.*, **16(5)**, pp.587-602, DOI: 10.1080/14740338.2017.1313227.
- [8] Q. Xia, E.B. Sifah, A. Smahi, et al. (2017), "BBDS: Blockchain-based data sharing for electronic medical records in cloud environments", *Information*, **8(2)**, DOI: 10.3390/info8020044.
- [9] S. Wang, J.P. Vergne (2017), "Buzz factor or innovation potential: What explains cryptocurrencies' returns?", *PLOS ONE*, **12(1)**, DOI: 10.1371/journal.pone.0169556.
- [10] X. Yue, H. Wang, D. Jin, et al. (2016), "Healthcare data gateways: Found healthcare intelligence on Blockchain with novel privacy risk control", *J. Med. Syst.*, **40(10)**, DOI: 10.1007/s10916-016-0574-6.
- [11] C. Cachin, S. Schubert, M. Vukolić (2017), "Non-determinism in byzantine fault-tolerant replication", *Leibniz Int. Proc. Informatics*, **70**, DOI: 10.4230/LIPIcs.OPODIS.2016.24.
- [12] I. Homoliak, S. Venugopalan, D. Reijnsbergen, et al. (2021), "The security reference architecture for Blockchains: Toward a standardized model for studying vulnerabilities, threats, and defenses", *IEEE Commun. Surv. Tutorials*, **23(1)**, pp.341-390, DOI: 10.1109/COMST.2020.3033665.
- [13] I. Homoliak, S. Venugopalan, Q. Hum, et al. (2019), "A security reference architecture for Blockchains", *2019 IEEE International Conference on Blockchain (Blockchain)*, DOI: 10.1109/Blockchain.2019.00060.
- [14] R. Zhang, R. Xue, L. Liu (2019), "Security and privacy on Blockchain", *ACM Comput. Surv.*, **52(3)**, DOI: 10.1145/3316481.
- [15] S. Singh, A.S.M.S. Hosen, B. Yoon (2021), "Blockchain security attacks, challenges, and solutions for the future distributed IoT network", *IEEE Access*, **9**, pp.13938-13959, DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3051602.
- [16] <https://www.intelighenthq.com/12-bitcoin-and-blockchain-thoughtsand-quotes-you-need-to-read>, accepted 01 September 2022.
- [17] <https://helpex.vn/article/bao-mat-va-quyen-rieng-tu-cua-blockchain-60a5c9183c25e7505ac54f74>, accepted 01 September 2022.
- [18] P. Freni, E. Ferro, R. Moncada (2022), "Tokenomics and Blockchain tokens: A design-oriented morphological framework", *Blockchain Res. Appl.*, **3(1)**, DOI: 10.1016/j.bcr.2022.100069.
- [19] Z. Schreiber (2020), "k-Root-n: An efficient algorithm for avoiding short term double-spending alongside distributed ledger technologies such as Blockchain", *Information*, **11(2)**, DOI: 10.3390/info11020090.
- [20] V.A. Thakor, M.A. Razzaque, M.R.A. Khandaker (2021), "Lightweight cryptography algorithms for resource-constrained IoT devices: A review, comparison and research opportunities", *IEEE Access*, **9**, pp.28177-28193, DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3052867.
- [21] S.A. Theotokis, D. Spinellis (2004), "A survey of peer-to-peer content distribution technologies", *ACM Comput. Surv.*, **36(4)**, pp.335-371, DOI: 10.1145/1041680.1041681.
- [22] R. Leonard (2010), *Von Neumann, Morgenstern, and The Creation of Game Theory*, Cambridge University Press, DOI: 10.1017/CBO9780511778278.
- [23] R.S.A. Laboratories (2012), *PKCS #1 v2.2: RSA Cryptography Standard*, EMC Corporation Public-Key Cryptography Standards (PKCS), 63pp.
- [24] H. Natarajan, S. Krause, H. Gradstein (2017), *Distributed Ledger Technology and Blockchain*, World Bank, DOI: 10.1596/29053.
- [25] LEDGER, (2022), *The Smartest Way to Secure Your Crypto*, <https://www.ledger.com/>, accepted 01 September 2022.
- [26] <https://cdnjs.cloudflare.com/ajax/libs/crypto-js/3.1.9-1/core.min.js>, accepted 01 September 2022.
- [27] J. Chen, F. You (2020), "Application of homomorphic encryption in Blockchain data security", *Proceedings of the 2020 4th International Conference on Electronic Information Technology and Computer Engineering*, pp.205-209, DOI: 10.1145/3443467.3443754.
- [28] V. Mattila, P. Dwivedi, P. Gauri (2022), "Homomorphic encryption in Sire Blockchain", *Int. J. Soc. Sci. Manag. Rev.*, **5(2)**, DOI: 10.37602/IJSSMR.2022.5219.

Tổng hợp và đặc trưng tính chất điện, điện hóa của màng graphene pha tạp đồng clorua

Cao Thị Thanh¹, Phan Nguyễn Đức Được², Nguyễn Thị Huyền¹, Phạm Văn Trình¹, Nguyễn Duy Long³, Cao Tuấn Anh⁴, Nguyễn Xuân Nghĩa⁵, Trần Đại Lâm⁶, Phan Ngọc Minh⁷, Elena D. Obratsova⁸, Nguyễn Văn Chúc^{1,7*}

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Nha Trang, 2 Nguyễn Đình Chiểu, phường Vĩnh Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

³Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 đường Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trường Đại học Tân Trào, km 6, xã Trung Môn, huyện Yên Sơn, tỉnh Tuyên Quang, Việt Nam

⁵Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, phường Cống Vị, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

⁶Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁷Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁸Viện Vật lý Đại cương A.M. Prokhorov, CHLB Nga

Ngày nhận bài 8/10/2021; ngày chuyển phản biện 13/10/2021; ngày nhận phản biện 1/11/2021; ngày chấp nhận đăng 5/11/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các màng mỏng vật liệu graphene (Gr) pha tạp đồng clorua (CuCl) đã được chế tạo trên đế đồng (Cu) bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) ở nhiệt độ 1000°C trong môi trường hỗn hợp các khí (Ar, H₂ và CH₄) kết hợp với phương pháp ủ nhiệt ở 220°C để hóa hơi bột CuCl. Hình thái học bề mặt, cấu trúc và các đặc tính điện, điện hóa của các màng Gr pha tạp CuCl (CuCl-Gr) được khảo sát thông qua các phép đo như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tán xạ Raman, điện trở bốn mũi dò và kỹ thuật quét thế vòng. Kết quả nghiên cứu phổ Raman cho thấy có sự dịch vị trí các đỉnh phổ đặc trưng (D, G và 2D) về phía số sóng dài của màng CuCl-Gr so với Gr ban đầu. Kết quả đo điện trở bề mặt bằng phương pháp bốn mũi dò cho thấy màng CuCl-Gr có điện trở bề mặt khoảng 452 ohm/vuông (Ω/□), thấp hơn 2,02 lần so với Gr (913 Ω/□). Kết quả đo đặc trưng điện hóa (CV) trong dung dịch 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} trong 0,1 M PBS (dung dịch đệm photphat) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực vàng (AuE) có phủ màng CuCl-Gr là 21,2 μA, cao hơn gấp 1,6 lần so với điện cực AuE có phủ màng Gr. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy tiềm năng ứng dụng màng CuCl-Gr để phủ lên trên bề mặt các điện cực làm việc giúp tăng độ dẫn và độ nhạy của các cảm biến điện hóa.

Từ khóa: điện, điện hóa, graphene pha tạp CuCl.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Với diện tích bề mặt lớn (2.630 m²/g) [1], độ linh động điện tử cao (200.000 cm²/Vs) [2], độ dẫn điện lớn (2.700 S/cm) [3], độ truyền qua cao (>96%) [4], độ ổn định nhiệt cao, khả năng tương thích sinh học cao... nên vật liệu Gr đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ của nhiều nhà khoa học trên thế giới trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến điện hóa [4-6], cảm biến khí [7], siêu tụ điện [8], pin mặt trời [9], màng mỏng dẫn điện trong suốt [10]... Tuy nhiên, vật liệu Gr thuần là loại vật liệu không có độ rộng vùng cấm, vì vậy sẽ bị hạn chế trong các lĩnh vực điện tử, quang điện tử... Để tăng khả năng ứng dụng của vật liệu Gr, đặc biệt trong lĩnh vực cảm biến điện hóa, nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã tìm cách pha tạp các nguyên tử như ni tơ (N), boron (B), photpho (P), lưu huỳnh (S), clo (Cl)... vào trong mạng nền Gr với mục đích là mở rộng độ rộng vùng cấm. Đối với lĩnh vực cảm biến điện hóa trên cơ sở sử dụng vật liệu Gr phủ trên bề mặt điện cực làm việc, việc pha tạp các nguyên tử như N [11], B [12], P [13], S [14], Cl [15] sẽ giúp cải thiện đáng kể khả năng ưa nước để tăng mức độ tương thích với các chất nhận biết, cải thiện

độ dẫn điện, tăng tốc độ truyền điện tử và khả năng xúc tác của vật liệu Gr. Bên cạnh việc pha tạp các nguyên tử nêu trên, gần đây một số nhóm nghiên cứu trên thế giới cũng đã tìm cách pha tạp một số vật liệu với độ dẫn cao như CuCl, CuCl₂ vào trong mạng nền vật liệu Gr nhằm ứng dụng trong thiết bị quang điện tử [16, 17] và che chắn điện từ [18]. Theo hiểu biết của chúng tôi thì cho đến nay mới chỉ có nhóm nghiên cứu của M.G. Rybin và cs (2018) [17] pha tạp thành công vật liệu CuCl trên màng Gr được phủ trên bề mặt đế thạch anh và khảo sát tính chất điện của chúng, trong khi đó chưa có bất kỳ nhóm nghiên cứu nào trên thế giới thực hiện pha tạp trực tiếp CuCl trên mạng nền Gr trên đế Cu. Ưu điểm của việc tổng hợp trực tiếp CuCl trên mạng nền Gr trên đế Cu so với thạch anh đó là bằng phương pháp ăn mòn hóa học có thể dễ dàng loại bỏ đế Cu và chuyển lớp màng Gr pha tạp CuCl lên trên bề mặt các loại đế khác nhau như silic, vi điện cực cảm biến điện hóa... để phục vụ cho mục đích nghiên cứu và thử nghiệm ứng dụng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu điều kiện công nghệ CVD để tổng hợp các màng Gr với chất lượng cao (hai lớp), sau đó bằng phương pháp ủ nhiệt để pha tạp vật liệu

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

Fabrication and electrical, electrochemical characteristics of copper chloride-doped graphene films

Thi Thanh Cao¹, Nguyen Duc Duoc Phan²,
Thi Huyen Nguyen¹, Van Trinh Pham¹, Duy Long Nguyen³,
Tuan Anh Cao⁴, Xuan Nghia Nguyen⁵, Dai Lam Tran⁶,
Ngoc Minh Phan⁷, Elena D. Obraztsova⁸, Van Chuc Nguyen^{1, 7*}

¹Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST),
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Nha Trang University, 2 Nguyen Dinh Chieu Street,
Vinh Tho Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

³University of Engineering and Technology, Vietnam National University - Hanoi,
144 Xuan Thuy Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁴Tan Trao University,
Km 6, Trung Mon Commune, Yen Son District, Tuyen Quang Province, Vietnam

⁵Institute of Physics, VAST,
10 Dao Tan Street, Cong Vi Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam

⁶Institute of Tropical Technology, VAST,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁷Graduate University of Science and Technology, VAST,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁸A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russia

Received 8 October 2021; revised 1 November 2021; accepted 5 November 2021

Abstract:

In this study, the thin films of graphene (Gr) doped with copper (I) chloride (CuCl) were fabricated on a copper (Cu) substrate by chemical vapour deposition method at 1000°C in a mixture of gases (Ar, H₂, and CH₄) combined with annealing method at 220°C to vapourise CuCl powder. The morphology, structure, electrical, and electrochemical characteristics of the CuCl-doped Gr films (CuCl-Gr) were investigated via field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy, four-probe method and cyclic voltammetry. The results of Raman spectroscopy showed that there is a shift of the characteristic peaks (D, G and 2D) toward higher frequencies of the CuCl-Gr film compared to the pristine Gr film. The surface resistance measurement results exhibited that the CuCl-Gr film has a surface resistance of about 452 ohm/square ($\Omega/\square$), 2.02 times lower than that of the Gr film (913 $\Omega/\square$). The electrochemical characteristic measurement results in 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} with 0.1 M PBS proved that the peak response current of the gold electrode (AuE) coated with CuCl-Gr film is 21.2 μ A, 1.6 times higher than that of the AuE coated with Gr. These research results showed a great potential of using CuCl-Gr film to cover the surface of working electrodes in increasing the conductivity and sensitivity of electrochemical sensors.

Keywords: CuCl-doped graphene film, electrical, electrochemical.

Classification number: 1.3

CuCl lên trên bề mặt màng Gr trên đế Cu. Bằng phương pháp ăn mòn hóa học, các màng Gr và CuCl-Gr được chuyển từ bề mặt đế Cu sang bề mặt các đế Si/SiO₂ để khảo sát tính chất điện trở bề mặt và chuyển sang các đế điện cực làm việc để khảo sát tính chất điện hóa.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

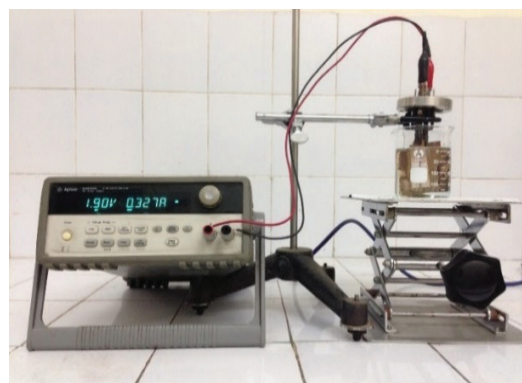
2.1. Vật liệu

Đế Cu đa tinh thể với chiều dày 25 μ m được mua từ Công ty Alfa-Aesar (Mỹ), PBS, pH 7,4 được mua từ Công ty Sigma-Aldrich (Mỹ). Điện cực in ba chân (AuE) có điện cực làm việc bằng vàng đường kính 1,6 mm (model DRP-C22AT), điện cực đối cũng là điện cực vàng, điện cực so sánh là Ag được mua từ Công ty DropSens (Tây Ban Nha).

2.2. Chuẩn bị đế Cu

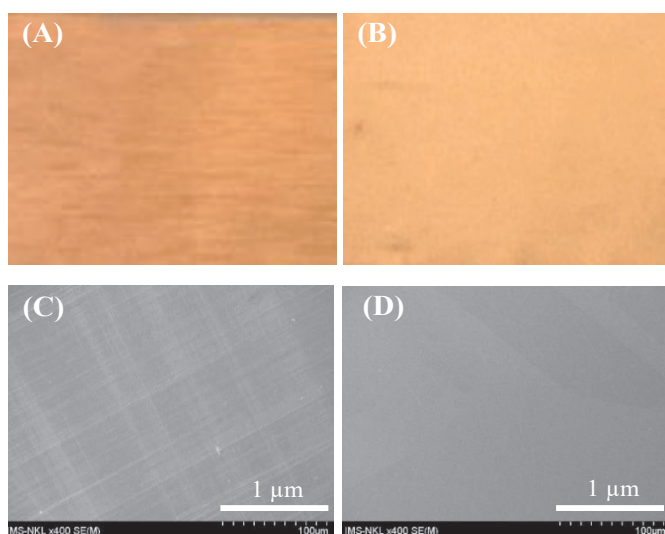
Hình thái học bề mặt của đế Cu ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng và độ đồng đều của màng Gr tạo thành. H. Wang và cs (2012) [19] đã chỉ ra rằng, các mầm Gr thường bắt đầu từ các vị trí sai hỏng và các biên hạt của Cu. Với những đế Cu có bề mặt lồi lõm thường cho màng Gr với chất lượng và độ đồng đều không cao. Ngược lại, với những đế Cu có bề mặt phẳng thường cho màng Gr với chất lượng và độ đồng đều cao [20]. Chính vì vậy, việc làm phẳng bề mặt đế Cu trước khi CVD để tổng hợp màng Gr là hết sức cần thiết.

Trước khi tổng hợp màng Gr, đế Cu được làm sạch bề mặt bằng rung siêu âm trong dung dịch acetone (20 phút) và isopropanol (20 phút) để loại bỏ các chất bẩn hữu cơ. Tiếp theo, đế Cu được làm phẳng bề mặt bằng phương pháp đánh bóng điện hóa trong dung dịch axit H₃PO₄ 85% tại điện thế 1,9 V trong thời gian 15 phút (hình 1). Sau quá trình làm phẳng bề mặt, đế Cu được rửa sạch 5 lần bằng nước khử ion và rung siêu âm trong dung dịch isopropanol 20 phút để loại bỏ axit dư. Cuối cùng, đế Cu được sấy khô bằng khí N₂ và được bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng tổng hợp màng Gr.



Hình 1. Ảnh chụp hệ thiết bị đánh bóng đế Cu.

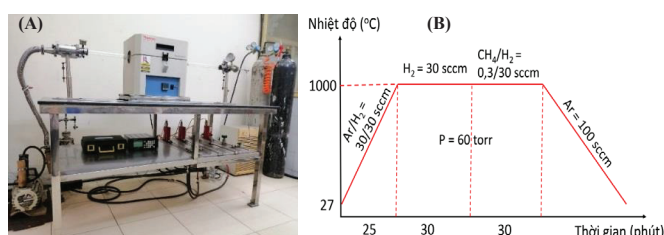
Ảnh chụp và ảnh FESEM ở hình 2 cho thấy, trên bề mặt của đế Cu sau khi đánh bóng điện hóa không còn xuất hiện những vết xước lồi lõm, mà thay vào đó là bề mặt rất phẳng.



Hình 2. Ảnh chụp và ảnh FESEM để Cu trước khi đánh bóng (A, C) và sau khi đánh bóng điện hóa (B, D).

2.3. Tổng hợp màng Gr trên đế Cu

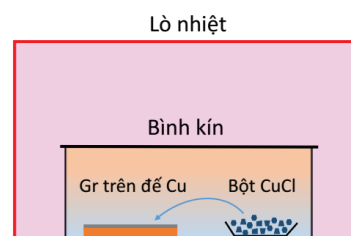
Hình 3A là ảnh chụp hệ thiết bị CVD được xây dựng và lắp đặt tại Viện Khoa học Vật liệu sử dụng để tổng hợp vật liệu màng Gr. Quá trình tổng hợp màng Gr trên đế Cu được trình bày như hình 3B. Các tấm Cu được đặt lên trên thuyền thạch anh và được đưa vào trong ống thạch anh. Trước quá trình CVD, toàn bộ đường ống dẫn khí và ống thạch anh được làm sạch bằng khí Ar với lưu lượng 500 sccm ($\text{cm}^3/\text{phút}$) trong thời gian 30 phút. Lò nhiệt được nâng từ nhiệt độ phòng (27°C) đến 1.000°C dưới áp suất 60 torr trong hỗn hợp các khí $\text{Ar}/\text{H}_2=30/30$ sccm trong thời gian 25 phút. Tiếp theo, nhiệt độ lò được duy trì ở nhiệt độ 1.000°C trong thời gian 30 phút với lượng khí $\text{H}_2=30$ sccm để khử bề mặt đồng oxít (CuO , Cu_2O) thành Cu giúp cho quá trình mọc Gr được thuận lợi. Để tổng hợp màng Gr trên đế Cu, một lượng khí CH_4 0,3 sccm được đưa vào ống phản ứng trong thời gian 30 phút. Sau quá trình CVD, ngừng thổi các khí CH_4 , H_2 và hạ nhiệt độ ống lò phản ứng xuống nhiệt độ phòng với lưu lượng khí Ar là 100 sccm.



Hình 3. Ảnh chụp hệ thiết bị CVD (A) và quy trình tổng hợp màng Gr trên đế Cu (B).

2.4. Tổng hợp màng CuCl-Gr trên đế Cu

Phương pháp pha tạp CuCl lên trên bề mặt màng Gr của đế Cu được thực hiện như pha tạp CuCl lên trên bề mặt màng Gr phủ trên đế thạch anh [17]. CuCl được pha tạp lên trên bề mặt màng Gr thông qua quá trình CVD của bột CuCl ở nhiệt độ 200°C trong thời gian 4 giờ (hình 4).



Hình 4. Hình vẽ mô tả sự lắng đọng pha hơi của CuCl lên trên bề mặt màng Gr.

2.5. Tách và chuyển màng Gr, CuCl-Gr lên trên bề mặt đế Si/SiO₂ và để điện cực

Một trong những lợi thế của việc sử dụng kim loại Cu để tổng hợp màng Gr là màng Gr sau khi tổng hợp CVD có thể dễ dàng được bóc tách và chuyển sang các loại đế khác bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Các muối thường được sử dụng để ăn mòn Cu là FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Nghiên cứu của Y.Y. Wang và cs (2013) [21] đã chỉ ra rằng, để Cu được ăn mòn bằng dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ cho chất lượng của màng Gr là tốt nhất và có chứa ít tạp chất nhất. Do đó, để tách chuyển màng Gr và CuCl-Gr từ đế Cu sang đế Si/SiO₂ để đo FESEM, Raman, điện trở bề mặt và sang để điện cực để đo đặc tính điện hóa, chúng tôi đã sử dụng dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ có nồng độ 0,3 M để ăn mòn đế Cu. Để đảm bảo màng Gr và CuCl-Gr không bị rách trong quá trình ăn mòn và chuyển từ đế Cu sang đế khác, các màng Gr và CuCl-Gr đã được giữ cố định bằng khung Teflon.

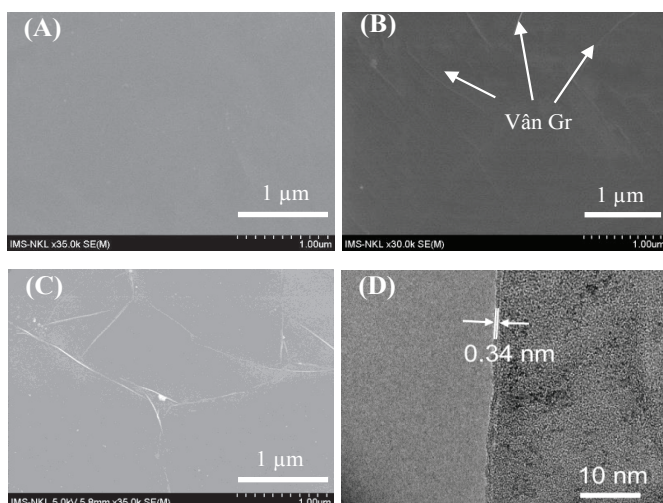
2.6. Thiết bị đo đặc tính của mẫu

Hình thái học bề mặt màng Gr và CuCl-Gr được đánh giá thông qua FESEM (Hitachi S-4800). Số lớp Gr được đo trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, FEI Tecnai G20). Phổ Raman của các mẫu được đo trên hệ thiết bị XploRA với nguồn laser kích thích bước sóng 532 nm. Điện trở bề mặt của các màng Gr và CuCl-Gr được đo trên hệ thiết bị đo bốn mũi dò. Toàn bộ các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ thiết bị điện hóa cầm tay Dropsens μstat-i400 (Metrohm Co., Ltd., Thụy Sĩ). Điện hóa của màng Gr và CuCl-Gr được khảo sát thông qua phép đo đáp ứng dòng CV trong 3 mM dung dịch $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ở dải đo 0,3-0,6 V với tốc độ quét 100 mV/s, bước quét 10 mV.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái học bề mặt của màng Gr và CuCl-Gr

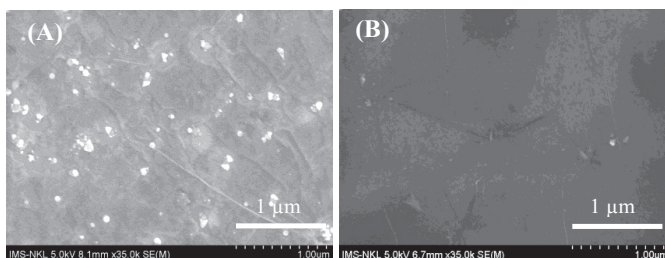
Kết quả ảnh chụp FESEM (hình 5A và 5B) cho thấy, với thời gian CVD 30 phút, bề mặt của đế Cu đã được phủ kín bởi màng Gr. Sự xuất hiện của các vân sáng trên bề mặt màng Gr (hình 5B) được cho là biên của màng Gr hình thành bởi sự khác nhau về hệ số giãn nở nhiệt của màng Gr ($\alpha_{\text{Gr}}=-6 \times 10^{-6}/\text{K}$) và đế Cu ($\alpha_{\text{Cu}}=24 \times 10^{-6}/\text{K}$) trong quá trình hạ nhiệt CVD [22]. Bằng cách quan sát độ đậm nhạt, mật độ và kích thước của các vân sáng trên đế Cu thông qua ảnh FESEM cũng có thể đánh giá được độ dày và đồng đều của màng Gr. Màng Gr càng dày thì vân sáng càng đậm và mật độ vân càng dày. Để có thể đo phổ Raman và điện trở bề mặt của màng Gr, mẫu Gr mọc trên bề mặt đế Cu đã được ăn mòn và chuyển sang bề mặt đế Si/SiO₂. Hình 5C là ảnh FESEM màng mỏng Gr được



Hình 5. Ảnh FESEM bề mặt đế Cu. (A) Trước khi CVD; **(B)** Sau khi CVD; **(C)** FESEM bề mặt màng Gr phủ trên đế Si/SiO₂; **(D)** HRTEM màng Gr.

bóc tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế Si/SiO₂. Sự xuất hiện nhiều vết gấp trên bề mặt màng Gr là do quá trình chuyển màng gây ra. Để quan sát được số lớp, màng Gr được tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang lưới TEM. Hình 5D là ảnh HRTEM của màng Gr. Ảnh này cho thấy màng Gr tổng hợp được có số lớp là hai và khoảng cách giữa các lớp là 0,34 nm.

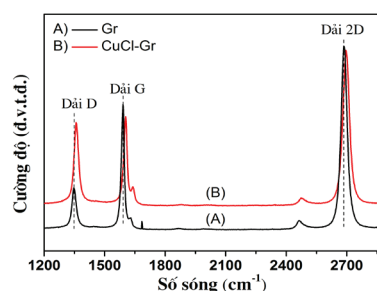
Hình 6A và 6B lần lượt là ảnh FESEM bề mặt màng CuCl-Gr trên đế Cu và sau khi ăn mòn đế Cu rồi chuyển sang đế Si/SiO₂. So sánh với ảnh FESEM bề mặt màng Gr trên đế Cu trước khi pha tạp CuCl (hình 5B) cho thấy, sau khi pha tạp CuCl, bề mặt màng Gr trên đế Cu (hình 6A) có sự gồ ghề hơn với nhiều hạt nhỏ mịn bên cạnh những hạt tinh thể CuCl lớn màu trắng với kích thước khoảng vài chục nm. Bề mặt màng CuCl-Gr sau khi ăn mòn đế Cu và chuyển sang Si/SiO₂ (hình 6B) cũng cho thấy bề mặt màng Gr không phẳng và xuất hiện nhiều hạt tinh thể CuCl rất nhỏ. Kết quả này cũng đã được M.G. Rybin và cs (2018) [17] quan sát trước đó với những mẫu CuCl-Gr phủ trên đế thạch anh.



Hình 6. Ảnh FESEM bề mặt màng CuCl-Gr trên đế Cu (A) và Si/SiO₂ (B).

3.2. Phổ Raman mẫu Gr và CuCl-Gr

Để thấy rõ hơn về sự có mặt của CuCl trên bề mặt màng Gr, các mẫu Gr và CuCl-Gr được phủ trên bề mặt đế Si/SiO₂ đã được đo Raman. Kết quả đo phổ Raman (hình 7A và 7B) cho thấy, mẫu Gr trước và sau khi pha tạp CuCl đều có sự xuất hiện của 3 đỉnh



Hình 7. Phổ Raman màng Gr (A) và CuCl-Gr trên đế Si/SiO₂ (B).

đặc trưng là D, G và 2D. Trong đó, đỉnh D thể hiện sự sai hỏng về cấu trúc và tạp các bon vô định hình trong cấu trúc của graphite. Đỉnh G thể hiện độ trật tự và tinh khiết của graphite. Đỉnh 2D là đặc trưng của cấu trúc Gr. Một số nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G tương ứng với số lớp Gr [23, 24]. Nếu $I_{2D}/I_G \sim 2-3$ là màng Gr một lớp, $1 < I_{2D}/I_G < 2$ là màng Gr hai lớp và màng Gr đa lớp với $I_{2D}/I_G < 1$. Phổ Raman của màng Gr cho thấy $I_{2D}/I_G \sim 1,4$, kết quả này chứng tỏ màng Gr là hai lớp. Kết quả này cũng đã được khẳng định bằng ảnh HRTEM (hình 5D). Vị trí các đỉnh D, G và 2G trong phổ Raman của màng Gr sau khi pha tạp CuCl đều có sự dịch về phía số sóng dài khoảng 11 cm⁻¹. Kết quả sự dịch chuyển vị trí các đỉnh D, G và 2D về phía số sóng dài cũng đã được quan sát trước đó bởi M.G. Rybin và cs (2018) [17]. Như chúng ta đã biết, vật liệu Gr thuần là vật liệu không có độ rộng vùng cấm, vì vậy vị trí đỉnh G trong phổ Raman hầu như sẽ không có sự dịch chuyển khi không có sự pha tạp. Đối với các mẫu Gr sau khi pha tạp CuCl, sự dịch chuyển đỉnh G về phía số sóng dài chứng tỏ đã có sự mở rộng vùng cấm. Việc mở rộng độ rộng vùng cấm trong mạng nền Gr sẽ làm tăng độ linh động của điện tử vật liệu Gr [17]. Ngoài ra việc pha tạp CuCl đã gây ra sự sai hỏng cấu trúc màng Gr (có thể một vài vị trí của các bon đã được thay thế bởi CuCl), kết quả này được thể hiện thông qua sự tăng tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu CuCl-Gr (0,95) so với Gr (0,42) (bảng 1).

Bảng 1. So sánh vị trí các đỉnh phổ Raman (D, G, 2D) và tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của các màng Gr và CuCl-Gr.

Tên mẫu	Vị trí đỉnh D (cm ⁻¹)	Vị trí đỉnh G (cm ⁻¹)	Vị trí đỉnh 2D (cm ⁻¹)	Tỷ lệ cường độ I_D/I_G
Gr	1.348	1.591	2.685	0,42
CuCl-Gr	1.359	1.603	2.696	0,95

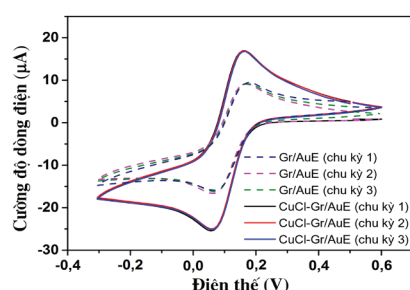
3.3. Đặc trưng tính chất điện của các màng Gr và CuCl-Gr

Độ dẫn điện của các màng Gr và CuCl-Gr được đánh giá thông qua phép đo điện trở bề mặt. Kết quả đo được xác định tại 5 điểm ngẫu nhiên trên bề mặt vật liệu, điện trở bề mặt của màng Gr thay đổi từ 826 đến 1006 Ω/□, giá trị trung bình khoảng 913 Ω/□, kết quả này phù hợp với Gr đa lớp [25]. Điện trở bề mặt của màng CuCl-Gr nằm trong khoảng 425-480 Ω/□ với giá trị trung bình là 452 Ω/□, điện trở bề mặt giảm đi khoảng 2,02 lần được giải thích là do sự tham gia dẫn điện của CuCl với vai trò như là các tâm tạp.

3.4. Đặc trưng tính chất điện hóa của màng Gr và CuCl-Gr

Để thấy rõ ảnh hưởng của việc pha tạp CuCl lên tính chất điện hóa của màng Gr, chúng tôi đã so sánh đáp ứng dòng CV với 3 chu kỳ quét của điện cực Gr/AuE và CuCl-Gr/AuE trong dung dịch

3 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0,1 M PBS với cùng tốc độ quét 100 mV/s (hình 8). Kết quả cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực Gr/AuE với 3 chu kỳ quét khác nhau (đường nét đứt) có sự thay đổi nhỏ, với giá trị trung bình là 13,3 μA . Trong khi đó, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực CuCl-Gr/AuE với 3 chu kỳ quét khác nhau (đường nét liền) thì gần như không có sự thay đổi, với giá trị trung bình là 21,2 μA . Với việc phủ vật liệu Gr và CuCl-Gr lên trên bề mặt điện cực làm việc AuE hình tròn với đường kính 1,6 mm², mật độ dòng đáp ứng của điện cực Gr/AuE và CuCl-Gr/AuE được xác định lần lượt là 665 và 1.060 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Như vậy, so với điện cực Gr/AuE, CuCl-Gr/AuE có độ ổn định hơn và đỉnh dòng đáp ứng của điện cực CuCl-Gr tăng lên khoảng 1,6 lần. Kết quả này cho thấy, vật liệu CuCl-Gr đã làm tăng tốc độ truyền điện tử giữa điện cực và dung dịch điện ly.



Hình 8. Dòng đáp ứng CV với 3 chu kỳ quét của các điện cực Gr/AuE (đường nét đứt) và CuCl-Gr/AuE (đường nét liền) trong dung dịch 3 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0,1 M PBS với tốc độ quét 100 mV/s.

4. Kết luận

Bằng phương pháp CVD ở nhiệt độ 1.000°C trong môi trường hỗn hợp các khí (Ar , H_2 và CH_4) đã tổng hợp thành công các màng Gr với chiều dày khoảng 2 lớp trên đế Cu. Bằng phương pháp ủ nhiệt để hóa hơi bột CuCl ở nhiệt độ 220°C trong môi trường không khí đã tổng hợp thành công màng CuCl-Gr. So sánh với màng Gr, CuCl-Gr có vị trí đỉnh G trong phổ Raman dịch về phía số sóng dài (khoảng 11 cm^{-1}), điện trở bề mặt giảm khoảng 2,02 lần và đỉnh dòng đáp ứng điện hóa cao gấp 1,6 lần. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy tiềm năng ứng dụng màng CuCl-Gr để phủ lên trên bề mặt các điện cực làm việc giúp tăng độ dẫn, độ nhạy của các cảm biến điện hóa.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của nhiệm vụ hợp tác quốc tế cấp Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam (mã số QTRU01.14/20-21) và đề tài VAST03.06/22-23. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, et al. (2008), "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, **8**, pp.3498-3502, DOI: 10.1021/nl802558y.
- [2] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, et al. (2008), "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Communications*, **146**, pp.351-355, DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [3] H. Murata, Y. Nakajima, N. Saitoh, et al. (2019), "High-electrical-conductivity multilayer graphene formed by layer exchange with controlled thickness and interlayer", *Scientific Reports*, **9**, DOI: 10.1038/s41598-019-40547-0.

- [4] P.N.D. Duoc, N.H. Binh, T.V. Hau, et al. (2020), "A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic(V) detection", *J. Hazard. Mater.*, **400**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123185.
- [5] C.T. Thanh, N.H. Binh, N.V. Tu, et al. (2018), "An interdigitated ISFET-type sensor based on LPCVD grown graphene for ultrasensitive detection of carbaryl", *Sens. Actuators B Chem.*, **260**, pp.78-85, DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.191.
- [6] C.T. Thanh, N.H. Binh, P.N.D. Duoc, et al. (2021), "Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/double-walled carbon nanotubes/octahedral Fe_3O_4 /chitosan composite for glyphosate detection", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **106**, pp.1017-1023, DOI: 10.1007/s00128-021-03179-7.
- [7] H.S. Hong, N.H. Ha, D.D. Thinh, et al. (2021), "Enhanced sensitivity of self-powered NO_2 gas sensor to sub-ppb level using triboelectric effect based on surface-modified PDMS and 3D-graphene/CNT network", *Nano Energy*, **87**, DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106165.
- [8] S.P. Lee, G. Ali, H.H. Hegazy, et al. (2021), "Optimizing reduced graphene oxide aerogel for supercapacitor", *Energy Fuels*, **35**, pp.4559-4569, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c04126.
- [9] N.N. Anh, N.V. Chuc, B.H. Thang, et al. (2020), "Solar cell based on hybrid structural SiNW/poly(3,4 ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate)/graphene", *Global Challenges*, **4**, DOI: 10.1002/gch2.202000010.
- [10] Y. Ma, L. Zhi (2019), "Graphene-based transparent conductive films: Material systems, preparation and applications", *Small Methods*, **3**, DOI: 10.1002/smt.201800199.
- [11] H. Teng, J. Song, G. Xu, et al. (2020), "Nitrogen-doped graphene and conducting polymer PEDOT hybrids for flexible supercapacitor and electrochemical sensor", *Electrochimica Acta*, **355**, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136772.
- [12] M.H. Ghanbari, Z. Norouzi, M.M. Ghanbari (2020), "Using a nanocomposite consist of boron-doped reduced graphene oxide and electropolymerized β -cyclodextrin for flunitrazepam electrochemical sensor", *Microchemical Journal*, **156**, DOI: 10.1016/j.microc.2020.104994.
- [13] K. Chu, F. Wang, X. Zhao, et al. (2017), "Electrochemical dopamine sensor based on P-doped graphene: Highly active metal-free catalyst and metal catalyst support", *Materials Science & Engineering C*, **81**, pp.452-458, DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.053.
- [14] Y. Fu, Y. Yang, T. Tuersun, et al. (2018), "Simple preparation and highly selective detection of silver ions using an electrochemical sensor base on sulfur-doped graphene and a 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine composite modified electrode", *Analyst*, **143**, pp.2076-2082.
- [15] K.P. Wang, Y.C. Zhang, X. Zhang, et al. (2019), "Green preparation of chlorine-doped graphene and its application in electrochemical sensor for chloramphenicol detection", *SN Applied Sciences*, **157**, DOI: 10.1007/s42452-019-0174-4.
- [16] B. Sun, D. Zhou, C. Wang, et al. (2017), "Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high performance polymer solar cells", *Organic Electronics*, **44**, pp.176-182, DOI: 10.1016/j.orgel.2017.02.020.
- [17] M.G. Rybin, V.R. Islamova, E.A. Obratsova (2018), "Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride", *Applied Physics Letters*, **112**, DOI: 10.1063/1.5006001.
- [18] K. Pang, X. Liu, Y. Liu, et al. (2021), "Highly conductive graphene film with high-temperature stability for electromagnetic interference shielding", *Carbon*, **179**, pp.202-208, DOI: 10.1016/j.carbon.2021.04.027.
- [19] H. Wang, G. Wang, P. Bao, et al. (2012), "Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, pp.3627-3630, DOI: 10.1021/ja2105976.
- [20] Z. Luo, Y. Lu, D.W. Singer, et al. (2011), "Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure", *Chem. Mater.*, **23**, pp.1441-1447, DOI: 10.1021/cm1028854.
- [21] Y.Y. Wang, P.J. Burke (2013), "A large-area and contamination-free graphene transistor for liquid-gated sensing applications", *Appl. Phys. Lett.*, **103**, DOI: 10.1063/1.4816764.
- [22] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla (2011), "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *J. Mater. Chem.*, **21**, pp.3324-3334.
- [23] X. Dong, P. Wang, W. Fang, et al. (2011), "Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure", *Carbon*, **49**, pp.3672-3678, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.04.069.
- [24] N.V. Chuc, N.H. Binh, C.T. Thanh, et al. (2016), "Electrochemical immunosensor for detection of atrazine based on polyaniline/graphene", *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, pp.539-544, DOI: 10.1016/j.jmst.2016.04.004.
- [25] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, et al. (2010), "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, **22**, pp.3906-3924, DOI: 10.1002/adma.201001068.

Tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ cellulose sử dụng xúc tác silica-amorphous carbon và choline chloride:CrCl₃

Phan Bích Hà^{1,2}, Nguyễn Khánh Thy¹, Nguyễn Diệu Linh¹, Nguyễn Thị Thiên Hằng¹, Trần Hoàng Phương^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, phường 4, quận 5, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Viện Y tế Công cộng TP Hồ Chí Minh, 159 Hưng Phú, phường 8, quận 8, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/8/2022; ngày chuyển phản biện 31/8/2022; ngày nhận phản biện 26/8/2022; ngày chấp nhận đăng 30/8/2022

Tóm tắt:

Chất xúc tác silica-amorphous carbon (SAC) gắn nhóm SO₃H bằng phương pháp than hóa không hoàn toàn glucose và sulfon hóa với H₂SO₄ đậm đặc đã được điều chế thành công và xác định cấu trúc bằng phổ hồng ngoại (FTIR), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Vật liệu này được ứng dụng làm xúc tác cho phản ứng tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural (HMF) từ cellulose dưới sự hỗ trợ của dung môi cộng tinh sâu (DES - Deep eutectic solvent) choline chloride (ChCl):CrCl₃. Các kết quả cho thấy, hiệu suất HMF cao nhất tại nhiệt độ phản ứng 140°C trong 1 giờ với hàm lượng cellulose 162 mg, 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIM]Cl) 6 mmol, xúc tác SAC 10 mg và DES ChCl:CrCl₃ 0,5 mmol. Đặc biệt, chất xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng 3 lần với hiệu suất giảm không đáng kể trong quá trình chuyển hóa cellulose thành HMF.

Từ khóa: deep eutectic solvent, xúc tác silica-amorphous carbon, 5-hydroxymethylfurfural.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Gần đây, nhiên liệu sinh học thế hệ thứ hai có nguồn gốc từ cellulose, hemicellulose, lignin đã ra đời và được xem là nguồn nguyên liệu bền vững [1-3]. Sử dụng sinh khối lignocellulose có thể tạo ra hợp chất 2,5-dimethylfural hay còn gọi là xăng sinh học thay cho nguồn nhiên liệu hóa thạch [4-6]. Trong đó, mất xích glucose (fructose) chuyển hóa thành HMF là một mất xích quan trọng. HMF là 1 trong 10 hóa chất nhận được sự quan tâm hàng đầu trên thế giới, chất hóa học nền tảng từ sự chuyển đổi carbohydrate (cellulose, tinh bột, inulin, glucose, fructose...) thành các hợp chất có giá trị [7-9]. HMF lần đầu tiên được công bố vào cuối thế kỷ XIX, khi được tổng hợp bằng inulin đun nóng với acid oxalic ở điều kiện áp suất thấp [10]. Tuy nhiên, hiệu suất và độ chọn lọc của sản phẩm HMF tại thời điểm đó còn rất thấp. Trong những thập kỷ gần đây, một số phương pháp tổng hợp HMF được đưa ra bằng cách sử dụng các xúc tác đồng thể và dị thể, trong đó có đề cập đến xúc tác acid cho thấy những kết quả rất khả quan [11]. Năm 1986, các nhà khoa học đã nghiên cứu việc hình thành HMF bằng sự mất nước của fructose trong môi trường acid và quan sát thấy nồng độ carbohydrate ảnh hưởng đến hiệu suất hình thành HMF, với acid HCl là chất xúc tác, độ chuyển hóa thu được đến 52% và độ chọn lọc HMF đến 63%. Sự chuyển hóa gần như hoàn toàn của fructose, glucose và manose được quan sát thấy với sự có mặt của acid Brønsted là H₂SO₄ ở 120°C phản ứng trong 4 giờ, với dung môi chất lỏng ion [BMIM][Cl] thu được độ chọn lọc HMF là 48% [12]. HMF được ứng dụng rất nhiều trong

đời sống, đặc biệt là trong quy trình tổng hợp xăng sinh học [13, 14]. Các acid Brønsted như H₂SO₄, HMF là chất xúc tác đồng thể được sử dụng khá phổ biến, tuy nhiên việc thu hồi đòi hỏi nhiều quy trình và khó tái sử dụng [15]. Một vật liệu rắn có độ ổn định cao và nhiều acid Brønsted được gắn trên SAC là một xúc tác mới đáp ứng yêu cầu về hóa học xanh [16]. Xúc tác SAC bao gồm tấm nhỏ carbon thơm đa vòng với các nhóm SO₃H và OH đính kèm như một polymer [17-19]. Xúc tác SAC gắn nhóm SO₃H có thể được tái sử dụng nhiều lần thông qua xử lý bằng phản ứng khử hoặc lọc, do đó được xem là xúc tác xanh trong tổng hợp hữu cơ [15].

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Ethyl acetate (>99%, Chemsol), acetone (>99%, Chemsol), diethyl ether (>99%, Chemsol), ethanol (>99%, Chemsol), chloroform (>99%, Chemsol), dichloromethane (>99%, Chemsol), ethylene glycol (>99%, Chemsol), [EMIM]Cl (>99%, Merck), CrCl₃.6H₂O (>99%, Xilong), ZnCl₂ (>99%, Xilong), FeCl₃ (>99%, Xilong), ChCl (>99%, Chemsol).

2.2. Thiết bị

Phản ứng được thực hiện trên máy khuấy từ điều nhiệt IKA RET BASIC (Mỹ), bồn siêu âm DR-MH20. Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân được thực hiện trên máy Bruker Avance II 500 MHz. Quang phổ hồng ngoại được ghi bằng máy FT-IR Bruke (KBr).

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

Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using silica-amorphous carbon and choline chloride:CrCl₃

Bich Ha Phan^{1,2}, Khanh Thy Nguyen¹,
Dieu Linh Nguyen¹, Thi Thien Hang Nguyen¹,
Hoang Phuong Tran^{1*}

¹Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh City,
227 Nguyen Van Cu Street, Ward 4, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Institute Public Health Ho Chi Minh City,
159 Hung Phu Street, Ward 8, District 8, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 18 August 2022; revised 26 August 2022; accepted 30 August 2022

Abstract:

The silica-amorphous carbon bearing SO₃H group was synthesised by incomplete carbonisation of glucose and sulfonation with concentrated H₂SO₄ and the structure was determined by FTIR, XRD, and EDX. In this study, their catalytic activities were investigated in the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from cellulose with choline chloride:CrCl₃ deep eutectic solvent (DES). The results showed the highest yield of HMF at a reaction temperature of 140°C for 1 h with 162 mg cellulose, 6 mmol [EMIM]Cl, 10 mg silica-amorphous carbon and 50% mol DES ChCl:CrCl₃. In particular, the catalyst was able to recover and reuse three times with a small decrease in yield for the conversion of cellulose to HMF.

Keywords: deep eutectic solvent, silica-amorphous carbon, 5-hydroxymethylfurfural.

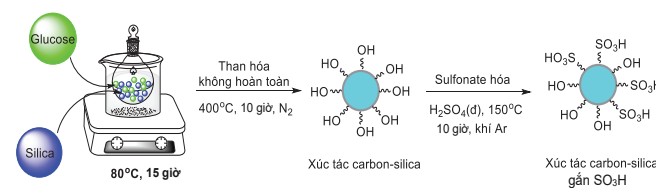
Classification number: 1.4

Định lượng HMF trong quá trình khảo sát điều kiện phản ứng được thực hiện trên máy sắc ký lỏng hiệu năng cao Agilent Technologies 1260 Infinity đầu dò DAD, cột sắc ký InertSustain C18 (5 µm, 4,6x150 mm). Định lượng glucose bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Shimadzu, đầu dò ELSD Alltech. Dữ liệu HRMS (ESI) được thu thập bằng Sciex X500R QTOF.

2.3. Quy trình điều chế xúc tác SAC [16]

Xúc tác SAC được tạo ra từ việc đun hỗn hợp silica gel 60 (0,04-0,06 mm) và glucose với khối lượng 1,0 và 1,2 g trong một bình cầu 25 ml ở 80°C trong vòng 15 giờ. Sau đó than hóa không hoàn toàn ở 400°C trong vòng 10 giờ dưới dòng khí N₂. Trong suốt quá trình than hóa, hỗn hợp chuyển từ trắng sang đen. Tiếp theo, hỗn hợp được sulfonate hóa bằng H₂SO₄ đặc (5 ml) ở 150°C trong vòng 10 giờ dưới dòng khí Ar. Xúc tác tạo thành được rửa nhiều lần với nước cất nóng cho đến khi không

còn ion SO₄²⁻ trong nước lọc. Nước rửa được thử với dung dịch BaCl₂ cho đến khi không còn kết tủa trắng sinh ra. Xúc tác được sấy khô trong tủ sấy ở 100°C trong 2 giờ (hình 1).



Hình 1. Quy trình điều chế xúc tác SAC.

2.4. Phương pháp điều chế DES

DES là một loại chất lỏng ion thể hệ mới được hình thành dựa trên phản ứng giữa chất cho hydrogen và chất nhận hydrogen (theo tỷ lệ thích hợp) ở 100°C đến khi thành chất lỏng đồng nhất. Trong đó, nhiệt độ nóng chảy của DES thấp hơn nhiều so với thành phần riêng lẻ tạo nên DES. Trong nghiên cứu này, 4 DES được tổng hợp với quy mô theo tỷ lệ mol như bảng 1 ở nhiệt độ 100°C trong 30 phút.

Bảng 1. Các DES dùng cho phản ứng chuyển hóa cellulose thành HMF.

DES	Tỷ lệ mol	Quy mô điều chế
ChCl:FeCl ₃	1:2	5 mmol ChCl và 10 mmol FeCl ₃
ChCl:ZnCl ₂	1:2	5 mmol ChCl và 10 mmol ZnCl ₂
ChCl:CrCl ₃	1:3	5 mmol ChCl và 15 mmol CrCl ₃
[EMIM]Cl:Zr(O)Cl ₂	1:1	5 mmol [EMIM]Cl và 10 mmol Zr(O)Cl ₂

2.5. Quy trình tổng hợp HMF

Cho hỗn hợp cellulose (126 mg), dung môi [EMIM]Cl (6 mmol), xúc tác SAC và DES vào bình cầu 25 ml. Hỗn hợp phản ứng được đun nóng bằng bếp khuấy từ ở nhiệt độ 100, 140, 160 và 200°C trong 24 giờ. Tiến trình của phản ứng được theo dõi và định lượng HMF sinh ra bằng HPLC. Việc tinh chế sản phẩm HMF từ hỗn hợp phản ứng được thực hiện bằng cách trích hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng ethyl acetate với diethyl ether (9:1) cho đến khi khảo sát sắc ký bản mỏng (TLC) thấy dung dịch hỗn hợp không còn vết HMF. Tiến hành sắc ký cột trên silica gel để thu được HMF với hệ giải ly là ethyl acetate/hexane. Sản phẩm được xác định cấu trúc bằng HRMS và NMR.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ 9,58 (s, 1H), 7,21 (d, J=3,2 Hz, 1H), 6,51 (d, J=3,2 Hz, 1H) và 4,71 (s, 2H).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ 178,0, 159,5, 153,4, 123,1, 110,2 và 58,0.

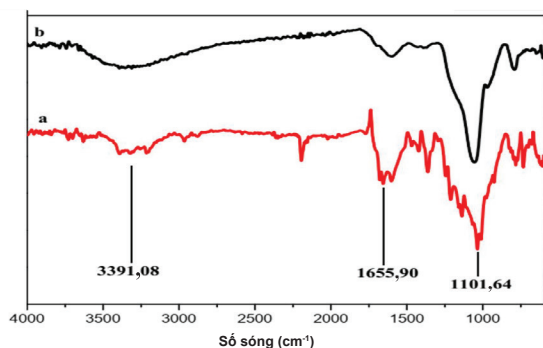
HRMS (ESI) C₆H₇O₃ [M]⁺: m/z theo tính toán là 127,0395, kết quả tìm được là 127,0379.

3. Kết quả và bàn luận

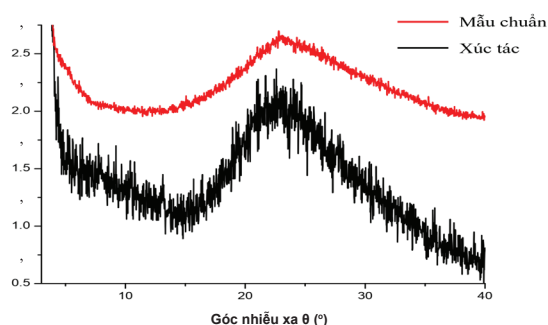
3.1. Xác định cấu trúc của xúc tác SAC

Xúc tác SAC có gắn nhóm SO_3H được điều chế bằng phản ứng than hóa những hợp chất glucose với sự có mặt của silica [20]. Ở bước đầu tiên, glucose và silica được nhiệt phân dưới môi trường khí N_2 ở nhiệt độ cao 400°C . Liên kết C-O-C bị đứt gãy dẫn đến tạo thành nhiều vòng carbon hơn và cấu trúc carbon vô định hình. Sau đó, nhóm SO_3H được gắn vào bằng phản ứng sulfonate hóa với H_2SO_4 đậm đặc. Nếu nhiệt độ than hóa cao hơn xúc tác carbon sẽ trở nên cứng hơn và phân hủy các chuỗi carbon [21]. Trái lại, nếu than hóa ở nhiệt độ thấp hơn thì kích thước các lớp carbon sẽ nhỏ hơn. Do đó, mật độ SO_3H sẽ lớn hơn vì nhóm này chỉ được đính vào rìa của lớp carbon. Tại 400°C là nhiệt độ khảo sát mà phản ứng than hóa cho mật độ SO_3H cao nhất theo tài liệu tham khảo đã được công bố [22, 23].

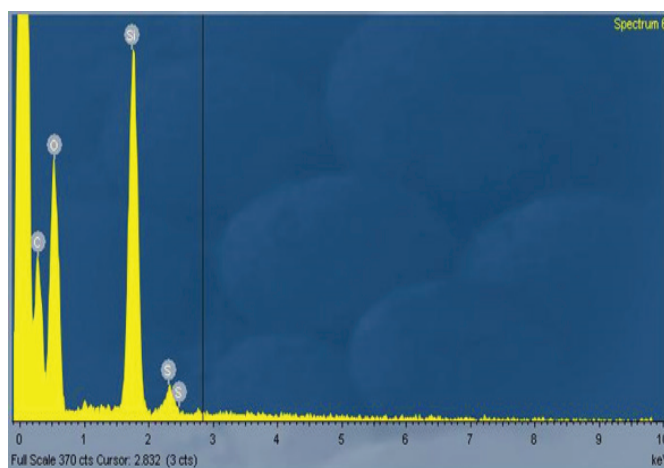
Phổ FT-IR (hình 2) của xúc tác SAC (a) cho thấy tại vị trí $1655,90\text{ cm}^{-1}$ có mũi C=C trong các vòng thơm. Tại $3391,08\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu hấp thụ của nhóm OH. Đồng thời các tín hiệu hấp thụ tại $1460, 1101,64\text{ cm}^{-1}$ là dao động bất đối xứng và đối xứng của nối O=S=O. Từ đó, xúc tác SAC có chứa nhóm SO_3H được hình thành. Tín hiệu hấp thụ các liên kết Si-O-Si dao động $1030-1100\text{ cm}^{-1}$ nên có thể trùng với của O=S=O, phù hợp với tài liệu đã công bố trước đây [16]. Kết quả giản đồ XRD (hình 3) của xúc tác điều chế được cho thấy một tín hiệu nhiễu xạ C(002) rõ và rộng ($2\theta=10-30^\circ$) trùng khớp với công bố của P. Gupta và S. Paul (2011) [16]. Giản đồ EDX (hình 4) cho thấy có sự xuất hiện của C, O, Si và S trong cấu trúc của xúc tác. Kết hợp các số liệu từ FTIR, XRD và EDX cho thấy xúc tác đã được điều chế thành công.



Hình 2. Phổ FT-IR của xúc tác SAC (a) và thu hồi (b).



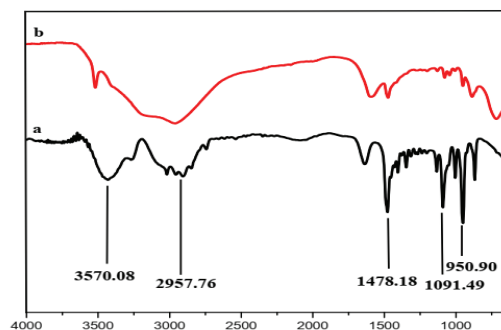
Hình 3. Giản đồ XRD của xúc tác SAC gắn SO_3H .



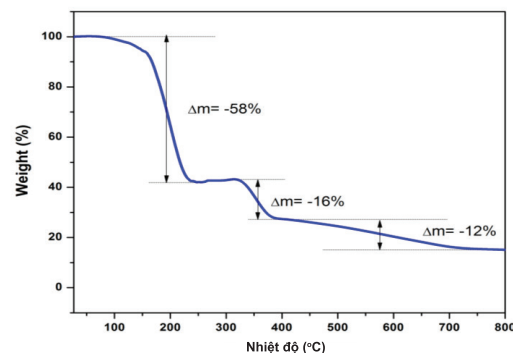
Hình 4. Phổ EDX của xúc tác SAC gắn SO_3H .

3.2. Cấu trúc của DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$

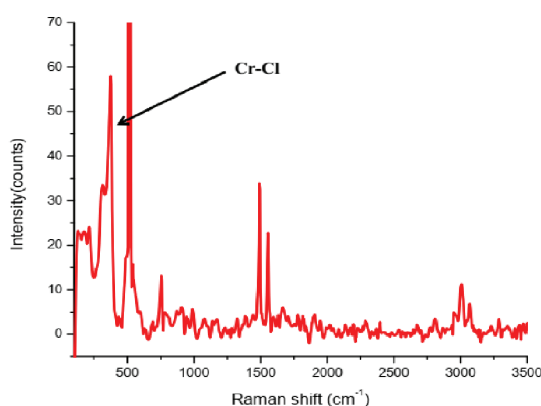
Từ hình 5, phổ FT-IR của ChCl (a) tại vị trí $3570,08\text{ cm}^{-1}$ có sự xuất hiện của nhóm OH, tín hiệu nổi C-H tại $2957,76\text{ cm}^{-1}$. Tại $1091,49\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu của C-N và $950,9\text{ cm}^{-1}$ là tín hiệu của C-O trong ChCl . Các tín hiệu đặc trưng của ChCl đều xuất hiện trên DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$. Đường cong TGA của DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ (hình 6) cho thấy có sự mất nước dưới 150°C , sự phân hủy của các vật liệu hữu cơ có trong DES ở 170°C và phân hủy hoàn toàn ở 450°C . Phổ Raman (hình 7) cho thấy dao động nổi Cr-Cl ở khoảng $320-370\text{ cm}^{-1}$ [24]. Từ các dữ liệu trên cho thấy DES đã được điều chế thành công.



Hình 5. Phổ FT-IR của ChCl (a) và DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ (b).



Hình 6. Phổ TGA của DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$.

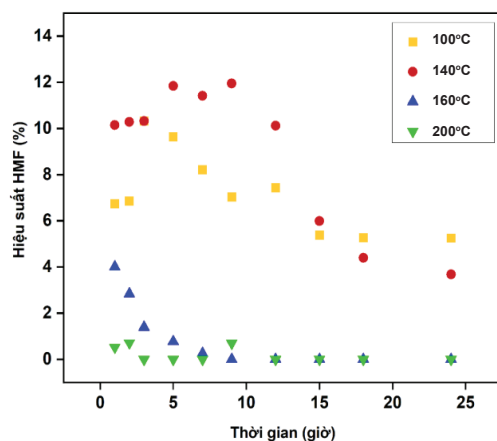


Hình 7. Phổ Raman của DES ChCl:CrCl₃.

3.3. Khảo sát điều kiện phản ứng

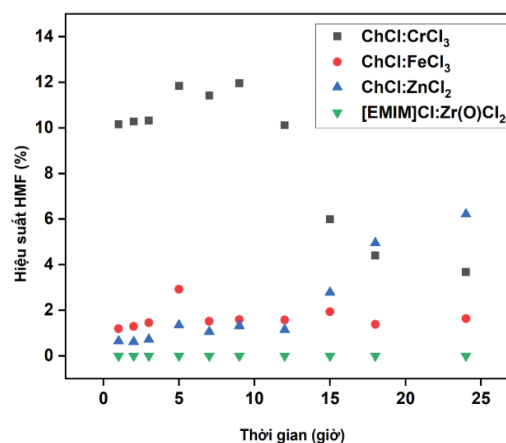
Điều kiện phản ứng khảo sát: cellulose (162 mg), [EMIM]Cl (6 mmol), xúc tác SAC (0, 10 và 20 mg) và DES (50 và 100% mol) khuấy từ ở 100, 140, 160 và 20°C trong 24 giờ.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới phản ứng: Thời gian và nhiệt độ là các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến việc tổng hợp HMF. Kết quả hình 8 cho thấy, ở 160°C hiệu suất HMF đạt được 4% tại 1 giờ và giảm dần đến 9 giờ thì không thấy sự xuất hiện của HMF, khi tăng nhiệt độ lên 200°C, hiệu suất HMF rất thấp (<1%). Từ đó có thể xác nhận rằng, nhiệt độ cao hơn dẫn đến sự phân hủy HMF và hình thành các sản phẩm phụ, đồng thời cũng làm DES ChCl:CrCl₃ mất khả năng hoạt động. Khi thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 100 và 140°C trong 1 giờ đầu hiệu suất HMF lần lượt là 6 và 10%. Ở cả hai nhiệt độ thì hiệu suất HMF lúc đầu đều tăng. Nhưng khi hiệu suất đạt giá trị tối đa, thời gian càng dài thì hiệu suất HMF càng giảm do HMF bị phân hủy theo thời gian. Từ đó có thể thấy rằng, sau 1 giờ phản ứng hiệu suất HMF đạt được là 10% và hiệu suất cao nhất là 12% tại 9 giờ ở 140°C. Nhưng xét về mặt kinh tế và thời gian thì 1 giờ có thể được xem là thời gian tối ưu cho việc tổng hợp HMF do sự chênh lệch hiệu suất HMF tại 9 giờ không đáng kể (xấp xỉ 2%).



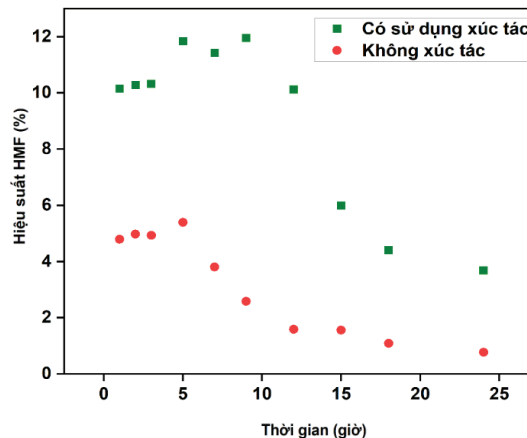
Hình 8. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.

Ảnh hưởng của DES: Kết quả hình 9 cho thấy, với DES ChCl:CrCl₃ và DES ChCl:FeCl₃ cho hiệu suất HMF lúc đầu đều tăng, sau đó giảm dần, tuy nhiên hiệu suất của DES ChCl:CrCl₃ vẫn cao hơn. Riêng DES ChCl:ZnCl₂ cho lượng HMF tăng dần theo thời gian. Với DES [EMIM]Cl:Zr(O)Cl₂ thì không có hiệu quả cho phản ứng chuyển hóa cellulose thành HMF. Qua khảo sát nhận thấy, DES ChCl:CrCl₃ cho hiệu suất HMF cao nhất trong các DES do độ acid Lewis của Cr³⁺ mạnh hơn, giúp đồng phân hóa glucose thành fructose [25]. Do đó, DES ChCl:CrCl₃ được chọn làm chất xúc tác cho quá trình chuyển đổi cellulose thành HMF.



Hình 9. Khảo sát ảnh hưởng của DES.

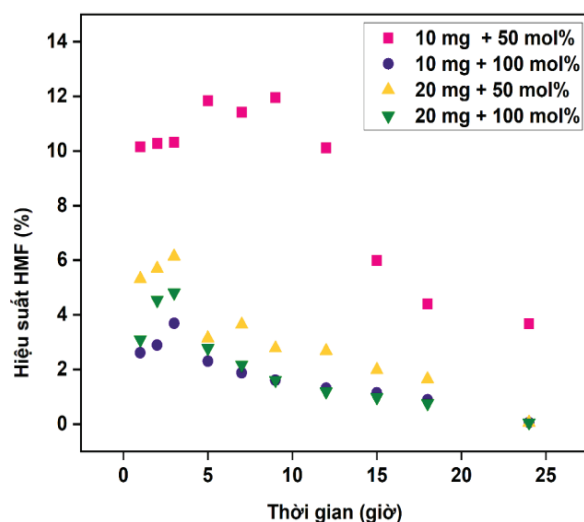
Ảnh hưởng của xúc tác SAC: Kết quả hình 10 cho thấy, khi không có xúc tác thì hiệu suất HMF xấp xỉ 5%; khi cho thêm xúc tác SAC vào phản ứng thì hiệu suất HMF tăng lên đáng kể là 10% (gấp đôi so với không có xúc tác). Điều này chứng tỏ quá trình dehydrate hóa fructose thành HMF được diễn ra nhanh hơn do nhóm SO₃H gắn trên các lớp carbon vô định hình tiếp cận tốt với chất phản ứng.



Hình 10. Khảo sát ảnh hưởng của xúc tác SAC.

Ảnh hưởng hàm lượng xúc tác SAC và DES đến phản ứng:

Với hàm lượng 10 mg xúc tác SAC và 50% mol DES sẽ cho hiệu suất cao nhất, khi tăng lượng xúc tác lên 20 mg thì hiệu suất chỉ bằng một nửa (hình 11). Với việc tăng lượng DES lên 100% mol đều cho hiệu suất HMF không cao (<5%) do độ nhớt hỗn hợp tăng (hình 11).



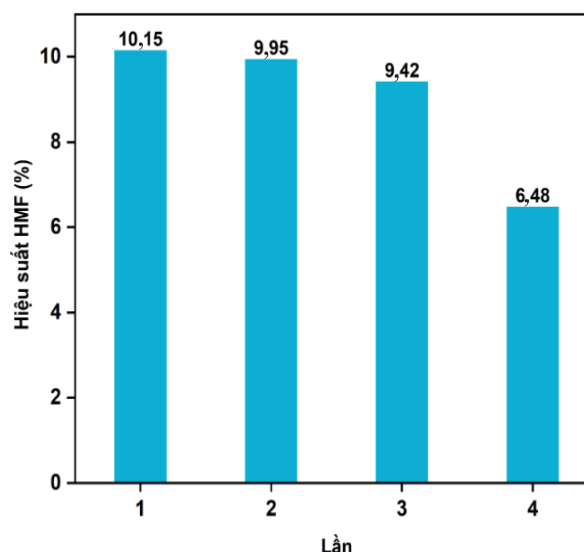
Hình 11. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác SAC và DES.

Tốc độ thủy phân cellulose khá nhanh, hơn nữa glucose và HMF được sản xuất thông qua quá trình thủy phân cellulose cũng tăng lên. Khi lượng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ vượt quá 50% mol, sản lượng của HMF chỉ tăng nhẹ và sau đó giảm rõ rệt. ChCl ảnh hưởng trực tiếp đến độ acid và kiềm của hệ thống phản ứng. Khi lượng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ dùng quá cao, nồng độ các chất phản ứng bị pha loãng và độ nhớt dung dịch tăng, do đó làm giảm quá trình thủy phân cellulose thành glucose.

Xúc tác SAC thúc đẩy tốt quá trình chuyển đổi fructose thành HMF. Nhưng khi tăng hàm lượng xúc tác thành 20 mg thì hiệu suất HMF giảm. Điều này có thể được giải thích bằng sự phân hủy HMF thành sản phẩm phụ do tăng quá nhiều lượng xúc tác SAC. Vì vậy, với 10 mg xúc tác SAC và 50% mol DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ sẽ là điều kiện tốt cho phản ứng tổng hợp HMF từ cellulose.

3.4. Thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác

Cellulose (162 mg), $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (6 mmol), 50% mol DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ khuấy từ ở 140°C và 10 mg xúc tác SAC trong 1 giờ. Sau đó, thu hồi và rửa xúc tác với ethanol rồi đem sấy khô, sau đó tiếp tục tiến hành phản ứng với điều kiện trên.



Hình 12. Hiệu suất HMF khi tái sử dụng xúc tác SAC.

Kết quả hình 12 cho thấy, hiệu suất HMF đạt được hơn 10% trong lần đầu tiên sử dụng xúc tác SAC và giảm xuống còn hơn 6% sau 4 lần sử dụng. Trong 3 lần đầu tiên, hiệu suất HMF thay đổi không đáng kể, do đó xúc tác SAC thu hồi vẫn cho hiệu suất HMF tương đương nhau. Điều này cho thấy chất xúc tác SAC vẫn duy trì tốt hoạt động để chuyển cellulose thành HMF sau khi sử dụng 3 lần.

4. Kết luận

Chất xúc tác SAC với tâm acid Brønsted đã được điều chế bằng cách than hóa không hoàn toàn của D-glucose, sau đó là sulfonate hóa với H_2SO_4 để tạo ra xúc tác rắn có tính acid. Vì là xúc tác dị thể nên có ưu điểm trong việc thu hồi và tái sử dụng, đã có nhiều hướng nghiên cứu về xúc tác này để ứng dụng vào tổng hợp các hợp chất quan trọng. Xúc tác được thử nghiệm hoạt tính trong việc tổng hợp HMF từ cellulose trong $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$. Đặc biệt, chất xúc tác có khả năng thu hồi và tái sử dụng 3 lần với hiệu suất gần như không thay đổi trong quá trình chuyển hóa cellulose thành HMF. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu suất HMF tối ưu tại nhiệt độ phản ứng 140°C trong 1 giờ với hàm lượng cellulose 162 mg, $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 6 mmol, xúc tác SAC 10 mg và DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ 50% mol.

Trong phản ứng tổng hợp HMF từ cellulose sử dụng DES $\text{ChCl}:\text{CrCl}_3$ để thúc đẩy quá trình đồng phân hóa glucose thành fructose, tuy nhiên việc thu hồi DES không được khả thi. Cần tạo ra một xúc tác dị thể có cả tâm acid Lewis và Brønsted để tăng hiệu suất tổng hợp HMF cũng như thu hồi và tái sử dụng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số 562-2022-18-03. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, et al. (2005), "Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass", *Bioresour. Technol.*, **96**, pp.673-686, DOI: 10.1016/j.biortech.2004.06.025.
- [2] J. Jae, G.A. Tompsett, Y.C. Lin, et al. (2010), "Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: Maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis", *Energy Environ. Sci.*, **3**, pp.358-365.
- [3] S. Wang, T.L. Eberhardt, D. Guo, et al. (2022), "Efficient conversion of glucose into 5-HMF catalyzed by lignin-derived mesoporous carbon solid acid in a biphasic system", *Renew. Energy*, **190**, pp.1-10, DOI: 10.1016/j.renene.2022.03.021.
- [4] Y. Wang, C.A. Brown, R. Chen (2018), "Industrial production, application, microbial biosynthesis and degradation of furanic compound, hydroxymethylfurfural (HMF)", *AIMS Microbiol.*, **4**, DOI: 10.3934/microbiol.2018.2.261.
- [5] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa (2008), "Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts", *Green Chemistry*, **10**, pp.1033-1037.
- [6] T. Thananathanachon, T.B. Rauchfuss (2010), "Efficient production of the liquid fuel 2,5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent", *Angew. Chem.*, **122**, pp.6766-6768, DOI: 10.1002/ange.201002267.
- [7] J.J. Bozell, G.R. Petersen (2010), "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited", *Green Chem.*, **12**, pp.539-554, DOI: 10.1039/B922014C.
- [8] R.J.V. Putten, J.C.V.D. Waal, E.D.D. Jong, et al. (2013), "Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources", *Chem. Rev.*, **113**, pp.1499-1597, DOI: 10.1021/cr300182k.
- [9] Q. Ma, M. Guan, D. Fan, et al. (2022), "Production of high-yield 5-hydroxymethylfurfural from crystalline cellulose via one-pot conversion in molten salt hydrate/ acetone and separation", *Fuel*, **324**, DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124678.
- [10] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, et al. (2011), "5-hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications", *Green Chem.*, **13**, pp.754-793.
- [11] L. Ye, Y. Han, X. Wang, et al. (2021), "Recent progress in furfural production from hemicellulose and its derivatives: Conversion mechanism, catalytic system, solvent selection", *Mol. Catal.*, **515**, DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111899.
- [12] H.V.V. Dam, A.P.G. Kieboom, H.V. Bekkum (1986), "The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethylfurfural", *Starch-Stärke*, **38**, pp.95-101, DOI: 10.1002/star.19860380308.
- [13] O.O. James, S. Maity, L.A. Usman, et al. (2010), "Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via hydroxymethylfurfural", *Energy Environ. Sci.*, **3**, pp.1833-1850.
- [14] P. Lanzafame, D.M. Temi, S. Perathoner, et al. (2011), "Etherification of 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) with ethanol to biodiesel components using mesoporous solid acidic catalysts", *Catal. Today*, **175**, pp.435-441, DOI: 10.1016/j.cattod.2011.05.008.
- [15] K. Nakajima, M. Hara (2012), "Amorphous carbon with SO₃H groups as a solid brønsted acid catalyst", *ACS Catal.*, **2**, pp.1296-1304, DOI: 10.1021/cs300103k.
- [16] P. Gupta, S. Paul (2011), "Amorphous carbon-silica composites bearing sulfonic acid as solid acid catalysts for the chemoselective protection of aldehydes as 1, 1-diacetates and for N-, O- and S-acylations", *Green Chem.*, **13**, pp.2365-2372, DOI: 10.1039/C0GC00900H.
- [17] M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, et al. (2004), "A carbon material as a strong protonic acid", *Angew. Chem.*, **116**, pp.3015-3018, DOI: 10.1002/ange.200453947.
- [18] M. Goswami, S. Meena, S. Navatha, et al. (2015), "Hydrolysis of biomass using a reusable solid carbon acid catalyst and fermentation of the catalytic hydrolysate to ethanol", *Bioresour. Technol.*, **188**, pp.99-102, DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.012.
- [19] X.Y. Liu, M. Huang, H.L. Ma, et al. (2010), "Preparation of a carbon-based solid acid catalyst by sulfonating activated carbon in a chemical reduction process", *Molecules*, **15**, pp.7188-7196, DOI: 10.3390/molecules15107188.
- [20] W. Haworth, W. Jones (1944), "The conversion of sucrose into furan compounds. Part I. 5-hydroxymethylfurfuraldehyde and some derivatives", *J. Chem. Soc.*, **183**, pp.667-670, DOI: 10.1039/JR9440000667.
- [21] L.J. Konwar, P.M. Arvela, J.P. Mikkola (2019), "SO₃H-containing functional carbon materials: Synthesis, structure, and acid catalysis", *Chem. Rev.*, **119**, pp.11576-11630, DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00199.
- [22] P.H. Tran, P.V. Tran (2019), "A highly selective and efficient method for the production of 5-hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose using SACS/DES catalytic system", *Fuel*, **246**, pp.18-23, DOI: 10.1016/j.fuel.2019.02.112.
- [23] R. Zhong, B.F. Sels (2018), "Sulfonated mesoporous carbon and silica-carbon nanocomposites for biomass conversion", *Appl. Catal. B: Environ.*, **236**, pp.518-545, DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.05.012.
- [24] R.J. Clark, C.S. Williams (1965), "The far-infrared spectra of metal-halide complexes of pyridine and related ligands", *Inorg. Chem.*, **4**, pp.350-357, DOI: 10.1021/ic50025a020.
- [25] Y.R. Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, et al. (2010), "Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water", *Angewandte Chemie*, **122**, pp.9138-9141, DOI: 10.1002/ange.201004689.

Tối ưu hóa điều kiện chiết fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp chiết có hỗ trợ của sóng siêu âm

Nguyễn Ngọc Anh¹, Ngô Văn Quang¹, Quách Thị Minh Thu¹,
Hồ Đức Cường², Nguyễn Quang Tâm¹, Thành Thị Thu Thủy^{1*}

¹ Viện Hoá học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

² Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 11/2/2022; ngày chuyển phản biện 15/2/2022; ngày nhận phản biện 7/3/2022; ngày chấp nhận đăng 10/3/2022

Tóm tắt:

Fucoidan là sulfate polysaccharide có trong rong nâu và được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực y dược. Gần đây, xu hướng áp dụng các kỹ thuật chiết tiên tiến và tối ưu hóa các điều kiện chiết được đặc biệt quan tâm nhằm đạt hiệu suất chiết tách cao. Trong nghiên cứu này, phương pháp đáp ứng bề mặt (Response surface methodology - RSM) được sử dụng để tối ưu hoá điều kiện chiết tách fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* với sự hỗ trợ của sóng siêu âm. Sự tác động của 3 yếu tố: nhiệt độ (X_1 : 50-80°C), thời gian (X_2 : 30-60, phút) và công suất siêu âm (X_3 : 40-100%) được nghiên cứu thông qua mô hình Box-Behnken. Kết quả cho thấy, điều kiện tối ưu để chiết fucoidan là tại nhiệt độ 70°C, thời gian 53 phút và công suất siêu âm 90%. Tại điều kiện tối ưu này, hiệu suất chiết tách thực nghiệm đạt 4,28%, rất gần với hiệu suất cực đại theo tính toán (4,34%).

Từ khóa: chiết siêu âm, fucoidan, phương pháp đáp ứng bề mặt, *Tubinaria decurrens*.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Fucoidan là một sulfate polysaccharide có cấu trúc phức tạp, thường được tìm thấy trong rong nâu và được biết đến là một hợp chất có nguồn gốc tự nhiên với nhiều hoạt tính sinh học quý như: chống đông tụ máu, chống u, chống oxy hoá, kháng khuẩn, kháng nấm... [1]. Thành phần của fucoidan bao gồm nhiều loại đường, chủ yếu là fucose và một số đường khác như galactose, glucose..., ngoài ra còn có acid uronic [2]. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, thành phần hoá học và cấu trúc của fucoidan phụ thuộc vào loài rong, thời điểm thu hái, vị trí địa lý và đặc biệt là điều kiện chiết tách [3, 4].

Để chiết tách polysaccharide, phương pháp hóa học (Conventional chemical extraction - CCE) thường được sử dụng vì dễ thực hiện nhưng lại tốn nhiều thời gian, năng lượng và hiệu suất không cao [5]. Hiện nay, các nhà khoa học tập trung đến các phương pháp chiết với kỹ thuật cao như chiết có sự hỗ trợ của vi sóng (Microwave assisted extraction - MAE), siêu âm (Ultrasound assisted extraction - UAE) hay enzyme (Enzymes assisted extraction - EAE). Trong đó, phương pháp sinh học EAE hứa hẹn cho hiệu suất cao hơn với tính toàn vẹn của cấu trúc, tuy nhiên vẫn đề lựa chọn enzyme thích hợp cũng như việc giải phóng các chất không mong muốn vẫn đang được nghiên cứu [6]. Gần đây, UAE được đánh giá là phương pháp thay thế tốt hơn để chiết tách polysaccharide từ thực vật, việc sử dụng phương pháp chiết có hỗ trợ của sóng siêu âm mang lại hiệu quả cao cũng như rút ngắn thời gian chiết và năng lượng tiêu thụ [7-9].

Hiện nay, xu hướng áp dụng các kỹ thuật chiết tiên tiến và tối ưu hóa các điều kiện chiết được đặc biệt quan tâm nhằm đạt được cả mục tiêu cho hiệu suất cao và các chỉ tiêu khác như độ tinh khiết, khối lượng phân tử và hoạt tính sinh học của polysaccharide. Công cụ thống kê phổ biến nhất được sử dụng cho mục đích trên là RSM [10]. Phương pháp nghiên cứu này đã được áp dụng thành công để chiết polysaccharide từ cả thực vật trên cạn [11] và rong biển [12].

Ở Việt Nam, fucoidan từ rong biển đã được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu và đưa được fucoidan ứng dụng vào cuộc sống như một loại thực phẩm bảo vệ sức khỏe. Tuy nhiên, đa số các nghiên cứu đều sử dụng phương pháp chiết truyền thống CCE [13-15].

Trong bài báo này, chúng tôi đưa ra các kết quả nghiên cứu chiết tách fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp UAE, các thông số nhiệt độ, thời gian và công suất siêu âm được tối ưu bằng phương pháp RSM với mô hình Box-Behnken để thu được fucoidan với hiệu suất cao.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Rong nâu *Tubinaria decurrens* thu hái ở Mũi Giác (tỉnh Kiên Giang) tháng 4/2020 và được định danh bởi TS Võ Thành Trung (Viện Nghiên cứu và Ứng dụng công nghệ Nha Trang). Mẫu rong biển được rửa sạch bằng nước, phơi khô, nghiền nhỏ và bảo quản ở nhiệt độ phòng.

*Tác giả liên hệ: Email: thuyttt@ich.vast.vn

Optimisation of ultrasound-assisted extraction conditions of fucoidan from brown seaweed *Tubinaria decurrens*

Ngoc Anh Nguyen¹, Van Quang Ngo¹,
Thi Minh Thu Quach¹, Duc Cuong Ho²,
Quang Tam Nguyen¹, Thi Thu Thuy Thanh^{1*}

¹Institute of Chemistry, VAST,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Hanoi University of Science and Technology,

1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 11 February 2022; revised 7 March 2022; accepted 10 March 2022

Abstract:

Fucoidan is a sulfated polysaccharide derived from brown seaweed, and it has been applied in pharmaceutical fields. Recently, the trend of applying advanced extraction techniques and optimizing extraction conditions has been particularly interested in order to achieve high extraction yield. In this study, response surface methodology (RSM) were employed to optimise the ultrasound-assisted extraction of fucoidan from brown seaweed *Tubinaria decurrens*. The impacts of three independent variables, including extraction temperatures (X_1 : 50-80°C), extraction time (X_2 : 30-60 min), and ultrasound power (X_3 : 40-100%) was investigated through Box-Behnken experimental design. The results showed that the optimised condition was at extraction temperatures of 70°C, extraction time of 53 min, and ultrasound power of 90%. Under this optimised condition, the extraction yield was 4.28% and close to the predicted yield of 4.34%.

Keywords: fucoidan, response surface methodology, *Tubinaria decurrens*, ultrasound-assisted extraction.

Classification number: 1.4

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chiết tách fucoidan từ rong nâu: Chiết tách fucoidan từ rong được thực hiện theo phương pháp của C. Yang và D. Chung (2008) [16] với một số thay đổi nhỏ. Cân 5 g bột rong được xử lý với hỗn hợp methanol (MeOH), chloroform (CHCl₃) và nước theo tỷ lệ 4:2:1 v/v để loại bỏ chất màu và các chất có trọng lượng phân tử thấp. Sau đó, lọc, rửa với cồn, để khô ở nhiệt độ phòng. Nguyên liệu rong được sử dụng để chiết fucoidan với sự thay đổi của 3 điều kiện chiết: nhiệt độ 50-80°C, thời gian 30-60 phút và công suất của máy siêu âm 40-100%. Sau khi chiết, lọc ly tâm lấy dịch trong, thêm dung dịch CaCl₂ 2%. Dung dịch để qua đêm ở nhiệt độ 4°C, ly tâm bằng máy Hellich-EBA 21

với tốc độ 5000 vòng/phút, lấy dịch trong, cô quay loại bớt nước trên hệ thiết bị Buchi Rotavapor R-200 rồi kết tủa bằng ethanol 96% (dịch chiết với ethanol theo tỷ lệ 1:3 v/v). Ly tâm lấy tủa, rửa tủa bằng cồn và sấy ở 50°C đến khối lượng không đổi thu được fucoidan. Các mẫu fucoidan được cân và tính hiệu suất chiết tách theo khối lượng rong khô.

Tối ưu hóa điều kiện chiết tách fucoidan từ rong nâu:

Thí nghiệm tối ưu hoá điều kiện chiết fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp UAE được thiết kế theo mô hình Box-Behnken với 15 thí nghiệm. Các yếu tố tác động được khảo sát bao gồm: nhiệt độ (X_1 : 50-80°C), thời gian (X_2 : 30-60, phút) và công suất của máy siêu âm (X_3 : 40-100%), với hàm mục tiêu là hiệu suất chiết Y. Mức các biến độc lập được mã hoá theo bảng 1.

Bảng 1. Nhân tố và các mức độ bố trí theo mô hình Box-Behnken.

Nhân tố (biến)	Ký hiệu	Mức độ mã hóa		
		-1	0	+1
Nhiệt độ (°C)	X_1	50	65	80
Thời gian (phút)	X_2	30	45	60
Công suất (%)	X_3	40	70	100

Phương pháp xử lý số liệu: Các số liệu thu thập được tính toán, phân tích ANOVA bằng phần mềm Design Expert (version 11.0). Các giá trị bất thường được loại bỏ bằng phép toán Dufcan ($p < 0,05$). Mô hình thực nghiệm cho thấy mối tương quan giữa biến phụ thuộc với các biến độc lập được mô tả thông qua mô hình đa thức bậc 2 như sau:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3$$

trong đó Y là biến phụ thuộc (hiệu suất chiết fucoidan, %); β_0 là hằng số không đổi của mô hình; β_i ($i=1, 2, 3$) là hệ số tuyến tính bậc 1; $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ là hệ số phương trình bậc 2; $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ là hệ số tương tác của 2 biến độc lập.

Phổ NMR: Đo trên máy Bruker AVANCE Neo 600Mhz ở nhiệt độ 70°C, sử dụng nước deuteri hóa (D₂O) + 1% acid acetic deuteri hóa (CD₃COOD) làm dung môi và 4,4-dimethyl-4-silapentane-1-sulfonic acid (DSS) làm chất chuẩn nội với kỹ thuật đo khử tín hiệu nước.

Kết quả và bàn luận

Hiệu suất chiết fucoidan trong miền thí nghiệm khảo sát dao động 2,36-4,23% (bảng 2). Tại điểm trung tâm của vùng khảo sát (thí nghiệm 8), hiệu suất chiết có giá trị là 4,23%, đây cũng là giá trị cao nhất khi so sánh với các điều kiện chiết khác.

Bảng 2. Bố trí thí nghiệm và kết quả thiết kế tối ưu theo mô hình Box-Behnken.

STT	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (phút)	Công suất (%)	Hiệu suất (%)
1	65	30	40	2,36
2	50	60	70	3,96
3	80	30	70	3,76
4	65	45	70	3,85
5	50	45	100	3,12
6	65	60	40	3,01
7	65	30	100	3,84
8	65	60	100	4,23
9	50	30	70	3,71
10	80	45	40	2,72
11	80	60	70	4,13
12	65	45	70	3,99
13	80	45	100	4,13
14	65	45	70	3,94
15	50	45	40	2,70

Phân tích dữ liệu hồi quy đa nhân tố, biến đáp ứng và kiểm nghiệm có liên quan với nhau bởi phương trình đa thức bậc 2. Dựa vào thực nghiệm và mô hình đáp ứng bề mặt xác định được phương trình phi tuyến đối với hàm mục tiêu Y như sau:

$$Y = 3,93 + 0,1562X_1 + 0,22X_2 + 0,5788X_3 + 0,03X_1X_2 + 0,2475X_1X_3 - 0,04X_2X_3 - 0,1271X_1^2 + 0,0904X_1X_3 - 0,6321X_2^2X_3$$

Phân tích phương sai ANOVA được thực hiện để đánh giá sự phù hợp của mô hình, kết quả đưa ra ở bảng 3, giá trị F=15,46 và p=0,0614 (p>0,05) cho thấy, bề mặt xác suất mô hình đáp ứng nhu cầu với ma trận tương quan của các phương trình bậc 2 với đỉnh cực đại không phù hợp là không có ý nghĩa thống kê.

Bảng 3. Tổng hợp hệ số và xác suất của các hệ số trong phương trình đáp ứng.

Nhân tố	SS	DF	MS	F	p	Ý nghĩa thống kê
Mô hình	5,09	9	0,5659	11,62	0,0074	Có ý nghĩa
Nhiệt độ - A	0,1953	1	0,19531	4,02	0,1010	
Thời gian - B	0,3872	1	0,38720	7,96	0,0370	
Công suất - C	2,68	1	2,67961	55,09	0,0010	
A ²	0,0596	1	0,0596	1,22	0,3189	
B ²	0,0302	1	0,0302	0,6198	0,4668	
C ²	1,48	1	1,48	30,29	0,0027	
AB	0,0036	1	0,0036	0,0739	0,7966	
AC	0,2450	1	0,24502	5,04	0,0749	
BC	0,0064	1	0,00640	0,13	0,7318	
Residual	0,24323	5	0,04865			
Lack of fit	0,23343	3	0,0778	15,46	0,0600	Không có ý nghĩa
Pure error	0,00980	2	0,0050			
Tổng cộng	5,34	14				
R ²	0,9544					
Adj.R ²	0,8722					
Pred.R ²	0,2959					
Adeq. precision	9,9830					
CV%	6,18					

SS: tổng bình phương (sum of squares); DF: bậc tự do (degree of freedom); MS: bình phương trung bình (mean square).

Kiểm định xác suất ý nghĩa và mối tương quan giữa các yếu tố tác động đầu vào của quá trình chiết và hàm mục tiêu cho thấy, mô hình là có ý nghĩa thống kê (p=0,0074<0,05) (bảng 3), điều này đồng nghĩa với mô hình đáp ứng hình cầu là phù hợp. Hệ số tự do và hệ số của các yếu tố tác động X₁, X₂, X₃ lên hiệu suất chiết Y₁ được thể hiện ở bảng 3. Phân tích đơn lẻ các yếu tố tác động X₁, X₂ và X₃ cho thấy, nếu không có sự tác động của nhiệt độ, thời gian và công suất siêu âm thì sẽ không có sự công phá thành tế bào có ý nghĩa đủ để tạo ra sự khác biệt về hiệu suất chiết. Dưới tác động của nhiệt độ chiết, hiệu suất chiết thu được luôn mang lại giá trị khác biệt về toán học (p<0,05).

Sự phù hợp của mô hình còn được kiểm tra qua hệ số xác định tương quan R². Mô hình tương quan tốt khi hệ số xác định tương quan R²>0,8 [17]. Mô hình tương quan xây dựng từ thí nghiệm đã thỏa mãn điều kiện với R²=0,9544 cho thấy sự thay đổi hiệu suất chiết có thể được dự đoán bằng mô hình. Hơn nữa, giá trị của hệ số biến thiên CV% là 6,18% cho thấy độ chính xác và tin cậy cao của các giá trị thực nghiệm.

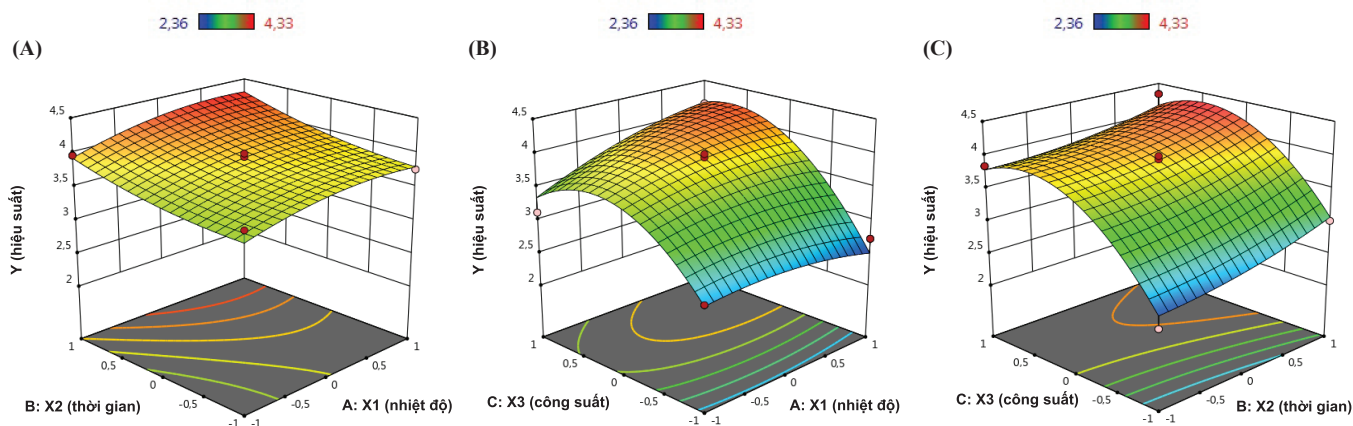
Đồ thị bề mặt đáp ứng 2D và 3D cho thấy sự tương tác lẫn nhau của 3 yếu tố nhiệt độ, thời gian và công suất siêu âm. Trong nghiên cứu này, hiệu suất chiết thu được khi kết hợp sự thay đổi của hai biến, trong khi biến còn lại được cố định ở mức độ bố trí 0 (bảng 1).

Mô hình bề mặt đáp ứng hình 1A và 2A cho thấy, hiệu suất chiết là một hàm chịu sự ảnh hưởng của 2 yếu tố thời gian và nhiệt độ tại công suất siêu âm là 70%. Kết quả cho thấy, hiệu suất chiết tăng nhanh chóng tỷ lệ với sự tăng của cả 2 yếu tố và đạt giá trị cực đại tại điều kiện chiết 80°C và 60 phút.

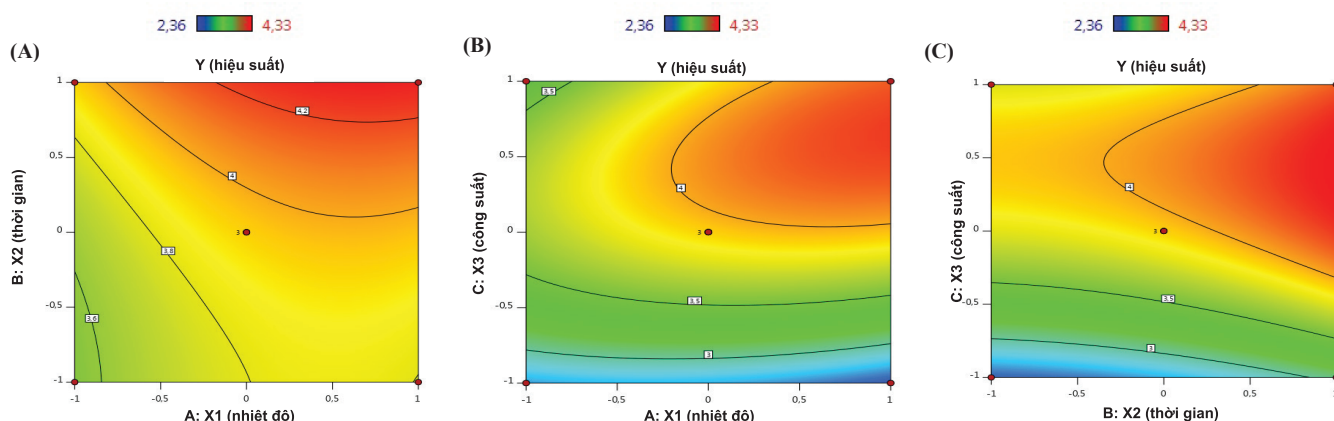
Ảnh hưởng của nhiệt độ và công suất siêu âm đến hiệu suất chiết với thời gian chiết giữ không đổi tại 45 phút (hình 1B và 2B) cho thấy, khi tăng công suất siêu âm từ 40 lên 75% thì hiệu suất tăng, tuy nhiên khi tiếp tục tăng công suất đến 100% thì hiệu suất có khuynh hướng giảm dần. Sự thay đổi công suất siêu âm ảnh hưởng đến khả năng phá vỡ cấu trúc thành tế bào của rong nâu giúp fucoidan dễ dàng di chuyển ra môi trường, nhưng các tác động cơ học này cũng ảnh hưởng đến sự phân cắt mạch của fucoidan dẫn đến làm giảm hiệu suất chiết.

Hình 1C và 2C mô tả bề mặt đáp ứng đối với tác động của thời gian và công suất siêu âm, kết quả cũng chỉ ra khi kéo dài thời gian sẽ làm tăng khả năng tiếp xúc giữa dung môi và nguyên liệu, fucoidan dễ dàng di chuyển ra môi trường hơn. Tuy nhiên, nếu thời gian quá dài cũng sẽ làm giảm hiệu suất của quá trình chiết.

Như vậy, nhiệt độ là yếu tố có tác động mạnh đến hiệu suất chiết của quá trình, bên cạnh đó 2 yếu tố thời gian và công suất siêu âm cũng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất của quá trình.



Hình 1. Mô hình bề mặt đáp ứng 3D của quá trình chiết bằng phương pháp UAE.

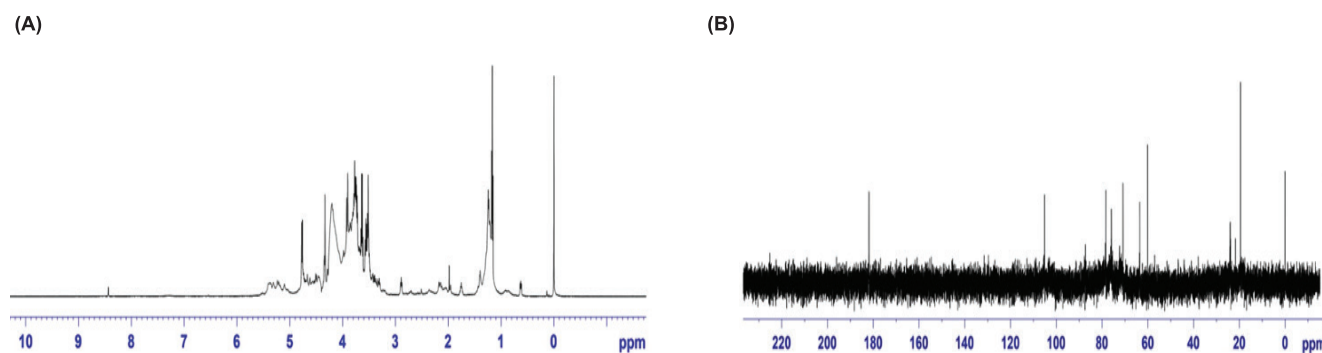


Hình 2. Mô hình bề mặt đáp ứng 2D của quá trình chiết bằng phương pháp UAE.

Các giá trị tối ưu của các biến độc lập trong quá trình được xác định như sau: Điểm cực đại của hàm mục tiêu Y (hiệu suất chiết) đạt được khi nhiệt độ, thời gian và công suất siêu âm tương ứng là 70,08°C, 53,28 phút và 91,6%. Khi đó hiệu suất cực đại tính toán là 4,34% với sai số chuẩn là 0,22. Để kiểm định kết quả, tiến hành thí nghiệm chiết tách fucoidan tại điều kiện tối ưu làm tròn: 70°C, 53 phút và 90%, hiệu suất chiết đạt được là 4,28%, giá trị này gần với hiệu suất cực đại tính toán (4,34%) và cao hơn tất cả các

giá trị hiệu suất thực nghiệm khi chưa tối ưu (bảng 2). Điều này khẳng định mô hình phù hợp với dữ liệu thực nghiệm và điều kiện chiết đã được tối ưu hoá.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ - và $^{13}\text{C-NMR}$ của mẫu fucoidan chiết tách theo điều kiện tối ưu (hình 3A và 3B), điển hình cho cấu trúc fucoidan. Ở phổ $^1\text{H-NMR}$, các peak ở trong khoảng 4,8-5,5 ppm là proton anomer; các peak ở khoảng 3,2-4,5 ppm là proton vòng pyranose; peak ở vùng trường cao 1,3 ppm được gán cho proton nhóm $-\text{CH}_3$ của fucose.



Hình 3. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (A) và $^{13}\text{C-NMR}$ (B) của fucoidan chiết tách tại điều kiện tối ưu.

Trên phổ ^{13}C -NMR, các peak ở vùng 100-105 ppm thuộc về carbon anomer, carbon vòng sẽ ở vùng tín hiệu 60,08-87,27 ppm. Tín hiệu ở khoảng 20 ppm đặc trưng cho carbon của methyl $\text{C}-\text{CH}_3$ của fucose và tín hiệu 181,75 ppm chứng tỏ sự có mặt của acid uronic trong phân tử fucoidan.

Trong một nghiên cứu trước, B.V. Nguyen và cs (2014) [14] đã chiết tách fucoidan từ cùng loài rong *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp CCE, hiệu suất chiết tách đạt 2,9%. Điều này cho thấy, trên khía cạnh hiệu suất thì sử dụng phương pháp UAE cho kết quả cao hơn hẳn so với CCE, hơn nữa tốn ít thời gian và nhiệt lượng. Do vậy, đây là phương pháp tiềm năng để sử dụng sản xuất fucoidan cho mục đích thương mại.

4. Kết luận

Trong bài báo này, điều kiện tối ưu để chiết fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp chiết có hỗ trợ sóng siêu âm đã được nghiên cứu để thu được fucoidan với hiệu suất cao ở nhiệt độ 70°C , thời gian 53 phút với công suất chiết của máy siêu âm là 90%. Tại điều kiện thực nghiệm này, hiệu suất chiết fucoidan đạt cực đại là 4,28% tính theo trọng lượng rong khô. Phân tích phương sai cho thấy rằng, mô hình hồi quy là hoàn toàn chính xác và phù hợp để tối ưu hóa điều kiện chiết tách fucoidan từ rong nâu bằng phương pháp chiết có hỗ trợ sóng siêu âm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí bởi Bộ Khoa học và Công nghệ (đề tài mã số NĐT.89.JPN/20). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S.D. Anastuyk, N.M. Shevchenko, S.P. Ermakova, et al. (2012), "Anticancer activity *in vitro* of a fucoidan from the brown alga *Fucus evanescens* and its low-molecular fragments, structurally characterized by tandem mass-spectrometry", *Carbohydrate Polymers*, **87**(1), pp.186-194, DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.07.036.

[2] U. Shevchenko, N.M. Shevchenko, O.S. Malyarenko, et al. (2019), "Fucoidans from brown algae *Laminaria longipes* and *Saccharina cichorioides*: Structural characteristics, anticancer and radiosensitizing activity *in vitro*", *Carbohydrate Polymers*, **221**(1), pp.157-165, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.05.079.

[3] Q.L. Sun, Y. Li, L.Q. Ni, et al. (2020), "Structural characterization and antiviral activity of two fucoidans from the brown algae *Sargassum henslowianum*", *Carbohydrate Polymers*, **229**, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115487.

[4] A.J. Lorbeer, S. Charoensiddhi, J. Lahnstein, et al. (2017), "Sequential extraction and characterization of fucoidans and alginates from *Ecklonia radiata*, *Macrocystis pyrifera*, *Durvillaea potatorum*, and *Seirococcus axillaris*", *Journal of Applied Phycology*, **29**, pp.1515-1526, DOI: 10.1007/s10811-016-0990-5.

[5] L. Chen, Y. Wang, H. Yang, et al. (2018), "Physicochemical characterization, antioxidant and immunostimulatory activities of sulfated polysaccharides extracted from *Ascophyllum nodosum*", *Molecules*, **23**(8), DOI: 10.3390/molecules23081912.

[6] Y.R. Song, A.R. Han, S.G. Park, et al. (2020), "Effect of enzyme-assisted extraction on the physicochemical properties and bioactive potential of lotus leaf polysaccharides", *International Journal of Biological Macromolecules*, **153**, pp.169-179, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.02.252.

[7] K. Kumar, S. Srivastav, V.S. Sharanagat (2021), "Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review", *Ultrason Sonochem*, **70**, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2020.105325.

[8] Q. Li, N. Yu, Y. Wang, et al. (2013), "Extraction optimization of *Bruguiera gymnorhiza* polysaccharides with radical scavenging activities", *Carbohydrate Polymers*, **96**(1), pp.148-155, DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.054.

[9] S. Surin, S.G. You, P. Seesuriyachan, et al. (2020), "Optimization of ultrasonic-assisted extraction of polysaccharides from purple glutinous rice bran (*Oryza sativa* L.) and their antioxidant activities", *Sci. Rep.*, **10**, DOI: 10.1038/s41598-020-67266-1.

[10] Y. Zou, X. Chen, W. Yang, et al. (2011), "Response surface methodology for optimization of the ultrasonic extraction of polysaccharides from *Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* LT. Shen", *Carbohydrate Polymers*, **84**(1), pp.503-508, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.013.

[11] L. Wang, L. Cheng, F. Liu, et al. (2018), "Optimization of ultrasound-assisted extraction and structural characterization of the polysaccharide from pumpkin (*Cucurbita moschata*) seeds", *Molecules*, **23**(5), DOI: 10.3390/molecules23051207.

[12] F. Rahimi, M. Tabarsa, M. Rezaei (2016), "Ulvan from green algae *Ulva intestinalis*: Optimization of ultrasound-assisted extraction and antioxidant activity", *Journal of Applied Phycology*, **28**(5), pp.2979-2990, DOI: 10.1007/s10811-016-0824-5.

[13] N.D. Nhut, N.M. Cuong, T.V. Sung, et al. (2007), "Isolation and characteristics of fucoidan from 5 species of seaweed in the Central region", *Vietnam Journal of Chemistry*, **45**(3), pp.339-345, DOI: 10.15625/4765 (in Vietnamese).

[14] B.V. Nguyen (2014), "Determining the structure of fucoidan extracted from the brown seaweed *Tubinaria decurrens* using IR, NMR and ESIMS spectroscopy methods", *Journal of Science and Technology*, **52**(5A), pp.637-642 (in Vietnamese).

[15] T.T.T. Thuy, B.M. Ly, T.T.T. Van, et al. (2015), "Anti-HIV activity of fucoidans from three brown seaweed species", *Carbohydrate Polymers*, **115**, pp.122-128, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.068.

[16] C. Yang, D. Chung (2008), "Effects of molecular weight and hydrolysis conditions on anticancer activity of fucoidans from sporophyll of *Undaria pinnatifida*", *Biological Macromolecules*, **43**(5), pp.433-437, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2008.08.006.

[17] X. Guan, H. Yao (2008), "Optimization of viscozyme L-assisted extraction of oat bran protein using response surface methodology", *Food Chemistry*, **106**(1), pp.345-351, DOI: 10.1016/j.foodchem.2007.05.041.

Định tính thành phần hóa học và phân lập saponin từ lá loài *Weigela florida* (Bunge) A. DC

Nguyễn Đức Hùng*, Từ Quang Tân, Chu Hoàng Mậu

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Thái Nguyên, 20 Lương Ngọc Quyến, phường Quang Trung, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

Ngày nhận bài 13/1/2022; ngày chuyển phản biện 18/1/2022; ngày nhận phản biện 14/2/2022; ngày chấp nhận đăng 17/2/2022

Tóm tắt:

Chi *Weigela* thuộc họ Kim ngân (*Caprifoliaceae*) được sử dụng rộng rãi trong y học cổ truyền tại các nước châu Á. Các hợp chất hóa học tách chiết từ các loài thuộc chi thực vật này có nhiều hoạt tính sinh học mạnh như kháng viêm, kháng oxy hóa, kháng bổ thể, miễn dịch và gây độc trên một số dòng tế bào ung thư. Nghiên cứu định tính thành phần hóa học của phần lá loài *Weigela florida* (Bunge) A. DC, một loài cây cảnh dạng bụi cho thấy có các thành phần flavonoid, tannin, terpenoid và triterpenoid saponin, tuy nhiên không có các hợp chất glycoside tim, alkaloid và steroid. Hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết được định lượng theo phương pháp sắc ký phân bố ngược dòng thu được kết quả đạt 2,66% (wt%) so với mẫu thô ban đầu. Nghiên cứu đã phân lập được một triterpenoid saponin hai mạch đường có phần algycone dạng hederagenin bằng các phương pháp sắc ký, kết hợp với phương pháp phổ hiện đại (1 và 2 chiều NMR) và phổ khối lượng (ESI-MS).

Từ khóa: saponin toàn phần, triterpenoid saponin, *Weigela florida* (Bunge) A. DC, 3-O- α -L-arabinopyranosylhederagenin 28-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Từ xa xưa, con người đã khám phá thiên nhiên để tìm kiếm các loài thực vật có tác dụng chữa bệnh. Quá trình này gắn liền với nghiên cứu các hợp chất chuyển hóa thứ cấp. Đó là những hợp chất được tạo ra trong cơ thể của sinh vật nhằm phản ứng lại các stress sinh học và phi sinh học [1]. Trong thực vật, các hợp chất này có hoạt tính sinh học mạnh như tăng cường sức khỏe con người và chống lại bệnh tật nên được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp dược phẩm [2]. Một số hợp chất chuyển hóa thứ cấp như alkaloid, terpenoid và phenylpropanoid hiện đang được nghiên cứu để phát triển các loại thuốc mới [3].

Nghiên cứu trước đây đã chứng minh các loài cây cảnh thuộc chi *Weigela* Thunb. chứa các hợp chất chuyển hóa thứ cấp có hoạt tính sinh học như kháng viêm, chống oxy hóa, kháng bổ thể, miễn dịch và hoạt tính gây độc trên một số dòng tế bào ung thư [4-10]. Trong số đó, *W. florida* (Bunge) A. DC là loài cây cảnh bụi, được trồng làm cảnh tại châu Âu do có màu sắc hoa đẹp và dễ phát triển. Nghiên cứu bước đầu trên các hợp chất hóa học tách chiết từ loài cây này cho thấy có hoạt tính gây độc trên một số dòng tế bào

ung thư đại tràng (CT26), gan (HepG2) và hắc tố da (B16) [11]. Do đó, để hoàn thiện dữ liệu về phân loại hoá học thực vật (Chemotaxonomy) đối với các loài thuộc chi *Weigela*, họ *Caprifoliaceae* và tìm kiếm các hợp chất hóa học có hoạt tính sinh học, nghiên cứu tiến hành khảo sát thành phần hóa học trên phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC, xác định hàm lượng saponin toàn phần và bước đầu tách chiết saponin bằng phương pháp sắc ký, kết hợp với phương pháp phổ hiện đại (1 và 2 chiều NMR) và phổ khối lượng (ESI-MS) để xác định cấu trúc hóa học của hợp chất phân lập được. Đồng thời, hoạt tính sinh học của hợp chất phân lập được đã được bàn luận dựa trên cơ sở dữ liệu Scifinder[®] của Hiệp hội Hóa học Mỹ, là cơ sở để tiếp tục tiến hành các nghiên cứu sâu hơn về hoạt tính sinh học của hợp chất này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC được thu thập vào tháng 6/2018 tại Trung tâm Giống cây cảnh Jardiland[®], Chenove, Pháp (tọa độ 47°17'06.4"N, 5°01'28.1"E). Mẫu vật được lưu giữ tại Laboratoire de Pharmacognosie, Université de Bourgogne Franche-Comté, Pháp (hình 1).

*Tác giả liên hệ: Email: hungnd@tnue.edu.vn

Phytochemical screening and isolation of saponin from the leaves of *Weigela florida* (Bunge) A. DC

Duc Hung Nguyen*, Quang Tan Tu, Hoang Mau Chu

University of Education, Thai Nguyen University,
20 Luong Ngoc Quyen Street, Quang Trung Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

Received 19 January 2022; revised 14 February 2022; accepted 17 February 2022

Abstract:

Species of the *Weigela* genus, Caprifoliaceae family, are currently used in folk medicine, specifically in Asia. Chemical compounds extracted from species of this plant genus have many strong biological activities such as anti-inflammatory, antioxidant, anti-complementary, immune and cytotoxicity on some cancer cell lines. A qualitative study on the chemical composition of leaves of *W. florida* (Bunge) A. DC led to an identification of flavonoid, tannin, terpenoid and triterpenoid saponin, whereas cardiac glycoside, alkaloid and steroid were found to be absent. Total saponin content was quantified to be 2.66% (wt%) from the initial sample using the chromatography method. A diglycosidic hederagenin-type triterpenoid saponin was isolated using different chromatographical methods, in combination with 1D and 2D spectroscopic methods and mass spectroscopy (ESI-MS).

Keywords: total saponin content, triterpenoid saponin, *Weigela florida* (Bunge) A. DC, 3-O- α -L-arabinopyranosylhederagenin 28-O- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester.

Classification number: 1.6



Hình 1. Hình ảnh loài *W. florida* (Bunge) A. DC (ảnh Nguyễn Đức Hùng).

2.2. Hóa chất và thiết bị

Các dung môi sử dụng trong nghiên cứu đều đạt tiêu chuẩn kỹ thuật. Thuốc thử Dragendorff và Mayer được cung cấp bởi Sigma-Aldrich, Pháp. Sắc ký bản mỏng (TLC) và sắc ký bản mỏng hiệu năng cao (HPTLC) sử dụng pha thuận tráng silica gel 60F₂₅₄ (Merck, Đức). Sắc ký cột (CC) sử dụng chất hấp phụ Sephadex® LH20 (Sigma-Aldrich, Pháp). Sắc ký lỏng hiệu năng trung bình (MPLC) được thực hiện trên pha thuận silica gel 60, kích thước 15-40 μ m (Merck, Đức), sử dụng cột sắc ký thủy tinh kích thước 460x25 mm, 460x15 mm và 110x15 mm (Büchi, Thụy Sĩ). Thuốc thử sử dụng để nhận biết saponin trong cao chiết là vanilin/axit sunfuric (pha 1% vanillin trong dung môi EtOH:H₂SO₄ theo tỷ lệ 50:1).

Máy phá mẫu sử dụng vi sóng MARS 6 (CEM®, Mỹ) được sử dụng để tạo cao chiết. Máy cô quay chân không Rotavator R-210 (Büchi, Thụy Sĩ) được sử dụng để loại bỏ dung môi. Hệ thống đông khô chân không Heto Drywinner DW 6-55-1 (Thermo Fisher Scientific, Mỹ) được sử dụng để đông khô cao chiết và phân đoạn *n*-BuOH. Phổ 1D và 2D NMR được đo trên máy Varian INOVA 600 (Agilent Technologies®, Mỹ), trong đó tần số được thiết lập để đo phổ ¹H-NMR và ¹³C-NMR lần lượt là 600 và 150 MHz. Pyridine-*d*₅ được sử dụng để hòa tan mẫu. Hằng số tương tác (*J*) và độ dịch chuyển hóa học (δ) lần lượt được tính theo đơn vị Hz và ppm. Máy đo phổ khối Bruker microOTOF II mass spectrometer (Bruker®, Đức) được sử dụng để đo phổ khối lượng ESI-MS.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp tạo cao chiết: Phần lá khô của loài *W. florida* (Bunge) A. DC được nghiền thành bột mịn (15,6 g). Sau đó, tiến hành chiết bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng, thời gian chiết 45 phút ở nhiệt độ 60°C, công suất 200 W. Dung môi sử dụng để tạo dịch chiết là EtOH:H₂O (75:35), 250 ml/lần, lặp lại 3 lần. Sau đó, loại bỏ dung môi của dịch chiết bằng cô quay chân không, thu được cao chiết. Sau đó, cao chiết tiếp tục được đông khô chân không để loại bỏ nước còn tồn dư, thu được cao chiết khô hoàn toàn.

Định tính thành phần hóa học: Định tính thành phần alkaloid, flavonoid, tannin, steroid, terpenoid của cao chiết ethanol từ phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC được tiến hành theo phương pháp của A. Alqethami và cs (2021) [12]. Ngoài ra, saponin và glycoside tim, một loại glycoside đặc biệt có tác dụng lên hoạt động của tim, được định tính theo mô tả của L. Traore và cs (2015) [13]. Hòa tan cao chiết trong 2 ml DMSO 10% để tạo dịch chiết sử dụng trong các phản ứng định tính.

- Định tính alkaloid (phản ứng Hager): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào mỗi 2 ống nghiệm, sau đó tiếp tục nhỏ từ từ 2,5

ml H_2SO_4 5%, lắc đều. Nhỏ thuốc thử Dragendorff vào ống nghiệm 1 và thuốc thử Mayer vào ống nghiệm 2. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có kết tủa trắng thì kết luận có thành phần alkaloid.

- Định tính tannin (phản ứng Braymer): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào trong ống nghiệm, sau đó nhỏ tiếp vài giọt $FeCl_3$ 10%. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có kết tủa màu xanh thì kết luận có tannin.

- Định tính glycoside tim (phản ứng Kellar-Kiliani): Chuẩn bị dung dịch A (100 ml axit acetic loãng + 1 ml $FeCl_3$ 5%) và dung dịch B (100 ml H_2SO_4 đậm đặc + 1 ml $FeCl_3$ 5%). Nhỏ 1 ml dịch chiết vào trong ống nghiệm, sau đó nhỏ tiếp theo thứ tự 1 ml dung dịch A và 1 ml dung dịch B. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có màu đỏ hoặc nâu thì kết luận có glycoside tim.

- Định tính flavonoid (phản ứng Shinoda): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào trong ống nghiệm có chứa 10 ml CH_3OH , sau đó thêm vài giọt HCl đậm đặc và ít bột Mg. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có màu vàng, đỏ đến xanh thì kết luận có thành phần flavonoid.

- Định tính terpenoid (phản ứng Liebermann - Burchardt): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào trong ống nghiệm, sau đó nhỏ tiếp theo thứ tự 2 ml chloroform và vài giọt H_2SO_4 đậm đặc. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có màu xanh xuất hiện ở phần giữa chất lỏng thì kết luận có terpenoid.

- Định tính steroid (phản ứng Liebermann - Burchardt): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào trong ống nghiệm, sau đó nhỏ tiếp vài giọt H_2SO_4 đậm đặc. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu thấy có màu tím đỏ xuất hiện ở phần giữa chất lỏng thì kết luận có steroid.

- Định tính saponin (phản ứng Salkowski): Nhỏ 1 ml dịch chiết vào 2 ống nghiệm, sau đó nhỏ 5 ml HCl 0,1 N vào ống nghiệm 1 và 5 ml NaOH 0,1 N vào ống nghiệm 2. Quan sát hiện tượng trong ống nghiệm nếu bọt của ống nghiệm 2 bền hơn ống nghiệm 1 thì kết luận có triterpenoid saponin, ngược lại là steroid saponin.

Định lượng saponin toàn phần trong cao chiết: Hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết được thực hiện theo phương pháp sắc ký phân bố ngược dòng của T. Namba và cs (1974) [14] dựa trên sự phân cực của các dung môi. Cụ thể, hòa tan hoàn toàn cao chiết trong 5 ml H_2O , sau đó bổ sung 200 ml dung dịch phân tách n -BuOH: H_2O (tỷ lệ 1:1) và để lắng trong 12 giờ. Sau đó, phần dịch n -BuOH được tách riêng và loại bỏ dung môi, thu được phân đoạn n -BuOH của cao chiết. Tinh sạch phân đoạn n -BuOH bằng sắc ký CC, sử dụng chất hấp phụ là Sephadex® LH20 và dung môi là EtOH 96%. Kiểm tra sự có mặt của saponin trong phân đoạn bằng TLC và thuốc thử vanilin/axit sunfuric. Các

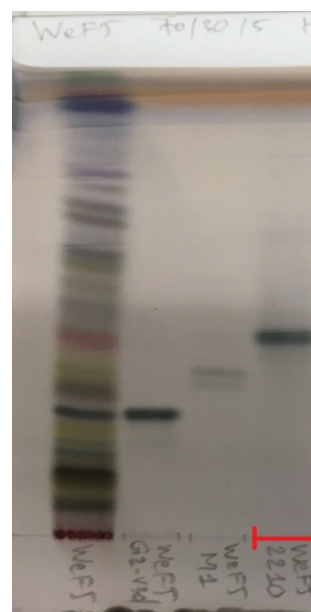
phân đoạn saponin thu được tiếp tục được đông khô chân không để loại bỏ nước, thu được saponin toàn phần. Cân và tính khối lượng saponin toàn phần trong nguyên liệu. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết được tính theo công thức sau:

$$M = \frac{a}{b} \times 100$$

trong đó M là hàm lượng saponin toàn phần (%); a là khối lượng saponin toàn phần (g); b là khối lượng nguyên liệu thô ban đầu (g).

Phân lập và xác định cấu trúc của hợp chất saponin: Sau khi thu được saponin toàn phần, nghiên cứu tiếp tục tiến hành tách phân đoạn và phân lập hợp chất saponin. Cụ thể, phân đoạn saponin toàn phần bằng phương pháp MPLC silica gel 60 ($CHCl_3$ /MeOH/ H_2O 80/20/2, 75/25/3, v/v/v) thu được 4 phân đoạn (A-D). Phân đoạn C tiếp tục được phân đoạn bằng MPLC silica gel 60 ($CHCl_3$ /MeOH/ H_2O 70/30/5, v/v/v) thu được hợp chất saponin tinh sạch ký hiệu là WeFJ2210 (2,3 mg) (hình 2).



Hình 2. HPTLC của hợp chất WeFJ2210.

Hợp chất WeFJ2210: Bột màu trắng, phổ khối lượng ESI-MS $[M + Na]^+$, m/z 921,4839 (tương ứng với cấu trúc phân tử $C_{46}H_{74}NaO_{17}$, 921,4824). Phổ 1H -NMR và ^{13}C -NMR lần lượt được đo ở tần số 600 và 150 MHz, sử dụng dung môi hòa tan là pyridine- d_5 .

Cấu trúc của hợp chất WeFJ2210 được xác định bằng các phương pháp phân tích cấu trúc hiện đại, bao gồm phổ cộng hưởng từ hạt nhân (1 và 2 chiều NMR) và phổ khối lượng (ESI-MS). Các phân tử đường của hợp chất được xác định bằng phương pháp thủy phân axit và cấu hình tuyệt đối

của các phân tử đường được thực hiện theo mô tả của D.H. Nguyen và cs (2019) [8]. Theo đó, 5 ml CF_3COOH được sử dụng để thủy phân hoàn toàn 3 mg hợp chất WeFJ2210 trong thời gian 3 giờ ở nhiệt độ 95°C . CH_2Cl_2 được sử dụng để chiết dung dịch thu được (5 ml/lần, lặp lại 3 lần). Loại bỏ dung môi của dịch chiết bằng hệ thống cô quay chân không, sau đó phân tích bằng TLC ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ tỷ lệ 8/5/1 v/v/v) và so sánh với mẫu chuẩn để xác định loại phân tử đường có trong hợp chất WeFJ2210. Bên cạnh đó, 100 μl anhydrous pyridine được sử dụng để hòa tan các phân tử đường, sau đó tiếp tục bổ sung L-cysteine methyl ester hydrochloride 0,06 mol/l. Tiếp tục khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 60°C trong 1 giờ, thêm 150 μl hexamethyldisilazane/trimethylchlorosilane tỷ lệ 3:1 và khuấy thêm 30 phút. Phần nổi phía trên sau khi ly tâm được tách riêng và cô đặc dưới dòng nitơ. Tiến hành sắc ký cột phần kết tủa bằng dung môi *n*-hexane. Phân đoạn thu được sau đó sẽ được phân tích bởi sắc ký khí (GC), so sánh thời gian lưu (retention time) với các dẫn xuất thiazolidine được điều chế theo cách tương tự từ đường chuẩn để xác định cấu hình tuyệt đối của phân tử đường.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Thành phần hóa học của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC

Kết quả đánh giá thành phần hóa học của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học trong cao chiết của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC.

Nhóm chất	Thuốc thử	Hiện tượng	Kết luận
Alkaloid	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Dragendorff}$	Không	Không có
	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mayer}$	Không	
Tannin	FeCl_3	Kết tủa xám	Có
Glycoside tim	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Không	Không có
Flavonoid	$\text{Mg} + \text{HCl}$	Màu vàng tới xanh	Có
Terpenoid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CHCl}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Màu xanh	Có
Steroid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Không	Không có
Triterpenoid saponin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} + \text{NaOH}$	Bọt bền	Có
Steroid saponin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} + \text{NaOH}$	Bọt tan nhanh	Không có

Kết quả bảng 1 cho thấy, cao chiết không cho phản ứng với thuốc thử $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Dragendorff}$ và $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mayer}$, do đó trong cao chiết không có hợp chất alkaloid. Nhận định này được khẳng định bởi nghiên cứu của R.F. Raffaui (1996) [15] về các loài thực vật có chứa hợp chất alkaloid, trong đó phần lớn các chi thuộc họ Kim ngân (*Caprifoliaceae*) không có hợp chất alkaloid. Tiếp tục định tính flavonoid trong cao chiết bằng phản ứng Shinoda cho kết quả xuất hiện màu

vàng tới xanh trong ống nghiệm, do đó kết luận về sự có mặt của hợp chất flavonoid trong phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC. C.S. Chang (1997) [16] đã tiến hành nghiên cứu về thành phần hóa học có trong một số loài thuộc chi *Weigela* và kết luận về sự có mặt của hợp chất flavonoid trong cao chiết. Sự có mặt của thành phần saponin trong cao chiết được xác định bằng phản ứng tạo bọt Salkowski cho kết quả xuất hiện bọt ở cả 2 ống nghiệm, tuy nhiên ở ống nghiệm chứa 5 ml NaOH 0,1 N cho bọt bền, trong khi ở ống nghiệm chứa 5 ml HCl 0,1 N cho bọt tan nhanh, do đó kết luận về sự có mặt của hợp chất triterpenoid saponin trong cao chiết. Kết quả này được khẳng định bởi các nghiên cứu trước đây về thành phần triterpenoid saponin trên một số loài thuộc chi *Weigela* [6, 8-11, 17]. Terpenoid và tannin lần lượt được định tính bởi phản ứng Liebermann - Burchardt và Braymer cho kết quả xuất hiện màu xanh và kết tủa xám trong các ống nghiệm, do đó kết luận về sự có mặt của các hợp chất này trong phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC. Tuy nhiên, khi tiến hành định tính các hợp chất khác như glycoside tim và steroid đều không xuất hiện kết quả theo mô tả của thí nghiệm, do đó kết luận các hợp chất này không có trong cao chiết của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC.

3.2. Định lượng saponin toàn phần trong cao chiết của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC

Cao chiết sau khi thu được bằng phương pháp hỗ trợ vi sóng tiếp tục được loại bỏ các tạp chất bằng phương pháp sắc ký phân bố ngược dòng, kết hợp sử dụng các phương pháp sắc ký hiện đại và đông khô chân không thu được saponin toàn phần. Kết quả xác định hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xác định hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết của phần lá loài *W. florida* (Bunge) A. DC.

STT	Mẫu lá khô (g)	Cao chiết ethanol (g)	Saponin toàn phần (g)	Hàm lượng saponin toàn phần (%)	Giá trị trung bình (%)
1	15,6	3,9	0,43	2,76	2,66±0,25
2	16,2	3,6	0,46	2,84	
3	16,0	3,8	0,38	2,38	

Kết quả bảng 2 cho thấy, hàm lượng saponin toàn phần đạt 2,66% (wt%). Tuy nhiên, nghiên cứu của Q.Y. Wang và cs (2020) [18] về tách chiết saponin từ loài *Panax notoginseng* đã đưa ra kết luận về ảnh hưởng của phương pháp tách chiết tới hàm lượng saponin toàn phần. Nhóm tác giả kết luận, sử dụng phương pháp tách chiết áp suất lỏng cho hàm lượng saponin toàn phần cao hơn so với các phương pháp chiết Soxhlet và chiết ngâm dầm (Maceration) [18].

Bên cạnh đó, việc lựa chọn dung môi và tỷ lệ các thành phần trong dung môi cũng ảnh hưởng đến hàm lượng saponin toàn phần [19]. Do đó, cần tiếp tục tiến hành nghiên cứu hàm lượng saponin toàn phần, sử dụng các phương pháp tách chiết khác như Soxhlet, Maceration, chiết hỗ trợ sóng âm (ultrasound assisted extraction), đồng thời đánh giá trên nhiều loại dung môi khác nhau để tối ưu phương pháp tách chiết hàm lượng saponin toàn phần trong phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC.

3.3. Xác định cấu trúc hóa học của hợp chất WeFJ2210

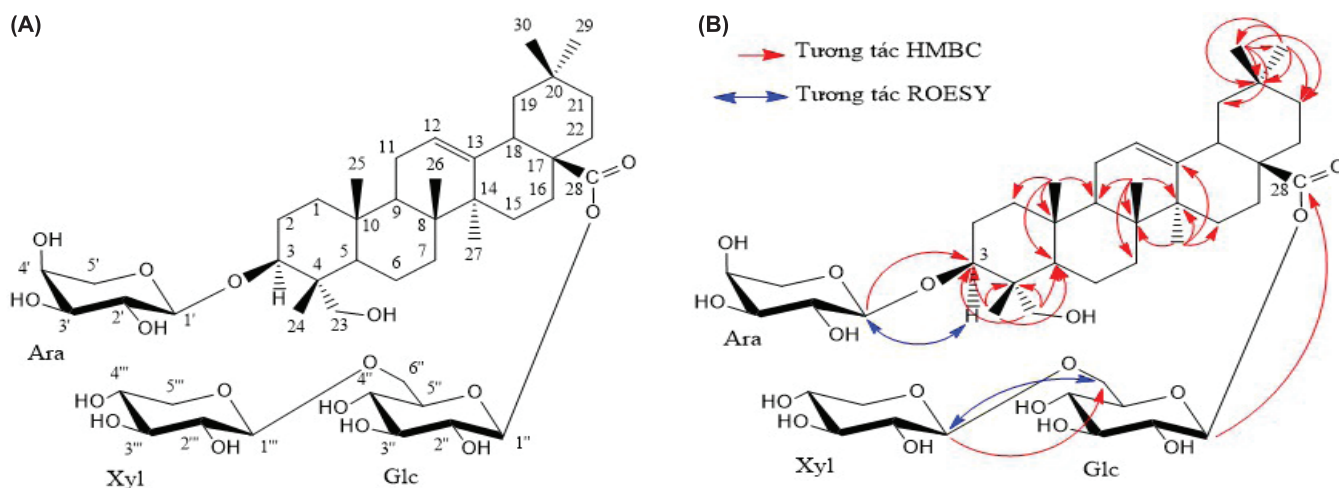
Dữ liệu từ phổ ESI-MS cho kết quả một pic ion phân tử tại m/z 921,4839 $[M + Na]^+$, từ đó kết luận khối lượng phân tử của hợp chất WeFJ2210 là 898, tương ứng với công thức phân tử là $C_{46}H_{74}O_{17}$.

Dữ liệu từ phổ ^{13}C -NMR cho thấy, trên vùng aglycone của hợp chất WeFJ2210 có 6 carbon bậc 1 (CH_3), 11 carbon bậc 2 (CH_2), 5 carbon bậc 3 (CH) và 8 carbon bậc 4 (C). Ngoài ra, 2 tín hiệu δ_C 124,9 và 145,6 gợi ý sự xuất hiện của một liên kết đôi tại vị trí 12 của phần aglycone. Dữ liệu của phổ 1H -NMR cho thấy, có 6 tín hiệu dạng vạch đơn (signet) tại δ_H 0,84, 0,91, 1,05, 1,14, 0,80 và 0,81, tương ứng với 6 tín hiệu CH_3 tại các vị trí 24, 25, 26, 27, 29 và 30 của phần aglycone (bảng 3). Proton olefin tại δ_H 5,26 (1 H, t-like, H-12) khẳng định sự có mặt của một liên kết đôi tại vị trí 12 của aglycone. Ngoài ra, từ dữ liệu của phổ 1H -NMR trên vùng aglycone còn cho các tín hiệu của nhóm oxymethine proton δ_H 4,16 tại vị trí 3 và nhóm chức OH δ_H 3,60 và 4,17 tại vị trí 23. Các tín hiệu từ phổ ^{13}C -NMR và 1H -NMR trên cho thấy có sự trùng khớp với phần tín hiệu của vùng aglycone của khung hederagenin trước đó đã được

mô tả trên một số hợp chất saponin tách chiết từ một số loài thuộc chi *Weigela* [1, 7]. Tín hiệu downfield tại δ_C 83,5 (C-3) và upfield tại δ_C 178,0 (C-28) gợi ý về cấu trúc của hợp chất WeFJ2210 có dạng glycoside 2 mạch đường.

Quan sát trên phổ NMR 2 chiều HSQC cho thấy có 3 proton xuất hiện trên vùng anomeric tại δ_H 4,95 (d, $J=7,0$ Hz), 4,82 (d, $J=7,6$ Hz), 6,15 (d, $J=8,2$ Hz) và 3 carbon tương ứng tại δ_C 107,7, 106,8 và 96,8. Tiếp tục nghiên cứu trên các phổ NMR 2 chiều HMBC, COSY, TOCSY và ROESY, kết hợp với kết quả thủy phân axit đưa ra kết luận về sự có mặt của 4 phân tử đường gồm α -L-arabinopyranosyl (Ara), β -D-xylopyranosyl (Xyl) và β -D-glucopyranosyl (Glc). Cấu hình tuyệt đối của các phân tử đường được xác định là D cho Glc và Xyl; L cho Ara bằng phân tích GC. Giá trị hằng số tương tác (J) giữa 2 phân tử proton H-1 và H-2 của phân tử đường Ara và Glc trong khoảng 5,0-8,2 Hz xác định dạng α anomeric cho phân tử đường Ara và dạng β anomeric cho phân tử đường Xyl và Glc.

Chuỗi oligosaccharide của hợp chất WeFJ2210 được thiết lập dựa trên phân tích phổ NMR 2 chiều HMBC và ROESY. Cụ thể, tương tác HMBC giữa δ_H 4,95 (Ara H-1) và δ_C 83,5 (aglycone C-3); tương tác ROESY giữa δ_H 4,95 (Ara H-1) và δ_H 4,17 (aglycone H-3) xác định phân tử đường Ara liên kết vào vị trí C-3 của phần aglycone. Tín hiệu upfield tại δ_C 96,0 (Glc C-1) và δ_C 178,8 (aglycone C-28) chứng minh sự xuất hiện của một liên kết ester giữa phân tử đường Glc vào vị trí C-28 của phần aglycone [20]. Ngoài ra, tương tác HMBC giữa δ_H 4,82 (Xyl H-1) và δ_C 70,2 (Glc C-6); tương tác ROESY giữa δ_H 4,82 (Xyl H-1) và δ_H 4,25 (Glc H-6) khẳng định phân tử đường Xyl liên kết với vị trí C-6 của phân tử đường Glc.



Hình 3. Cấu trúc hóa học của hợp chất WeFJ2210. (A) Công thức được đánh số vị trí carbon; (B) Tương tác HMBC và ROESY.

Từ những dẫn chứng trên thiết lập được cấu trúc hóa học của hợp chất WeFJ2210 là 3-*O*- α -L-arabinopyranosylhederagenin 28-*O*- β -D-xylopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranosyl ester (hình 3). Hợp chất này được phân lập lần đầu tiên từ phần thân lá của loài *Lonicera japonica* [21].

Bảng 3. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất WeFJ2210.

Phần aglycone			Phần đường		
Carbon	δ_c (ppm)	δ_H (Hz)	Carbon	δ_c (ppm)	δ_H (Hz)
1	40,1	0,96 m, 1,50 m	Ara-1	107,7	4,95 d (7,0)
2	27,2	1,94 m, 2,16 m	2	74,1	4,38
3	83,5	4,17	3	75,7	4,08
4	44,7	—	4	70,8	4,22
5	48,8	1,59 d (1,57)	5	68	3,69 d (11,1), 4,22
6	19,6	1,27, 1,62	Xyl-1	106,8	4,82 d (7,6)
7	34,0	1,60, 1,67	2	76,1	3,92
8	41,2	—	3	79,1	4,07
9	49,4	1,69	4	72,5	4,10
10	38,1	—	5	68,1	3,55 d (10,0), 4,21
11	24,9	1,86, 1,97	Glc-1	96,8	6,15 d (8,2)
12	124,3	5,26 t-like	2	75,5	4,08
13	145,6	—	3	79,5	4,20
14	43,4	—	4	71,8	4,29
15	29,8	1,49, 1,98	5	79,0	4,03 m
16	24,7	1,96, 2,10	6	70,2	4,25, 4,60
17	47,6	—			
18	43,1	3,11			
19	47,5	1,14, 1,65			
20	32,1	—			
21	35,0	1,02 m, 1,25 m			
22	33,6	1,75, 1,94			
23	65,5	3,60 d (11,1), 4,17			
24	14,8	0,84 s			
25	17,4	0,91 s			
26	18,8	1,05 s			
27	27,3	1,14 s			
28	178,0	—			
29	34,3	0,80 s			
30	25,0	0,81 s			

Nghiên cứu về đánh giá hoạt tính sinh học của hợp chất WeFJ2210 trên dòng tế bào ung thư CT26, B16 và HepG2 cho thấy, hợp chất này không có hoạt tính gây độc trên các dòng tế bào ung thư nêu trên. Nhóm tác giả kết luận rằng, sự ester hóa tại vị trí C-28 và sự xuất hiện của nhóm OH tại vị trí C-3 của phần aglycone dẫn tới sự bất hoạt của hoạt tính gây độc trên 3 dòng tế bào ung thư CT26, B16 và HepG2 của hợp chất triterpenoid saponin có aglycone dạng hederagenin [11]. Nhận định này được khẳng định bởi nghiên cứu của S.C. Bang và cs (2005) [22] về hoạt tính gây độc trên dòng tế bào ung thư A-549, SK-OV-3, SK-MEL-2 và HCT15 của hợp chất triterpenoid saponin có aglycone dạng hederagenin phân lập từ loài *Pulsatilla koreana*. Tuy nhiên, hợp chất có phần algycone dạng này là Loniceroside A và Loniceroside C được phân lập từ chi *Lonicera* có hoạt tính kháng viêm và kháng khuẩn mạnh trên vết phù nề gây ra bởi dầu croton trên tai chuột [23]. Ngoài ra, hoạt tính kháng các loại vi khuẩn gram dương *S. aureus*, *S. epidermidis* và gram âm *P. aeruginosa*, *E. coli*, *E. cloacae*, *K. pneumoniae* cũng được thể hiện trên một số hợp chất saponin dạng này [24]. Do đó, cần tiếp tục nghiên cứu đánh giá các hoạt tính sinh học khác như kháng viêm, kháng khuẩn của hợp chất WeFJ2210, từ đó có kết luận tổng quan về hoạt tính sinh học của hợp chất này, góp phần hoàn thiện phân loại hoá học thực vật đối với các loài thuộc chi *Weigela* nói riêng và họ *Caprifoliaceae* nói chung.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, cao chiết từ phần lá của loài *W. florida* (Bunge) A. DC chứa các nhóm hợp chất flavonoid, tannin, terpenoid, triterpenoid saponin và không có các nhóm hợp chất glycoside tim, alkaloid và steroid. Hàm lượng saponin toàn phần trong cao chiết chiếm tỷ lệ 2,66% (wt%) so với mẫu thô ban đầu. Hợp chất triterpenoid saponin có phần algycone dạng hederagenin đã được phân lập và làm sáng tỏ cấu trúc hóa học. Hợp chất này đã được công bố có nhiều hoạt tính sinh học. Vì vậy, cần tiếp tục nghiên cứu để làm rõ mối liên quan giữa hoạt tính của hợp chất này cũng như các thành phần hóa học khác của loài *W. Florida* (Bunge) A. DC nhằm giải thích trên cơ sở khoa học kinh nghiệm sử dụng trong dân gian.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Field, F. Jordán, A. Osbourn (2006), "First encounters - deployment of defence-related natural products by plants", *New Phytol.*, **172**(2), pp.193-207, DOI: 10.1111/j.1469-8137.2006.01863.x.
- [2] Y. Li, D. Kong, Y. Fu, et al. (2020), "The effect of developmental and environmental factors on secondary metabolites in medicinal plants", *Plant Physiol. Biochem.*, **148**, pp.80-89, DOI: 10.1016/j.plaphy.2020.01.006.
- [3] G. Sanchita, A. Sharma (2018), "Chapter 23 - Gene expression analysis in medicinal plants under abiotic stress conditions", *Plant Metabolites and Regulation Under Environmental Stress*, Academic Press, pp.407-414, DOI: 10.1016/B978-0-12-812689-9.00023-6.
- [4] H.J. Lim, E.Y. Jie, I.S. Park, et al. (2021), "Anti-inflammatory effects of *Weigela subsessilis* callus extract via suppression of MAPK and NF- κ B signaling", *Plants*, **10**(8), DOI: 10.3390/plants10081635.
- [5] Y.C. Yoo, G.W. Lee, Y.H. Cho (2016), "Antioxidant and anti-inflammatory effects of extracts from the flowers of *Weigela subsessilis* on RAW 264.7 macrophages", *J. Life Sci.*, **26**(3), pp.338-345, DOI: 10.5352/JLS.2016.26.3.338.
- [6] P.T. Thuong, B.S. Min, W.Y. Jin, et al. (2006), "Anti-complementary activity of ursane-type triterpenoids from *Weigela subsessilis*", *Biol. Pharm. Bull.*, **29**(4), pp.830-833, DOI: 10.1248/bpb.29.830.
- [7] A.S.C. Tixier, A.C.M. Offer, F.R. Fernandez (2018), "Oleanane-type glycosides from the roots of *Weigela florida* 'rumba' and evaluation of their antibody recognition", *Fitoterapia*, **128**, pp.198-203, DOI: 10.1016/j.fitote.2018.04.017.
- [8] D.H. Nguyen, A.C.M. Offer, S. Maroso, et al. (2019), "Cytotoxic glycosides from the roots of *Weigela* x 'Bristol Ruby', *Fitoterapia*, **137**, DOI: 10.1016/j.fitote.2019.104242.
- [9] A. Rezgui, A.C.M. Offer, T. Miyamoto, et al. (2016), "Oleanolic acid and hederagenin glycosides from *Weigela stenzneri*", *Phytochemistry*, **123**, pp.40-47, DOI: 10.1016/j.phytochem.2015.12.016.
- [10] N. Andriamisaina, A.C.M. Offer, B. Pruvot, et al. (2018), "Phytochemistry of *Weigela* x 'kosteriana variegata' (Caprifoliaceae)", *Nat. Prod. Commun.*, **13**(4), pp.403-406, DOI: 10.1177/1934578X1801300406.
- [11] D.H. Nguyen, A.C.M. Offer, T. Miyamoto (2020), "Phytochemical analysis of two *Weigela florida* cultivars, 'Pink Poppet' and 'Jean's Gold', *Phytochem. Lett.*, **37**, pp.85-89, DOI: 10.1016/j.phytol.2020.04.009.
- [12] A. Alqethami, A.Y. Aldhebiani (2021), "Medicinal plants used in Jeddah, Saudi Arabia: Phytochemical screening", *Saudi J. Biol. Sci.*, **28**(1), pp.805-812, DOI: 10.1016/j.sjbs.2020.11.013.
- [13] L. Traore, Y.A. Bekro, J.L. Pirat, et al. (2015), "Study of crude extracts from *Cassia sieberiana* root bark and *Khaya grandifoliola* trunk bark: Phytochemical screening, quantitative analysis and radical scavenging activity", *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, **7**(3), pp.22-26.
- [14] T. Namba, M. Yoshizaki, T. Tomimori (1974), "Fundamental studies on the evaluation of the crude drugs. 3. Chemical and biochemical evaluation of Ginseng and related crude drugs", *Yakugaki Zasshi*, **94**(2), pp.252-260, DOI: 10.1248/yakushi1947.94.2_252.
- [15] R.F. Raffauf (1996), *Plant Alkaloids: A Guide to Their Discovery and Distribution*, Food Products Press, 279pp.
- [16] C.S. Chang (1997), "Flavonoid chemistry of *Weigela* (Caprifoliaceae) in Korea", *J. Plant Res.*, **110**(2), pp.275-281, DOI: 10.1007/BF02509316.
- [17] Y.M. Won, Z.K. Seong, J.L. Kim, et al. (2015), "Triterpene glycosides with stimulatory activity on melanogenesis from the aerial parts of *Weigela subsessilis*", *Arch. Pharm. Res.*, **38**(8), pp.1541-1551, DOI: 10.1007/s12272-014-0524-0.
- [18] Q.Y. Wang, X. Dong, J. Yang, et al. (2020), "Vesicle based ultrasonic-assisted extraction of saponins in *Panax notoginseng*", *Food Chem.*, **303**, DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125394.
- [19] C.Y. Cheok, H. Salman, R. Sulaiman, et al. (2014), "Extraction and quantification of saponins: A review", *Food Res. Int.*, **59**, pp.16-40, DOI: 10.1016/j.foodres.2014.01.057.
- [20] Q. Zheng, K. Koike, L.K. Han, et al. (2004), "New biologically active triterpenoid saponins from *Scabiosa tschiliensis*", *J. Nat. Prod.*, **67**(4), pp.604-613, DOI: 10.1021/np0304722.
- [21] K.H. Son, K.Y. Jung, H.W. Chang, et al. (1994), "Triterpenoid saponins from the aerial parts of *Lonicera japonica*", *Phytochemistry*, **35**(4), pp.1005-1008, DOI: 10.1016/S0031-9422(00)90656-3.
- [22] S.C. Bang, J.H. Lee, G.Y. Song, et al. (2005), "Antitumor activity of *Pulsatilla koreana* saponins and their structure-activity relationship", *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **53**(11), pp.1451-1454, DOI: 10.1248/cpb.53.1451.
- [23] W.J. Kwak, C.K. Han, H.W. Chang, et al. (2003), "Loniceroside C, an anti-inflammatory saponin from *Lonicera japonica*", *Chem. Pharm. Bull.*, **51**(3), pp.333-335, DOI: 10.1248/cpb.51.333.
- [24] S. Pasi, N. Aligiannis, H. Pratsinis, et al. (2009), "Biologically active triterpenoids from *Cephalaria ambrosioides*", *Planta Med.*, **75**(02), pp.163-167, DOI: 10.1055/s-0028-1088391.

Tối ưu cập nhật bản đồ cục bộ trong môi trường động sử dụng phương pháp nhận dạng vật thể

Nguyễn Ngọc Tú*, Nguyễn Văn Thường, Trần Xuân Thịnh

Trung tâm Quang điện tử, Viện Ứng dụng Công nghệ, 25 Lê Thánh Tông, phường Phan Chu Trinh, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/10/2021; ngày chuyển phản biện 11/10/2021; ngày nhận phản biện 3/11/2021; ngày chấp nhận đăng 8/11/2021

Tóm tắt:

Cập nhật bản đồ của môi trường thay đổi theo thời gian là một thách thức quan trọng trong quá trình hoạt động của các loại robot di động tự hành (Autonomous mobile robots). Trong bài báo này, các tác giả đề xuất một giải pháp mới để cập nhật bản đồ cục bộ của robot trong môi trường động theo thời gian thực. Phương pháp đề xuất dựa trên sự kết hợp giữa dữ liệu quét của LiDAR (Light detection and ranging) và thuật toán nhận dạng, nhằm mục đích phát hiện, định vị các vật thể mới xuất hiện cho phép robot cập nhật bản đồ một cách liên tục. Dữ liệu quét của LiDAR cùng một khu vực tại các thời điểm khác nhau được so sánh để phát hiện sự thay đổi; khi có đủ số lần thay đổi ở cùng một vị trí, bản đồ sẽ tự động cập nhật nhằm loại bỏ các đối tượng cũ hoặc thêm vào các đối tượng mới. Nhằm tối ưu việc cập nhật bản đồ, phương pháp nhận dạng và định vị vật thể cho các đối tượng di chuyển được sử dụng để quyết định đối tượng nào sẽ được thêm vào bản đồ. Kết quả thử nghiệm được hiển thị trong môi trường mô phỏng cho thấy khả năng cập nhật bản đồ trước những thay đổi môi trường trong thời gian dài.

Từ khóa: bản đồ cục bộ, môi trường động, phương pháp nhận dạng vật thể, robot tự hành.

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Đặt vấn đề

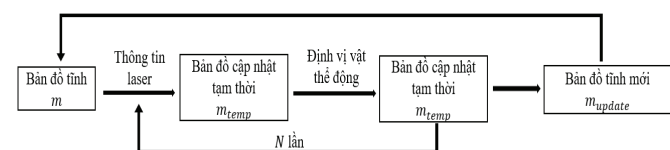
Đề điều hướng tự động cho quá trình di chuyển, robot cần có thông tin của môi trường hoạt động dưới dạng mặt cắt của không gian theo hình chiếu bằng, được gọi là bản đồ 2D (bao gồm các điểm biểu diễn chướng ngại vật, vùng trống và vùng không xác định). Khi môi trường có sự thay đổi, đòi hỏi bản đồ phải được xây dựng lại, việc này tiêu tốn thời gian, gây ảnh hưởng lớn đến năng suất làm việc của robot. Vì vậy, một trong những mục tiêu của nghiên cứu robot tự hành là phát triển khả năng tự xây dựng và cập nhật bản đồ liên tục mỗi khi môi trường có sự thay đổi.

Các bản đồ được xây dựng bằng định vị và xây dựng bản đồ đồng thời (SLAM - Simultaneous localization and mapping) cung cấp cho robot trong việc tự định vị và lập kế hoạch đường đi, với điều kiện các vật thể nằm trong môi trường đó không thay đổi vị trí tương quan so với bản đồ được lập từ đầu [1]. Trong thực tế, hầu hết các môi trường hoạt động của robot trong nhà máy, nhà kho, văn phòng... luôn có thay đổi gây ra bởi sự tham gia giao thông của người, xe vận chuyển hàng, giá để hàng... bởi quá trình hoạt động của hệ thống nội tại bên trong nó. Những thay đổi này có thể là do đối tượng có tính động như con người hoặc phương tiện di chuyển, hay các đối tượng có tính tĩnh như pallet, máy móc, thiết bị cố định [2-4]. Việc xem xét những thay đổi trong môi trường do các đối tượng có tính động hoặc tĩnh có thể cải thiện khả năng tự định vị của hệ thống robot [4] và cải thiện việc lập kế hoạch đường đi của các đội robot lớn [5] cũng như sự phối hợp của hệ thống nhiều robot. Hiện nay, một số nghiên cứu đã được đưa ra nhằm cập nhật bản đồ trong môi trường động [6]. D. Sun và cs (2016) [7] cải tiến thuật toán SLAM để có thể quét bản đồ khi robot vẫn đang

hoạt động nhằm tạo một bản đồ mới. X. Hu và cs (2018) [8] sử dụng kết hợp khả năng định vị của robot và thông tin môi trường từ thiết bị LiDAR [9] để cập nhật bản đồ. Tuy nhiên, các tác giả này chỉ sử dụng dữ liệu từ LiDAR để cập nhật bản đồ, dẫn đến bản đồ có thể sẽ cập nhật cả những thay đổi tạm thời do vật chuyển động gây ra. Để khắc phục hạn chế này, nhóm tác giả đề xuất một giải pháp mới là ngoài thông tin từ LiDAR, tích hợp thêm một camera 3D và thuật toán nhận dạng vật thể [10] để loại bỏ chính xác những thông tin tạm thời do các vật thể động gây ra, giúp tối ưu hóa việc cập nhật bản đồ.

2. Phương pháp nghiên cứu

Bản đồ ban đầu của môi trường được xây dựng bằng thuật toán SLAM tiêu chuẩn, chỉ chứa các phần tĩnh của môi trường (tức là các bức tường và các công trình lắp đặt cố định), bản đồ này được gọi là bản đồ tĩnh. Những thay đổi của môi trường được ghi nhận bởi cảm biến LiDAR. Một camera 3D và phần mềm nhận dạng đối tượng được sử dụng để có thể quan sát và định vị vật thể dựa trên ảnh độ sâu. Các thông tin từ LiDAR và camera 3D được kết hợp sử dụng để phát hiện những thay đổi trong môi trường so với bản đồ tĩnh. Sau đó, robot bắt đầu xây dựng bản đồ tạm thời và sẽ được cập nhật vào bản đồ hiện tại khi đạt đủ yêu cầu. Hình 1 mô tả sơ đồ của thuật toán được đề xuất.



Hình 1. Sơ đồ của phương pháp nghiên cứu đề xuất.

*Tác giả liên hệ: Email: ngoctu@cfoc.vn

Optimising local map updates in a dynamic environment using an object detection method

Ngoc Tu Nguyen*, Van Thuong Nguyen,
Xuan Thinh Tran

Center for Optoelectronics, National Center for Technological Progress,
25 Le Thanh Tong Street, Phan Chu Trinh Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

Received 8 October 2021; revised 3 November 2021; accepted 8 November 2021

Abstract:

Keeping maps up to date in a time-varying environment is a big challenge in the development of autonomous mobile robots. In this paper, the authors propose a new solution to update the local map of the robot in a dynamic environment in real time. This proposed method works based on a combination of lidar scan data and object recognition and positioning algorithms to allow the robot to update the map continuously. Laser scan data for the same part of the environment at different times are compared to perform change detection. When there are enough changes in a location, the map will be edited to remove old features or add new features. To optimise updates for moving objects, authors use object recognition and positioning to decide which objects should be added to the map. The results are displayed in a simulated environment, showing the ability to maintain an up-to-date map despite long-term environmental changes.

Keywords: autonomous robot, dynamic environment, local map, object detection.

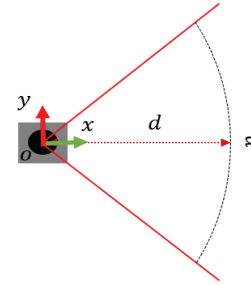
Classification number: 2.2

2.1. Cập nhật bản đồ tạm thời dựa trên thông tin cảm biến LiDAR

Trước tiên, bản đồ lưới và tín hiệu quét từ laser sẽ được biểu diễn dưới dạng ma trận. Để thuận tiện cho việc theo dõi, thuật toán quy ước như sau:

- Tại các vị trí có tồn tại vật thể, giá trị điểm ảnh trên bản đồ bằng 1.
- Tại các vị trí trống, giá trị điểm ảnh trên bản đồ bằng 0.
- Tọa độ của một điểm trong môi trường so với cảm biến LiDAR ký hiệu là $p(x, y)$.
- Tọa độ của $p(x, y)$ so với bản đồ ký hiệu là $P(X, Y)$.

Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi chỉ đề cập đến cập nhật bản đồ cục bộ, do đó chỉ các thông tin quét nằm trong phạm vi nhỏ sẽ được thu thập. Cụ thể, góc quét α sẽ tương ứng với góc rộng (vùng nhìn thấy) của camera và khoảng cách quét d sẽ trong phạm vi mà camera vẫn có thể nhận dạng được đối tượng (hình 2).

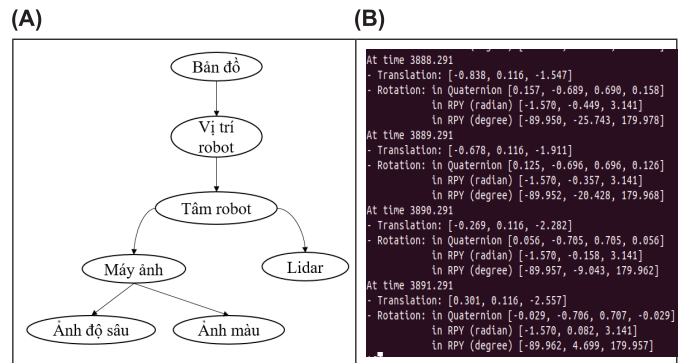


Hình 2. Mô hình quét laser.

Trước tiên, tín hiệu quét tại góc θ (với $\theta \leq \alpha$) từ laser sẽ được thu thập. Nếu xuất hiện vật cản nằm trong khoảng giới hạn d , tín hiệu sẽ trả về khoảng cách d_θ từ vật tới cảm biến. Từ d_θ và θ , tọa độ của điểm được quét $p_{\theta,d\theta}(x, y)$ so với cảm biến được tính như sau:

$$\begin{aligned} x &= d_\theta \times \cos(\theta) \\ y &= d_\theta \times \sin(\theta) \end{aligned} \quad (1)$$

Sau khi xác định được tọa độ điểm quét so với cảm biến, ta cần chuyển đổi để thu được tọa độ điểm quét $p_{\theta,d\theta}(X, Y)$ so với bản đồ để có thể so sánh với các điểm tương ứng trên bản đồ, nhờ vào thông tin chuyển vị. Hình 3 minh họa mối liên kết giữa cảm biến LiDAR và bản đồ. Các vector tịnh tiến T và quay R được cập nhật liên tục để đảm bảo độ chính xác khi chuyển đổi tọa độ điểm quét.



Hình 3. Mối liên hệ giữa bản đồ, thông tin từ LiDAR và máy ảnh (A) và các vector tịnh tiến, vector quay chuyển đổi thông tin giữa bản đồ và LiDAR được cập nhật liên tục (B).

Tiếp theo, ta tiến hành kiểm tra giá trị tại điểm $p_{\theta,d\theta}(X, Y)$ trên bản đồ. Tại đây, nếu $p_{\theta,d\theta}(X, Y)=1$, trong bản đồ đã tồn tại sẵn điểm tại vị trí này, bản đồ sẽ bỏ qua vị trí này và không cập nhật thêm. Ngược lại, trong trường hợp $p_{\theta,d\theta}(X, Y)=0$, tức là không tồn tại vật cản trước đó, giá trị điểm ảnh tại vị trí này sẽ được cập nhật lên 1 và đưa vào bản đồ tạm thời (phương trình 2).

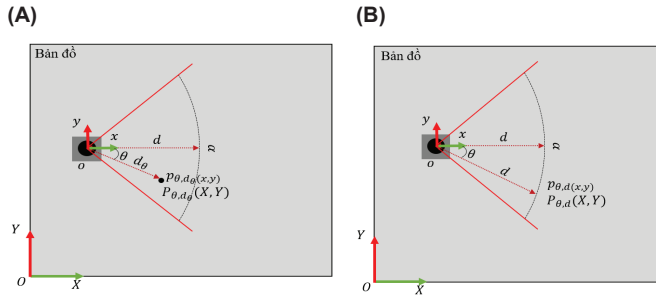
$$\text{if } \begin{cases} P_{\theta,d\theta}(X, Y) = 1, & \text{do nothing} \\ P_{\theta,d\theta}(X, Y) = 0, & \text{set } P_{\theta,d\theta}(X, Y) = 1. \end{cases} \quad (2)$$

Trong trường hợp tín hiệu trả về của laser cho thấy không xuất hiện vật cản trong khoảng cách d , giá trị pixel tại vị trí $p_{\theta,d\theta}(X, Y)$ trên bản đồ sẽ được kiểm tra, tương ứng với điểm $p_{\theta,d\theta}(X, Y)$ so với cảm biến LiDAR. Nếu $p_{\theta,d\theta}(X, Y)=1$, trên bản đồ tính có vật thể tại vị trí này trước đó. Điều này có nghĩa là vật thể đã từng tồn tại ở vị trí đó được di dời sang vị trí khác, do vậy laser không còn quét

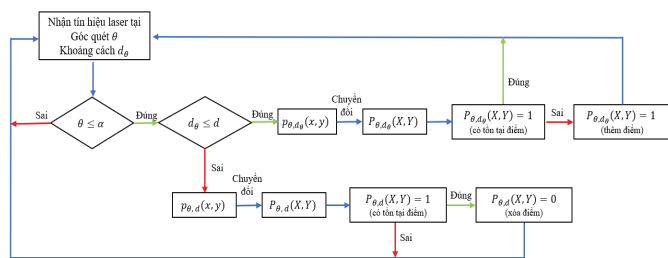
được tín hiệu từ vật thể này nữa. Lúc này, giá trị $p_{\theta,d\theta}(X, Y)$ sẽ được gán về 0. Nếu $p_{\theta,d\theta}(X, Y) = 0$, bản đồ không có gì thay đổi tại vị trí này (phương trình 3).

$$\text{if } \begin{cases} P_{\theta,d}(X, Y) = 1, & \text{set } P_{\theta,d\theta}(X, Y) = 0 \\ P_{\theta,d}(X, Y) = 0, & \text{do nothing} \end{cases} \quad (3)$$

Minh họa các điểm quét tại góc θ trong trường hợp có vật cản trong khoảng giới hạn d (A) và không có vật cản trong khoảng giới hạn d (B).



Hình 4. Minh họa điểm quét tại góc θ trong trường hợp có vật cản trong khoảng giới hạn d (A) và không có vật cản trong khoảng giới hạn d (B).



Hình 5. Sơ đồ phương pháp cập nhật bản đồ tạm thời dựa trên thông tin cảm biến LiDAR.

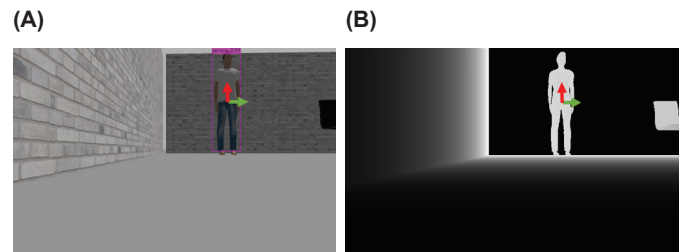
2.2. Nhận dạng, định vị vật thể động - tĩnh

Trong quá trình di chuyển, đối với môi trường xuất hiện các đối tượng chuyển động liên tục, robot sẽ gặp phải các vật cản. Các vật cản này có thể xuất hiện tạm thời rồi biến mất được gọi là vật cản động (như xe kéo, con người) hoặc xuất hiện và duy trì trong thời gian dài được gọi là vật cản tĩnh (như thùng hàng, máy móc, thiết bị mới). Các vật cản tĩnh sẽ ảnh hưởng đến quỹ đạo di chuyển của robot trong thời gian lâu dài, trong khi các vật cản động chỉ ảnh hưởng tại thời điểm tức thời. Do đó, robot cần phân biệt được đâu là vật cản động, đâu là vật cản tĩnh lâu dài để có thể đưa ra quyết định cập nhật vào bản đồ.

Để có thể nhận dạng và định vị được vật thể trong thời gian thực, cần có một mô hình nhận dạng kết hợp được hai yếu tố nhanh và chính xác. Hiện nay, các mô hình AI (trí tuệ nhân tạo) đang được phát triển mạnh và ngày càng đáp ứng được yêu cầu về tốc độ và độ chính xác, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng như hệ thống tự lái xe, video giám sát, tầm nhìn robot trong công nghiệp. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chọn mô hình YOLO (You only look one) để áp dụng vào bài toán nhận dạng vật thể bởi độ chính xác cũng như tốc độ xử lý của mô hình này.

YOLO là một mô hình mạng tích chập neuron có khả năng nhận dạng vật thể với ưu điểm nổi trội là nhanh (100 fps khi sử dụng với GPU GTX Titan X), độ chính xác cao (lên tới 93%) [11]. Đầu vào của mô hình là một ảnh. Mô hình sẽ nhận dạng ảnh đó có đối tượng nào hay không, sau đó xác định tọa độ của đối tượng trong ảnh. Hiện tại, phiên bản YOLOv4 [11] đầy đủ cho phép nhận diện hơn 80 loại đối tượng khác nhau. Nếu cần nhận diện một đối tượng mới không được hỗ trợ bởi YOLO, chúng ta cần dạy máy (training) lại. Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng mô hình YOLOv4 với mạng đã được học từ trước và tích hợp vào phần mềm thư viện ROS (Robot operating system).

Tuy nhiên, đầu ra của mô hình YOLO là tọa độ của đối tượng so với trục tọa độ trong ảnh. Để có thể chuyển đổi giữa tọa độ của đối tượng trong ảnh ra tọa độ của đối tượng trong bản đồ, chúng tôi kết hợp sử dụng ảnh độ sâu thu được từ camera để xác định khoảng cách từ đối tượng đến camera (hình 6), sau đó chuyển đổi ra tọa độ bản đồ. Thông tin tọa độ sẽ được sử dụng để kết hợp với bản đồ tạm thời thu được từ nội dung trước để cập nhật thành bản đồ mới hoàn thiện. Nội dung chi tiết về kết hợp thông tin để cập nhật bản đồ sẽ được trình bày ở phần sau.

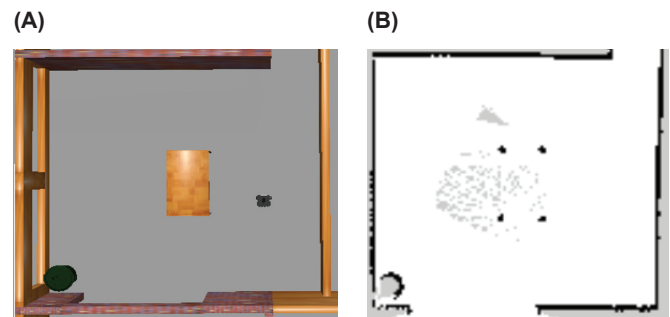


Hình 6. Thông tin của ảnh nhận dạng đối tượng (A) sẽ được chuyển sang ảnh độ sâu (B) để xác định tọa độ của vật so với robot.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phương pháp, công cụ mô phỏng

Để đánh giá kết quả của phương pháp này, chúng tôi tiến hành mô phỏng trong chương trình Gazebo với robot Turtlebot (hình 7A). LiDAR chúng tôi sử dụng mô phỏng là LiDAR LDS-01, với góc quét 360° , giới hạn khoảng cách quét từ 0,12 đến 3,5 m. Camera độ sâu được sử dụng trong nghiên cứu này là 3D Camera Intel RealSense R200.



Hình 7. Môi trường ban đầu (A) và bản đồ tĩnh (B) được tạo từ môi trường ban đầu.

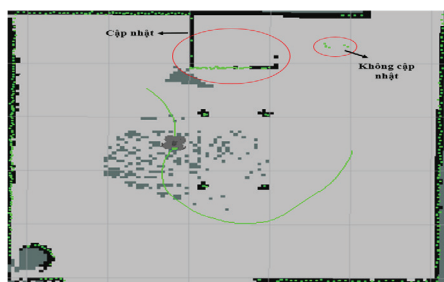
Ban đầu, một bản đồ hoàn chỉnh về môi trường với các vật thể tĩnh được xây dựng bằng Hector SLAM (hình 7B). Các thông số xây dựng bản đồ được cài đặt như sau: Độ phân giải bản đồ 0,05 m, chu kỳ cập nhật bản đồ là 2 s. Sau đó, một mô hình người và một mô hình khối lập phương (lần lượt đại diện cho vật thể động và tĩnh) được đặt vào trong môi trường tĩnh ban đầu (hình 7A). Robot mô phỏng Turtlebot sẽ tiến hành thực hiện nhiệm vụ đi tới 2 điểm cố định trên bản đồ, trong đó quỹ đạo đường đi của robot có đi qua các vật thể đã đặt thêm vào. Giá trị các thông số được cài đặt trong thí nghiệm này như sau: Khoảng cách giới hạn $d=3$ m, góc giới hạn $\alpha=60^\circ$, kích thước cửa sổ $M \times M=5 \times 5$, điều kiện số lần thay đổi để cập nhật tại một vị trí $n=3$.

3.2. Kết quả mô phỏng

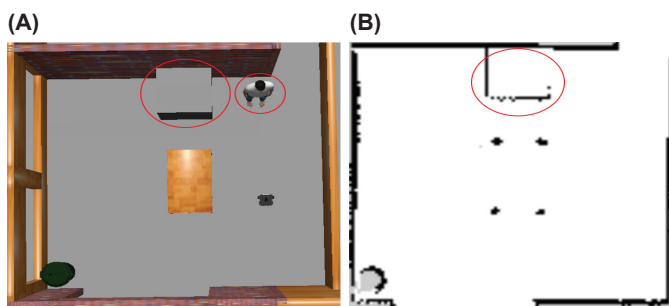
Như được thể hiện ở hình 8, robot đã phát hiện và nhận dạng được con người xuất hiện trong môi trường. Dựa vào kết quả nhận dạng và định vị này, robot sẽ xử lý dữ liệu để cập nhật vào bản đồ. Hình 9 cho thấy, mặc dù robot nhận được tín hiệu laser từ cả 2 vật thể, nhưng chỉ đối tượng tĩnh là mô hình khối được cập nhật vào bản đồ, trong khi đối tượng con người bị loại bỏ. Kết quả cuối cùng sau 3 lần di chuyển qua các vật thể, bản đồ ban đầu đã được cập nhật (hình 10).



Hình 8. Kết quả nhận dạng và định vị con người.



Hình 9. Bản đồ cập nhật tạm thời trong khi robot đang di chuyển. Thông tin laser trả về bao gồm cả thông tin của vật thể tĩnh và động nhưng bản đồ chỉ cập nhật thông tin của vật thể tĩnh.



Hình 10. Kết quả cập nhật bản đồ. (A) Môi trường thay đổi với vật thể tĩnh và động (trong khoảng tròn đỏ); (B) Bản đồ cập nhật chỉ bao gồm các thông tin của vật thể tĩnh, trong khi vật thể động không được cập nhật vào bản đồ.

4. Kết luận

Trong bài báo này, nhóm tác giả đã giới thiệu một phương pháp mới nhằm tối ưu hóa cập nhật bản đồ cục bộ cho robot trong môi trường có tính biến động cao như nhà máy, kho, xưởng. Phương pháp này sử dụng thông tin quét từ cảm biến LiDAR để phát hiện những đối tượng trong phạm vi nhất định xung quanh robot, kết hợp với thuật toán nhận dạng vật thể để nhận dạng và định vị các vật thể động. Sau đó, thông tin quét từ cảm biến và thông tin về vật thể sẽ được kết hợp để cập nhật vào bản đồ. Kết quả thí nghiệm trên môi trường mô phỏng cho thấy robot có khả năng cập nhật bản đồ chính xác, tối ưu khi có thể loại bỏ được những thông tin của vật thể động không cần thiết, giúp robot có thể hoạt động trong thời gian dài trong môi trường động mà không cần xây dựng lại bản đồ. Trong các nội dung nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ tiếp tục thử nghiệm khả năng cập nhật bản đồ trong môi trường thực tế để có thể cải thiện cũng như tối ưu hiệu quả của phương pháp đề xuất, hướng tới tích hợp giải pháp vào các sản phẩm robot tự hành sẵn có trong công nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài cấp bộ “Nghiên cứu phát triển robot tự hành điều hướng thông minh sử dụng công nghệ LiDAR”. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Abrate, B. Bona, M. Indri, et al. (2010), *Map Updating in Dynamic Environments*, ISR/ROBOTIK, pp.1-8.
- [2] N. Mitsou, C. Tzafestas (2007), *Temporal Occupancy Grid for Mobile Robot Dynamic Environment Mapping*, Control Automation, pp.1-8, DOI: 10.1109/MED.2007.4433892.
- [3] A.N. Walcott (2011), *Long-Term Robot Mapping in Dynamic Environments*, Thesis, Cambridge, USA.
- [4] D.M. Delius, J. Hess, G. Grisetti, et al. (2010), “Temporary maps for robust localization in semi-static environments”, *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp.5750-5755, DOI: 10.1109/IROS.2010.5648920.
- [5] A. Kleiner, D. Sun, D.M. Delius (2011), “Armo: Adaptive road map optimization for large robot teams”, *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp.3276-3282, DOI: 10.1109/IROS.2011.6094734.
- [6] A.A. Panchpor, S. Shue, J.M. Conrad (2018), “A survey of methods for mobile robot localization and mapping in dynamic indoor environments”, *Conference on Signal Processing and Communication Engineering Systems (SPACES)*, pp.138-144, DOI: 10.1109/SPACES.2018.8316333.
- [7] D. Sun, F. Geißer, B. Nebel (2016), “Towards effective localization in dynamic environments”, *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems*, pp.4517-4523, DOI: 10.1109/IROS.2016.7759665.
- [8] X. Hu, J. Wang, W. Chen (2018), “Long-term localization of mobile robots in dynamic changing environments”, *IEEE Chinese Automation Congress*, pp.384-389, DOI: 10.1109/CAC.2018.8623046.
- [9] Wikipedia (2021), *Lidar*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Lidar>, accessed 15 September 2021.
- [10] J. Redmon, S. Divvala, R. Girshick, et al. (2016), *You Only Look Once: Unified, Real-Time Object Detection*, CVPR, pp.779-788.
- [11] A. Bochkovskiy, C.Y. Wang, H.Y.M. Liao (2020), “YOLOv4: Optimal speed and accuracy of object detection”, *arXiv: 2004.10934*, DOI: 10.48550/arXiv:2004.10934.

Nghiên cứu chế tạo vỏ chống cháy ở điều kiện nhiệt độ thấp cho thỏi nhiên liệu ballistit dùng cho động cơ hành trình

Nguyễn Văn Hùng, Trần Hữu Thành*, Phạm Văn Khương, Đoàn Văn Điệp, Nguyễn Đức Long

Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng, 192 Đức Giang, phường Thượng Thanh, quận Long Biên, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 9/11/2022; ngày chuyển phản biện 11/11/2022; ngày nhận phản biện 7/12/2022; ngày chấp nhận đăng 9/12/2022

Tóm tắt:

Báo cáo trình bày kết quả chế tạo vỏ chống cháy cho thỏi thuốc phóng 2 gốc chứa 3,5% dinitrotoluen trong thành phần. Hệ đóng rắn sử dụng trên nền polymethylmetacrylat và polyester không no. Xác định chế độ công nghệ tối ưu: nhiệt độ đóng rắn 45-50°C, thời gian hóa rắn 12-16 giờ, hàm lượng dietylanilin 0,5-1,0%. Vật liệu sau đóng rắn có đặc trưng cơ tính cao (độ bền kéo đến 16,2 MPa, độ bền bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu đến 3,8 MPa). Kết quả thử nghiệm tĩnh và đốt trên giá tại Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng đạt yêu cầu. Kết quả nghiên cứu là bước tiến quan trọng trong việc kết hợp lý luận khoa học và thực tiễn vào việc chế tạo vỏ chống cháy cho thỏi nhiên liệu ballistit ở nhiệt độ thấp, bổ sung vào các công nghệ đang có tại Việt Nam, đáp ứng yêu cầu phát triển công nghiệp tên lửa trong thời gian tới.

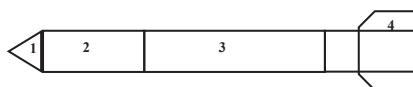
Từ khóa: mục tiêu bay, thỏi nhiên liệu ballistit, vỏ chống cháy.

Chỉ số phân loại: 2.3

1. Mở đầu

Hiện nay, trong trang bị quân đội nhiều nước trên thế giới như Nga, Mỹ, Trung Quốc... đang được biên chế một số tên lửa đạn đạo có thể gây nguy hiểm trong chiến lược phòng thủ của nhiều quốc gia. Do đó, việc huấn luyện cho bộ đội phòng không sẵn sàng ứng phó với những nguy cơ này là nội dung hết sức quan trọng. Một trong những phương án quan trọng nhằm huấn luyện cho bộ đội là tạo ra điều kiện sát với thực tế chiến đấu, sử dụng hệ mục tiêu đặc biệt - mục tiêu bay (MTB) [1].

Trên thế giới, các MTB được nhiều quốc gia có nền công nghiệp tên lửa phát triển (Nga, Mỹ, Trung Quốc...) nghiên cứu, chế tạo. Các MTB chủ yếu để mô phỏng chuyển động của mục tiêu trên không, phục vụ huấn luyện, diễn tập, bắn thử nghiệm tên lửa, làm cơ sở đánh giá hiệu quả chiến đấu của hệ thống vũ khí và tên lửa phòng không, tên lửa hàng không có điều khiển “không đối không”, cũng như huấn luyện chiến đấu của phi công. Để đạt được mục tiêu này đòi hỏi mô phỏng các đặc trưng về độ cao, tốc độ, đường chuyển động của các cuộc tấn công trên không. Mô hình



Hình 1. Mô hình MTB. 1: chóp gió; 2: khoang thiết bị; 3: động cơ hành trình nhiên liệu rắn; 4: cụm cánh lái.

chung của MTB gồm 4 phần chính: chóp gió, khoang thiết bị, động cơ hành trình nhiên liệu rắn và cụm cánh lái (hình 1) [1].

Động cơ hành trình (3) thường sử dụng thỏi nhiên liệu rắn ballistit được bọc lớp vỏ chống cháy nhằm đảm bảo MTB bay với vận tốc theo thiết kế trong thời gian dài (>25 giây). Các thông số của thỏi nhiên liệu được xác định bởi bản chất của nhiên liệu và các yêu cầu đối với mỗi loại động cơ: thời gian hoạt động, áp suất trong động cơ, lực đẩy thiết kế [2].

Để đảm bảo các yêu cầu này, việc nghiên cứu, chế tạo lớp phủ chống cháy cho thỏi nhiên liệu ballistit là vấn đề hết sức quan trọng. Lớp phủ này kết hợp với hình dạng liềm phóng sẽ đảm bảo một quy luật sinh khí theo yêu cầu trong suốt quá trình làm việc của động cơ nhiên liệu rắn. Thông thường người ta sử dụng các loại vật liệu composite trên nền polime đặc chủng [2, 3].

Trên thế giới, việc nghiên cứu cơ chế hoạt động của vật liệu chống cháy nói chung, vật liệu chống cháy dùng cho nhiên liệu tên lửa nói riêng đã được thực hiện từ lâu. Tuy nhiên, do yếu tố bí mật việc công bố cụ thể thành phần, công nghệ chế tạo vỏ chống cháy còn rất hạn chế.

Ở Việt Nam, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng và Viện Hóa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự đã nghiên cứu, chế tạo thành công một số loại vật liệu chống cháy dùng cho nhiên liệu rắn hỗn hợp và ballistit [3, 4]. Tuy nhiên, đối với lớp phủ chống cháy nhiên liệu tên lửa ballistit dùng cho động cơ hành trình (có thời gian hoạt động >25 giây), sử dụng công nghệ trong nước chưa được nghiên cứu và công bố rộng rãi.

Thông thường, để phủ chống cháy cho thỏi nhiên liệu ballistit sử dụng phương pháp rót hỗn hợp chất chống cháy, hóa rắn ở nhiệt độ cao (70-90°C). Thực hiện công đoạn này

*Tác giả liên hệ: Email: huuthanh.IPE@gmail.com

Research and development of a fireproof coating under low-temperature conditions for ballistite fuel for a main rocket engine

Van Hung Nguyen, Huu Thanh Tran*,
Van Khuong Pham, Van Diep Doan, Duc Long Nguyen

Institute of Propellants and Explosives, General Department of Defense Industry,
192 Duc Giang Street, Thuong Thanh Ward, Long Bien District, Hanoi, Vietnam

Received 9 November 2022; revised 7 December 2022; accepted 9 December 2022

Abstract:

This paper presents the results of manufacturing an inhibitor layer for double-base propellant grain, with 3.5% dinitrotoluene. Curing system based on polybutylmetaacrylate and unsaturated polyester. Optimal technology parameters: curing temperature 45-50°C, curing time is 12-16 hours, diethylaniline content 0.5-1%. The post-curing material has high mechanical properties (tensile strength up to 16.2 MPa, fuel adhesion strength - flame retardant shell up to 3.8 MPa). Static and burning testing results at the Institute of Propellants and Explosives, General Department of Defence Industry meet the requirements. The research results are an important step forward in combining scientific theory and practice in manufacturing fireproof shells for ballistite fuel ingots at low temperature, supplementing existing technologies in Vietnam, and meeting the requirements of rocket industry development in the coming time.

Keywords: ballistite fuel, fireproof coating, flying targets.

Classification number: 2.3

ở thời gian dài dễ dẫn đến sự thoát nitroglycerin ra ngoài, gây thay đổi tính chất, độ an định hóa học, độ đồng nhất của thời nhiên liệu; khiến biến dạng thời nhiên liệu trong và sau khi phủ chống cháy, đồng thời có thể gây mất an toàn trong quá trình thực hiện công đoạn phủ chống cháy. Đặc biệt, với các thời nhiên liệu mà trong thành phần có chứa lượng lớn chất hóa dẻo phụ (dinitrotoluen và dibutylphtalat) thì việc nghiên cứu phương pháp phủ chống cháy cho thời nhiên liệu ballistit ở nhiệt độ thấp (<50°C) càng đóng vai trò cấp thiết.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Thời nhiên liệu tên lửa ballistit: Loại nhiên liệu là ballistit, nhiệt lượng cháy 1020 Cal/g, thể tích khí 880 ml/g, mật độ 1,67 g/cm³, hàm lượng dinitrotoluen 3,5%. Thời nhiên liệu này được phủ lớp chống cháy dày 2±0,5 mm, được lắp vào động cơ hành

trình MTB một loa phụt, buồng đốt dạng hình trụ (đường kính trong 63,1^{+0,2} mm, chiều dài 550^{+1,0} mm).

Vật liệu phủ chống cháy:

- Hóa chất butylmethacrylat (BMA): Chất lỏng trong suốt, không màu, hàm lượng chất chính 99,3%, chỉ số axit 0,2 mg KOH/g, xuất xứ Hàn Quốc.

- Polybutylmethacrylat (PBMA): Dạng hạt cầu, trong suốt, hàm lượng nước 0,4%, chỉ số axit 0,55 mg KOH/g, độ nhớt tương đối của dung dịch 1% polyme trong toluen 1,72%, hàm lượng monomer trong polyme 0,3%, xuất xứ Viện Thuốc phóng Thuốc nổ.

- Polyester không no: Mác PIH-609-21M, chất lỏng trong suốt, màu nâu nhạt, khối lượng riêng ở 23°C là 1,175 g/ml, độ nhớt trên thiết bị VZ246 28 giây, thời gian gel hóa 120 giây, xuất xứ Viện Thuốc phóng Thuốc nổ.

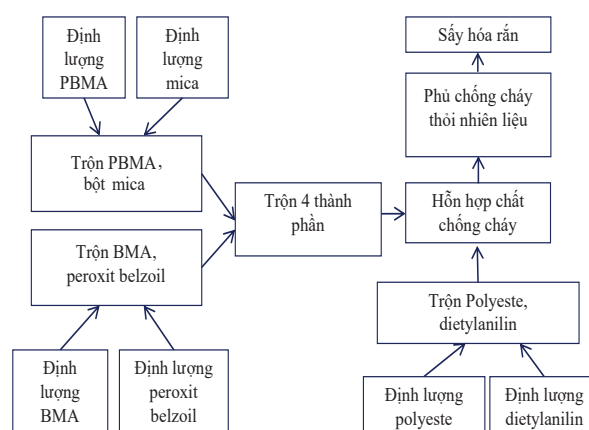
- Bột mica: Bột mịn, màu xám, cỡ hạt trung bình 25 µm, độ pH nước chiết 6-8, xuất xứ Mỹ.

- Peroxit belzoi: Dạng bột màu trắng, hàm lượng chất chính 98,9%, hàm lượng nước 0,3%, hàm lượng Clo 0,21%, xuất xứ Nga.

- N,N-diethylanilin (DEA): Chất lỏng trong suốt, màu vàng nhạt, hàm lượng chất chính 99,5%, hàm lượng nước 0,2%, khối lượng riêng ở 20°C là 0,939 g/ml, xuất xứ Nga.

Trang thiết bị, dụng cụ chế tạo vật liệu chống cháy:

Máy trộn chân không: Thể tích buồng trộn 3 l, nhiệt độ gia nhiệt 20-90°C, độ chân không không lớn hơn 5 mm Hg, tốc độ trục khuấy 5-60 vòng/phút, tốc độ cánh khuấy 15-300 vòng/phút. Thiết bị gia nhiệt hóa rắn chuyên dụng: nhiệt độ gia nhiệt 40-90°C, độ lệch nhiệt độ tại các vị trí ±2°C. Sơ đồ quy trình chế tạo hỗn hợp phủ chống cháy được mô tả ở hình 2.



Hình 2. Sơ đồ quy trình chế tạo vữa chống cháy cho nhiên liệu ballistit.

Hỗn hợp polyme - chất độn thu được bằng phương pháp trộn PBMA và bột mica theo tỷ lệ 1:1, thời gian 10-40 phút ở nhiệt độ 80-90°C để thu được hỗn hợp đồng nhất, sau đó

làm nguội đến 20°C. Sử dụng máy khuấy chân không hòa tan hoàn toàn peroxit bằng BMA trước khi trộn cùng với hỗn hợp polyme - chất độn trong thời gian 100-120 phút. Sau khi thu được hỗn hợp đồng nhất, cho polyeste không no PIH-609-21M và chất xúc tiến hóa rắn vào tiếp tục trộn, độ chân không $p \leq 10$ mm Hg, trong thời gian 10-20 phút. Hỗn hợp tạo thành được sử dụng để phủ chống cháy cho thời nhiên liệu ballistit bằng phương pháp rót. Nhiệt độ hóa rắn lựa chọn là 45-50°C, thời gian hóa rắn 10-20 giờ. Công đoạn hóa rắn được thực hiện trên thiết bị gia nhiệt do Viện Thuốc phóng Thuốc nổ chế tạo.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Nghiên cứu lựa chọn thành phần hỗn hợp chống cháy.
- Độ phân tán đồng đều chất độn chống cháy bằng kính hiển vi điện tử.
- Nghiên cứu tối ưu hóa thời gian hóa rắn hỗn hợp chống cháy bằng cách đánh giá độ bền vỏ chống cháy và dính nhiên liệu - vỏ chống cháy.
- Kiểm tra sự bong tách nhiên liệu - vỏ chống cháy bằng thiết bị chụp X-quang New oriental 1000 CA.
- Độ bền cơ lý vỏ chống cháy, độ bám dính của nhiên liệu - vỏ chống cháy được xác định trên thiết bị kéo vạn năng ở nhiệt độ bảo ôn 20°C, theo tiêu chuẩn TCVN 7121:2014.
- Hiệu quả chống cháy được đánh giá bằng phương pháp đốt thử nghiệm động cơ trên giá tại trường thử Viện Thuốc phóng Thuốc nổ, Tổng cục Công nghiệp Quốc phòng. Các thử nhiên liệu trước khi thử nghiệm được bảo ôn ở các nhiệt độ xác định trong khoảng -10-50°C trong thời gian không nhỏ hơn 18 giờ.

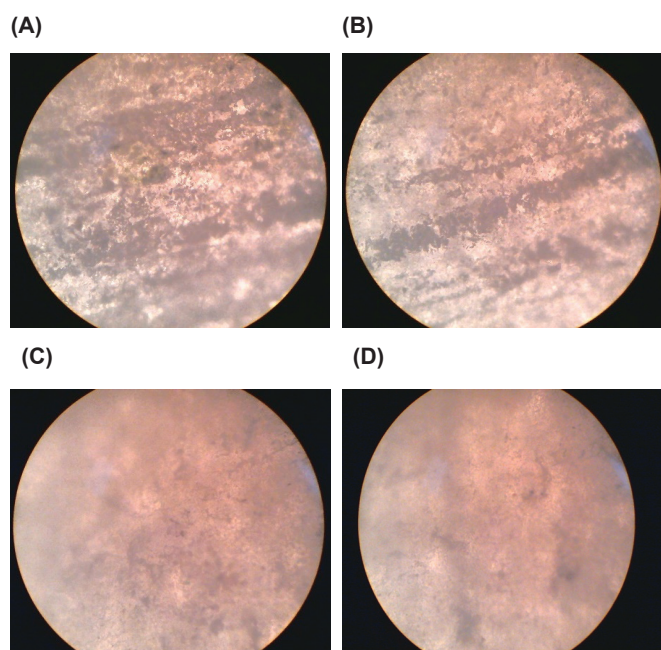
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trộn đến tính chất của vật liệu

Tính chất cơ - lý của vật liệu phụ thuộc nhiều vào độ phân tán của các thành phần trong nó. Mặt khác, hiệu ứng chịu nhiệt - xói mòn của vỏ chống cháy dùng cho nhiên liệu ballistit sử dụng chất độn mica được bảo đảm khi chất độn này phân tán đều trên toàn bộ thể tích vật liệu, cách nhiệt khỏi tác động của dòng khí nóng đến lớp nhiên liệu. Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian trộn đến tính chất vật liệu, các mẫu vật liệu chống cháy được chế tạo trên nền polyme - chất độn trong thời gian 10 (mẫu 1), 20 (mẫu 2), 30 (mẫu 3) và 40 phút (mẫu 4).

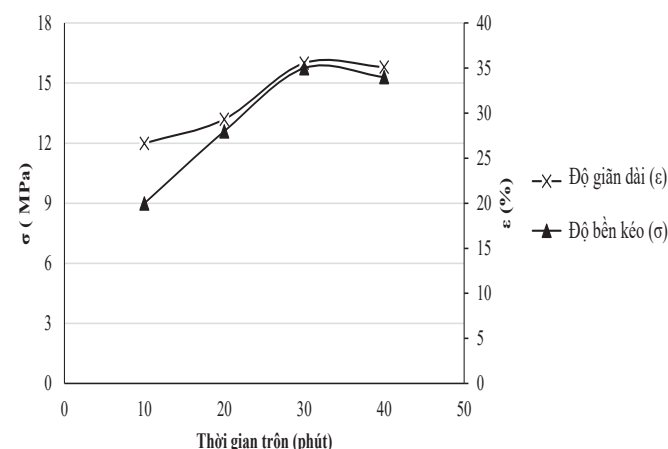
Trên cơ sở kết quả quan sát vật liệu chống cháy sau hóa rắn trên kính hiển vi điện tử thu được cho thấy, thời gian trộn PBMA và bột mica ảnh hưởng nhiều đến chất lượng vật liệu. Thời gian trộn polyme - chất độn để đảm bảo độ đồng nhất không dưới 30 phút (mẫu 3, 4, hình 3C và 3D). Hiện tượng phân tán không đều trong vật liệu xảy ra trong

trường hợp thời gian trộn vào khoảng 10-20 phút có thể được giải thích bởi liên kết cơ - hóa của polyme - chất độn kèm dẫn đến sự sa lắng của polyme - chất độn trong thành phần vỏ chống cháy trong quá trình hóa rắn (mẫu 1, 2, hình 3A và 3B).



Hình 3. Ảnh quan sát vật liệu chống cháy trên kính hiển vi điện tử. Thời gian trộn polymer - chất độn là 10 (A), 20 (B), 30 (C) và 40 (D) phút.

Kết quả kiểm tra độ bền cơ lý các mẫu vật liệu cho thấy, mẫu vật liệu sử dụng PBMA và bột mica thời gian 30 phút cho kết quả tốt nhất. Việc tăng thời gian trộn lên 40 phút làm giảm độ bền kéo và độ giãn dài của vật liệu (hình 4). Nguyên nhân có thể do dưới tác động cơ học ở nhiệt độ cao (80-90°C) khi trộn trong thời gian dài gây ra hiện tượng suy thoái polyme.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian trộn PBMA và bột mica đến tính chất cơ lý của vỏ chống cháy.

3.2. Nghiên cứu công nghệ hóa rắn

Trên cơ sở phân tích các nhược điểm của phương pháp hóa rắn thông thường ở nhiệt độ cao (đã được nghiên cứu, sử dụng để phủ chống cháy cho các thời nhiên liệu sinh khí có kích thước nhỏ trong bình tích áp) có thể thấy, phương pháp này không hiệu quả đối với những thời nhiên liệu có khối lượng, kích thước lớn (do bị biến dạng trong quá trình hóa rắn) và chứa hàm lượng dinitrotoluen lớn. Chất hóa dẻo phụ dinitrotoluen có thể là nguyên nhân gây ra hiện tượng bong hoặc không hóa rắn một phần bề mặt tiếp xúc vỏ chống cháy - nhiên liệu [5]. Việc nghiên cứu ra phương pháp phủ chống cháy ở nhiệt độ thấp giúp giải quyết những tồn tại của việc phủ bằng phương pháp trên.

Nhiệt độ hóa rắn lựa chọn là 45-50°C (thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của dinitrotoluen 54-71°C) nhằm giảm nhiệt độ hóa rắn hỗn hợp cần đưa vào trong hỗn hợp DEA - thành phần thường được sử dụng trong việc chế tạo các polieste chất có vai trò xúc tiến [6, 7].

Để nghiên cứu ảnh hưởng của DEA đến thời gian đóng rắn ở nhiệt độ lựa chọn và tính chất cơ lý của vật liệu, chúng tôi sử dụng hỗn hợp polyme - chất độn được tối ưu hóa ở trên, chế tạo 4 mẫu vật liệu sử dụng hàm lượng DEA 0-3%. Kết quả đánh giá cho thấy, vai trò xúc tiến đóng rắn của DEA thể hiện trong hỗn hợp chống cháy. Ở nhiệt độ 50°C, hiện tượng hóa rắn không hoàn toàn xảy ra ở mẫu M1 (độ bền kéo đứt thấp - 8,6 MPa, độ giãn dài lớn - 50%) (bảng 1). Khi sử dụng DEA hàm lượng cao (3%) độ bền kéo mẫu M4 không tăng, thời gian hóa rắn giảm, tuy nhiên thời gian sống của vật liệu thấp (0,5 giờ), độ nhớt của vật liệu tăng nhanh theo thời gian, không đảm bảo yếu tố công nghệ để phủ chống cháy bằng phương pháp đúc rót. Mẫu M2 và M3 có hàm lượng DEA 0,5-1%, đảm bảo tốt về yếu tố công nghệ chế tạo vật liệu phủ chống cháy.

Bảng 1. Ảnh hưởng của DEA đến tính chất vật liệu chống cháy.

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng DEA (%)	Thời gian hóa rắn (giờ)	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ giãn dài đến đứt (%)	Thời gian sống ở nhiệt độ 25°C (giờ)
M1	0	-	8,6	50	5
M2	0,5	16	16,2	35	2,5
M3	1	12	15,8	33	1,5
M4	2	6	13,8	20	0,5

3.3. Nghiên cứu khả năng bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu

Độ bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu là một yếu tố quan trọng trong việc đảm bảo hoạt động hiệu quả của thời nhiên liệu rắn. Chúng tôi sử dụng thành phần M2 và M3 để đánh giá khả năng bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu.

Kết quả chụp X-quang cho thấy, thành phần bọc chống cháy tương đối đồng nhất, bám đều lên toàn bộ bề mặt nhiên liệu được phủ (hình 5). Điều này có thể được giải thích do thành phần hỗn hợp chống cháy hòa tan một phần nhiên liệu bên ngoài bề mặt, sau đó đóng rắn lên bề mặt nhiên liệu. Thành phần dinitrotoluen trong nhiên liệu chưa bị thoát khỏi bề mặt nên chất lượng đóng rắn của vỏ chống cháy đảm bảo.



Hình 5. Kết quả chụp X-quang thời nhiên liệu sau khi phủ chống cháy.

Kết quả đo độ bền bám dính ở bảng 2 cho thấy vỏ chống cháy bám tốt trên bề mặt nhiên liệu.

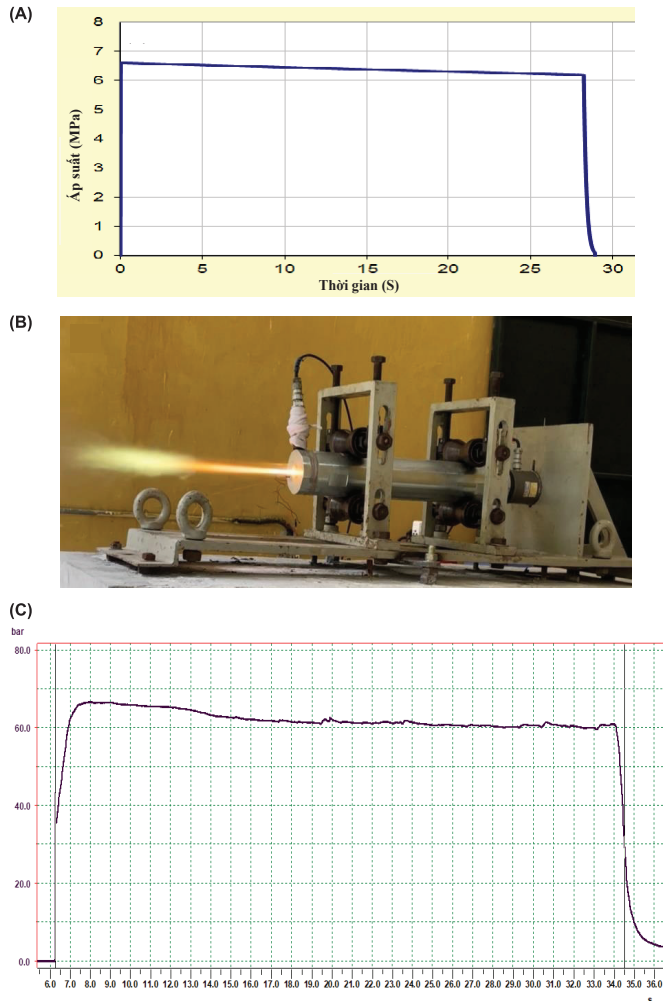
Bảng 2. Kết quả đánh giá độ bền bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu.

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng DEA (%)	Thời gian hóa rắn (giờ)	Độ bền bám dính vỏ chống cháy - nhiên liệu (Mpa)
M2	0,5	16	3,2
M3	1	12	3,8

3.4. Thử nghiệm đốt trên giá thời nhiên liệu

Tại trường thử, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã thử nghiệm đánh giá vỏ chống cháy thời nhiên liệu với thành phần và công nghệ được tối ưu hóa theo các mục nghiên cứu nêu trên. Vỏ chống cháy đảm bảo cho thời nhiên liệu hành trình hoạt động trong thời gian dài và duy trì quy luật cháy của thời nhiên liệu, đáp ứng yêu cầu thiết kế của động

cơ hành trình MTB (hình 6). Thỏi nhiên liệu đã được thử nghiệm đảm bảo hoạt động ổn định ở dải nhiệt độ $-10-50^{\circ}\text{C}$. Đây là cơ sở quan trọng để phủ chống cháy cho các thỏi nhiên liệu dùng cho MTB và các thỏi nhiên liệu hành trình ballistit khác.



Hình 6. Kết quả đốt thử nghiệm trên giá đánh giá chất lượng vỏ chống cháy. (A) Đồ thị áp suất/thời gian tính toán; (B) Ảnh chụp hoạt động của động cơ; (C) Đồ thị áp suất/thời gian thử nghiệm thực tế.

4. Kết luận

Trên cơ sở kết hợp lý thuyết và thực nghiệm, Viện Thuốc phóng Thuốc nổ đã tối ưu hóa thành phần, công nghệ chế tạo vỏ chống cháy ở nhiệt độ thấp ($45-50^{\circ}\text{C}$) trên nền PBMA sử dụng cho thỏi nhiên liệu dùng cho MTB. Kết quả kiểm tra và đánh giá tính cho thấy, vật liệu có cơ tính cao (độ bền kéo đến 16,2 MPa, độ bền bám dính nhiên liệu - vỏ chống cháy đến 3,8 MPa) và thử nghiệm đốt trên giá thỏi nhiên liệu ballistit cho kết quả đạt yêu cầu. Kết quả là bước tiến quan trọng trong việc kết hợp lý luận khoa học và thực tiễn trong việc chế tạo vỏ chống cháy cho thỏi nhiên liệu ballistit, bổ sung vào các công nghệ đang có tại Việt Nam, đáp ứng yêu cầu phát triển công nghiệp tên lửa trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.Y. Semashko (2016), "Target missiles are an important component in ensuring the defense capabilities of the Russian Federation", *Proceedings of The 68th Scientific Conference, South Ural State University* (in Russian).
- [2] Institute of Military Science and Technology, Ministry of National Defense (2021), *Textbook of Combustion Processes of Solid Fuel in Rocket Engines*, People's Army Publishing House, 198 pages (in Vietnamese).
- [3] N.D. Long, T.H. Thanh, N.V. Hung, et al. (2020), "Research and development of fireproof coating for projectile gas generators to increase the range of the M46 130 mm artillery system", *Russian Journal of Military Science and Technology Research*, **67**(6), pp.106-113 (in Russian).
- [4] T.S. Hai (2005), *Research on Manufacturing Fireproof Materials for Rockets Using Solid Fuel*, Doctoral Thesis in Chemistry, Center for Military Science, Engineering and Technology, Ministry of National Defense (in Vietnamese).
- [5] F.S. Krasilnikov (2005), *Patent RU 2261239 Armor Element C2 for Ballistic Solid Fuel Charges* (in Russian).
- [6] A.V. Erastov (2007), *House Frame Composite Materials Based on Polyester Resin PN-19*, Summary of Doctoral Thesis in Science and Technology, 24 pp (in Russian).
- [7] E.V. Deryaeva (2015), *Composite Construction Materials Based on Vinylester Resin RP-14S*, Summary of Doctoral Thesis in Science and Technology, 234 pp (in Russian).

Nghiên cứu đặc tính vận hành động cơ tua bin phản lực một trục có buồng đốt tăng lực AL-21F

Nguyễn Lê Thanh^{1*}, Nguyễn Quốc Quân², Nguyễn Hà Hiệp²

¹Trường Sĩ quan Không quân, đường Biệt Thự, phường Tân Lập, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

²Học viện Kỹ thuật Quân sự, 236 Hoàng Quốc Việt, phường Cổ Nhuế 1, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/7/2022; ngày chuyển phản biện 11/7/2022; ngày nhận phản biện 1/8/2022; ngày chấp nhận đăng 5/8/2022

Tóm tắt:

Động cơ tua bin phản lực một trục, một luồng, có buồng đốt tăng lực AL-21F được sử dụng trên máy bay chiến đấu đã lâu, nhưng ở nước ta có ít các nghiên cứu về động cơ này. Bài báo tiếp cận từ lý thuyết, hiệu chỉnh theo thuyết minh kỹ thuật và thực tế khai thác, kết hợp sử dụng các phần mềm chuyên dụng (Gasturb, GSP) để tính toán các thông số động cơ theo đặc tính tốc độ, độ cao và tiết lưu. Kết quả thu được cho thấy, khi tốc độ bay tăng lên thì suất tiêu hao nhiên liệu tăng lên tuyến tính, trong khi lực đẩy của động cơ lúc đầu giảm xuống và đạt giá trị nhỏ nhất tại $M=0,3÷0,5$, sau đó tăng cho tới giới hạn tốc độ. Khi tăng độ cao, các đặc tính tốc độ và tiết lưu giữ nguyên quy luật, lực đẩy giảm xuống cũng như suất tiêu hao nhiên liệu tăng lên. Khi tăng tốc độ quay rô to, lực đẩy tăng lên tuyến tính nhưng suất tiêu hao nhiên liệu giảm dần và gần như giữ nguyên ở vòng quay trên 85%. Kết quả tính toán phù hợp với khoảng giới hạn vận hành thực tế, cho phép hiểu sâu về quá trình khai thác động cơ AL-21F nói riêng và động cơ tua bin phản lực nói chung.

Từ khóa: đặc tính tốc độ, động cơ AL-21F, Gasturb, GSP, tiết lưu.

Chỉ số phân loại: 2.3

1. Mở đầu

Động cơ AL-21F là loại động cơ tua bin phản lực có buồng đốt tăng lực và miệng phun điều chỉnh ở mọi chế độ, được lắp trên máy bay chiến đấu siêu âm để tạo lực đẩy cần thiết. Tuy nhiên, ở Việt Nam có không nhiều nghiên cứu về đặc tính vận hành của động cơ AL-21F phục vụ cho quá trình khai thác cũng như trong nghiên cứu khoa học.

Các đặc tính vận hành chính của động cơ phản lực bao gồm tốc độ, độ cao và tiết lưu, là các thông tin quan trọng hàng đầu để điều khiển động cơ. Đặc tính tốc độ, độ cao biểu diễn sự thay đổi các thông số chính của động cơ vào điều kiện bay (vận tốc và độ cao - nhiệt độ, áp suất và độ ẩm môi trường) tại mỗi chương trình điều khiển động cơ. Đặc tính tiết lưu là sự phụ thuộc các thông số chính của động cơ (lực đẩy, suất tiêu hao nhiên liệu...) vào các thông số chế độ làm việc (ví dụ tốc độ quay rô to).

Nghiên cứu trong nước có thể kể tới công trình của B.V. Thuong (2016) [1], tác giả đã xây dựng đặc tính các thành phần động cơ dựa trên các thông số hình học bằng phương pháp lý thuyết và mô phỏng CFD (Computational fluid dynamics). Mẫu động cơ R95TM-300 với kết cấu 1 trục nhưng 2 máy

nén thấp áp và cao áp cấp khí nén theo 2 luồng khác nhau tới buồng đốt và buồng trộn (không tăng lực) rồi gộp chung qua miệng phun tạo lực đẩy. Trong tính toán lý thuyết chỉ có các tham số nhiệt động ở chế độ tính toán tại mặt đất ($H=0$) có sự thay đổi tốc độ ($M<1$), nhưng không phân tích đặc tính tốc độ, độ cao và tiết lưu. Ngoài ra, phần mềm được sử dụng là ASTRA của Nga [2], chỉ cho kết quả riêng phần buồng đốt mà không có các thành phần khác cũng như của cả động cơ.

Ngoài phương pháp tính toán lý thuyết, trên thế giới có nhiều phần mềm tính toán các thông số nhiệt động, mô phỏng sự biến đổi các thông số trong quá vận hành động cơ. Phần mềm tính toán, mô phỏng động cơ tua bin khí hàng đầu hiện nay có thể kể tới như Gasturb (Đức), GSP (Trung tâm Hàng không Vũ trụ Hà Lan), NPSS (NASA, Mỹ)... Một báo cáo tổng quan của Tổ chức nghiên cứu và công nghệ RTO (khối NATO) về lĩnh vực mô phỏng động cơ tua bin khí [3] cũng cho thấy sự quan tâm rất lớn của các nước tiên tiến. Nhiều phần mềm chuyên dụng đều có thể tính toán tất cả các loại động cơ, thông số thiết kế hay đặc tính vận hành, tối ưu hóa thiết kế, điều khiển, chẩn đoán, phân tích kiểm tra kết hợp các thông số đo được.

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

Research on operating characteristics of single-spool turbojet engine with the afterburner AL-21F

Le Thanh Nguyen^{1*}, Quoc Quan Nguyen², Ha Hiep Nguyen²

¹Air Force Officer's College,

Biet Thu Street, Tan Lap Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

²Military Technical Academy,

236 Hoang Quoc Viet Street, Co Nhue 1 Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 8 July 2022; revised 1 August 2022; accepted 5 August 2022

Abstract:

The single-spool, single-thread, turbojet engine with afterburner AL-21F has been used on fighter aircraft for a long time, but there are few studies on this engine in Vietnam. This article uses the theoretical approach, calibrates according to the technical description and actual operation, combined with specialised software such as GasTurb and GSP to calculate engine thermodynamic parameters in some actual flight conditions. The obtained results showed that, when the flight speed increases, the specific fuel consumption increases linearly, while the initial engine thrust decreases and reaches the minimum value at $M=0.3\div0.5$, then continue to increase and reach the maximum at the speed limit. When increasing the height, the speed and regulating spool speed of the engine remain the same, the engine thrust decreases as well as the specific fuel consumption increases. When increasing the rotor rotation speed, the engine thrust increases linearly but the specific fuel consumption decreases gradually and remains almost the same at engine rpm above 85%. The results allowed for a better understanding of the operating process of the AL-21F engine in particular and turbojet engines in general or used to build simulation models operating close to reality.

Keywords: engine AL-21F, Gasturb, GSP, off-design regime, operating characteristics.

Classification number: 2.3

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu bằng phương pháp tính toán lý thuyết và ứng dụng các phần mềm chuyên dụng (Gasturb, GSP) để mô hình hóa và mô phỏng động cơ AL-21F trong các điều kiện vận hành khi có buồng đốt tăng lực và không tăng lực.

2. Cấu trúc cơ bản của động cơ tua bin phản lực AL-21F

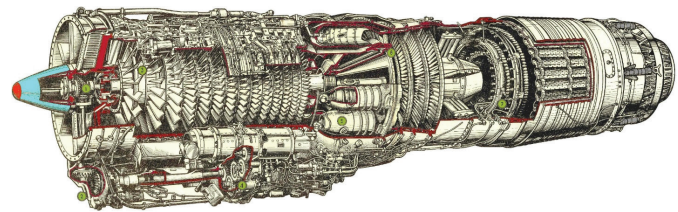
Động cơ tua bin phản lực AL-21F (hình 1) bao gồm 5 thành phần chính: máy nén, buồng đốt chính, tua bin, buồng đốt tăng lực và miệng phun phản lực. Nguyên lý làm việc như sau:

- Rô to máy nén, rô to tua bin kéo quay, hút khí vào máy nén, sau đó cấp khí vào buồng đốt chính. Trong buồng đốt chính diễn ra quá trình cháy liên tục.

- Luồng khí cháy có nhiệt độ cao, thổi từ buồng đốt chính vào tua bin - hấp thụ một phần đáng kể năng lượng. Công mà tua bin nhận được được dùng để kéo quay máy nén và truyền cho các máy hỗ trợ.

- Sau tua bin luồng khí cháy, có áp suất lớn, thổi vào buồng đốt tăng lực và thoát ra khỏi miệng phun với tốc độ vượt rất nhiều so với tốc độ khí vào động cơ.

- Buồng đốt tăng lực nằm giữa tua bin và miệng phun. Khi bật tăng lực, nhiên liệu cấp vào buồng đốt tăng lực, cháy bằng oxy có trong hỗn hợp khí cháy sau khi ra khỏi tua bin. Khi đó nhiệt độ trước miệng phun tăng lên, làm tăng tốc độ dòng khí khi ra khỏi miệng phun và tăng lực đẩy động cơ.



Hình 1. Động cơ tua bin phản lực AL-21F.

Tính toán đặc tính vận hành của động cơ AL-21F

Tính toán các thông số vận hành động cơ theo lý thuyết

Các thông số sử dụng tính toán (ở chế độ định mức) được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số đầu vào để tính toán của động cơ AL-21F.

Thông số	Giá trị
Nhiệt độ môi trường tiêu chuẩn (K)	$T_0=288$
Áp suất môi trường tiêu chuẩn (Pa)	$p_0=101.325$
Tỷ số nén máy nén	$\pi=14,5$
Lượng khí lớn nhất qua động cơ (kg/s)	$G_{kk}=104$
Tỷ số giảm áp đầu vào động cơ	$p_2/p_1=0,99$
Nhiệt độ sau buồng đốt (K)	1370
Hiệu suất buồng đốt	0,99
Hiệu suất tua bin	0,85
Hiệu suất máy nén	0,85
Hiệu suất cơ giới	0,99
Nhiệt trị riêng (MJ/kg)	43
Nhiệt độ sau tua bin (K)	1003-1043
Lực đẩy ở vòng quay max (kG)	7800 (76,5 kN)
Suất tiêu hao nhiên liệu (kg/kG.h)	0,88

Các công thức sử dụng để tính toán tham khảo theo tài liệu [4-8].

Nhiệt độ và áp suất môi trường: T_H, p_H

Tại mặt cắt trước động cơ:

$$- \text{Áp suất toàn phần: } p_H^* = p_H \times (1 + 0,2 \times M^2)^{\frac{k}{k-1}} \quad (1)$$

$$- \text{Nhiệt độ toàn phần: } T_H^* = T_H \times (1 + 0,2 \times M^2) \quad (2)$$

Tại mặt cắt trước máy nén:

$$- \text{Áp suất toàn phần: } p_1^* = p_H^* \times \sigma_{TBV} \quad (3)$$

$$- \text{Nhiệt độ toàn phần: } T_1^* = T_H^* \quad (4)$$

Công kéo quay máy nén:

$$L_K = \frac{k}{k-1} \times R \times T_1^* \times \left(\frac{(\pi_K^*)^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\eta_K^*} \right) \quad (5)$$

với π_K^* , η_K^* là tỷ số nén và hiệu suất của máy nén.

Tại mặt cắt trước buồng đốt chính:

$$- \text{Áp suất toàn phần: } p_2^* = p_1^* \times \pi_K^* \quad (6)$$

$$- \text{Nhiệt độ toàn phần: } T_2^* = T_1^* + \frac{L_K}{\frac{k}{k-1} \times R} \quad (7)$$

Tại mặt cắt trước tua bin:

$$- \text{Áp suất toàn phần: } p_3^* = p_2^* \times \sigma_{BD} \quad (8)$$

$$- \text{Nhiệt độ toàn phần: } T_3^* = 1370 \text{ K}$$

Công kéo quay tua bin:

$$L_T = \frac{L_K}{\eta_M \times (1 - g_{LM} - g_{TK}) \times (1 + g_{NL})} \quad (9)$$

trong đó η_M là hiệu suất cơ giới; g_{LM} là lưu lượng khí làm mát tương đối; g_{TK} là lưu lượng trích khí tương đối; g_{NL} là lưu lượng nhiên liệu tương đối.

Tại mặt cắt sau tua bin:

$$- \text{Áp suất toàn phần: } p_4^* = \frac{p_3^*}{\pi_T^*} \quad (10)$$

$$- \text{Nhiệt độ toàn phần: } T_4^* = T_3^* - \Delta T_T^* \quad (11)$$

Tại mặt cắt miệng phun:

$$- \text{Áp suất tĩnh: } p_5 = p_H \quad (12)$$

$$- \text{Tỷ số giãn nở: } \pi_{MF} = \frac{p_4^*}{p_5} \times \sigma_{BDTLKB} \quad (13)$$

với σ_{BDTLKB} là tổn thất ở buồng đốt tăng lực khi không bật tăng lực.

- Vận tốc dòng khí ở miệng phun:

$$C_5 = \varphi_C \times \sqrt{2 \times \frac{\gamma}{\gamma-1} \times R_t \times T_4^* \times \left(1 - \frac{1}{\pi_{MF}^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \right)} \quad (14)$$

trong đó, φ_C là hệ số tốc độ ở miệng phun.

$$\text{Lực đẩy riêng của động cơ: } P_r = (1 + g_{NL}) \times C_5 - V_H \quad (15)$$

$$\text{Lực đẩy của động cơ: } P = P_r \times G_K \quad (16)$$

$$\text{Suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ: } C_r = \frac{3600 \times g_{NL}}{P_r} \quad (17)$$

Các tham số chính của động cơ khi bật buồng đốt tăng lực:

- Tốc độ thoát khí ra từ miệng phun:

$$C_{5.TL} = \varphi_{mf.TL} \times \sqrt{2 \times \frac{\gamma}{\gamma-1} \times R_t \times T_{TL}^* \times \left(1 - \frac{1}{\left[\frac{p_4^* \times \sigma_{BDTL}}{p_H} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \right)} \quad (18)$$

$$- \text{Lực đẩy riêng tăng lực: } P_{r.TL} = (1 + g_{NL} + g_{NL.TL}) \times C_5 - V_H \quad (19)$$

$$- \text{Lực đẩy tăng lực: } P_{TL} = P_{r.TL} \times G_K \quad (20)$$

$$- \text{Suất tiêu hao nhiên liệu tăng lực: } C_{r.TL} = 3600 \times \frac{g_{NL} + g_{NL.TL}}{P_{r.TL}} \quad (21)$$

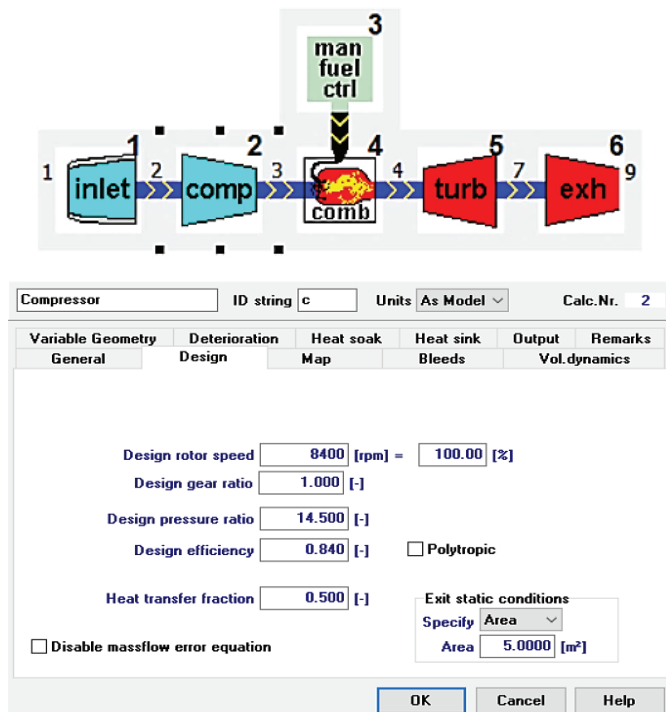
Từ các công thức trên, ứng dụng phần mềm Mathcad để tính toán các thông số vận hành động cơ AL-21F, sau đó kiểm chứng và tiếp tục tính toán bằng các phần mềm chuyên dụng hiện đại trong lĩnh vực động cơ tua bin khí là Gasturb và GSP để tính toán các thông số động cơ theo đặc tính vận hành, chế độ điều khiển trong một số điều kiện bay thực tế.

Tính toán và mô phỏng bằng phần mềm GSP

GSP là một phần mềm mô phỏng nhiệt động học tua bin khí, thuộc sở hữu của Trung tâm Hàng không Vũ trụ Hà Lan. Người dùng có thể lập mô hình hầu như bất kỳ chu trình tua bin khí nào để thiết kế, phân tích trạng thái ổn định hoặc mô phỏng khi điều khiển, bằng cách sắp xếp kết nối các thành phần động cơ với nhau. GSP là một công cụ mạnh mẽ để dự đoán hiệu suất và cả phân tích điểm thiết kế, các chế độ vận hành và tối ưu hóa các tham số [9, 10].

Để xây dựng mô hình của động cơ tua bin phản lực AL-21F trong GSP, trước tiên các sơ đồ khối riêng lẻ của các thành phần động cơ tua bin phản lực AL-21F (cửa nạp, máy nén, buồng đốt, tua bin và vòi phun) được lựa chọn tuân tự theo cấu trúc của động cơ.

Để thực hiện hiệu suất nhiệt động và tham số động cơ, các phương trình tính toán trước đó được thực hiện trong các thành phần tương ứng. Điều này bao gồm đơn vị và mối quan hệ của các phương trình riêng lẻ, thực hiện mô hình đầy đủ sau đó đầu vào và đầu ra các biến đã được thiết lập, những biến này cuối cùng cần thiết cho mô phỏng. Dữ liệu liên quan sử dụng để thiết lập mô phỏng và tính toán được thể hiện ở bảng 1. Sơ đồ khối của mô hình cuối cùng thu được trong GSP được hiển thị ở hình 2,



Hình 2. Mô hình GSP cơ bản của động cơ tua bin phản lực AL-21F và ví dụ nhập thông số vào khối máy nén Compressor.

trong mỗi khối các tham số cần thiết được hiệu chỉnh phù hợp với điều kiện đầu vào.

Kết quả tính toán các thông số của động cơ tua bin phản lực AL-21F tại các mặt cắt bằng phần mềm GSP được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả tính toán các thông số nhiệt động động cơ AL-21F bằng phần mềm GSP.

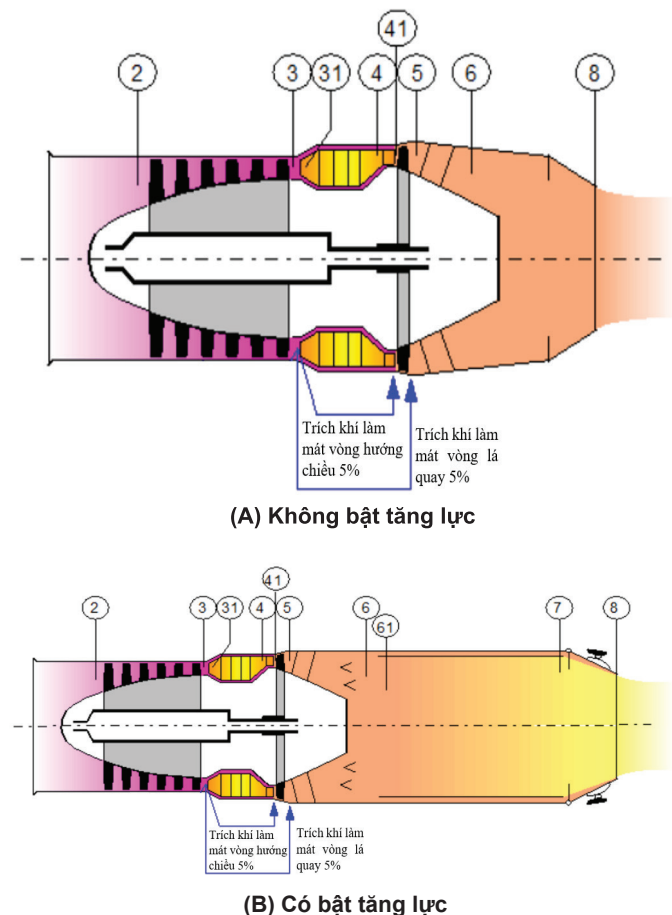
Thông số	Lưu lượng (kg/s)	Nhiệt độ (K)	Áp suất (Pa)
Thiết bị vào	104,000	288,15	101.325
Máy nén	104,000	288,15	100.312
Trước buồng đốt	93,600	670,79	1.454.520
Sau buồng đốt	95,507	1.370,00	1.338.159
Thiết bị ra	96,547	1.035,60	344.775
Miệng phun	96,547	1.035,60	333.010

3.3. Tính toán và mô phỏng bằng phần mềm Gasturb

Phần mềm Gasturb được phát triển bởi J. Kurzke và cs (2018) [11], là phần mềm chuyên nghiệp hàng đầu để tính toán đặc tính tất cả các loại động cơ tua bin khí (tua bin trục, phản lực, phản lực cánh quạt, dạng 1-2 viên khí, dạng 1-3 trục, có hay không có tầng lực...), đồng thời có thể giải quyết hầu như mọi bài toán từ thiết kế cho tới vận hành, tối ưu

hóa và điều khiển động cơ. Gasturb được xây dựng cho các kỹ sư, nhà quản lý, nghiên cứu và cả sinh viên nên cũng rất thích hợp làm công cụ giảng dạy trong môi trường giáo dục. Sự khác biệt chính giữa Gasturb với các phần mềm tương tự khác nằm ở giao diện đồ họa theo định hướng tác vụ và chất lượng đồ họa vượt trội, tài liệu hướng dẫn cũng như cơ sở lý thuyết có tính hệ thống cao. Điểm khó khăn khi sử dụng Gasturb cũng như GSP là toàn bộ hệ thống ký hiệu theo quy chuẩn Mỹ và phương Tây, trong khi các động cơ và lý thuyết hàng không của Việt Nam thường theo chuẩn Nga nên gây một số khó khăn ban đầu khi sử dụng.

Khác với GSP, người dùng lắp ghép các khối thành phần khác nhau của một động cơ tùy ý, Gasturb lại cung cấp sẵn hầu như các loại cấu hình động cơ trong thực tế. Đối với động cơ phản lực AL-21F là loại động cơ một trục được thể hiện ở hình 3, cùng với các vị trí mặt cắt được đánh số theo chuẩn quốc tế, tương ứng khi không và có bật chế độ tăng lực.



Hình 3. Mô hình và các tiết diện tính toán thông số bằng Gasturb.

Bảng 3. Kết quả tính toán thông số nhiệt động bằng Gasturb.

Tiết diện	Thông số	Lưu lượng (kg/s)	Nhiệt độ (K)	Áp suất (Pa)
Thiết bị vào			288,15	101.325
Máy nén		102,960	288,15	100.312
Sau máy nén		102,960	666,39	1.459.536
Trước buồng đốt		92,664	666,93	1.459.536
Sau buồng đốt		94,536	1.370,00	1.357.368
Trước tua bin		99,684	1.336,50	1.357.368
Sau tua bin		104,832	985,43	303.767
Buồng đốt tăng lực		104,842	985,43	301.225
Thiết bị ra		105,578	2.000,00	293.041
Miệng phun		108,723	1.973,44	293.041

Sau khi chọn cấu hình phù hợp của động cơ, các tham số trình bày ở bảng 1 đã được nhập vào chương trình. Sau đó, Gasturb tính toán các thông số vận hành (bảng 3).

Kết quả, các thông số tính toán được kiểm nghiệm như lực đẩy, suất tiêu hao nhiên liệu, nhiệt độ sau tua bin bằng Mathcad theo lý thuyết, bằng các phần mềm chuyên dụng GSP và Gasturb đều phù hợp với tài liệu thuyết minh động cơ AL21-F (sai lệch không quá 5%). Trong đó, kết quả tính bằng Gasturb có phần chính xác hơn nên tiếp tục được sử dụng tính toán phân tích các đặc tính vận hành động cơ (bảng 4).

Bảng 4. So sánh tham số tính toán và theo thuyết minh kỹ thuật.

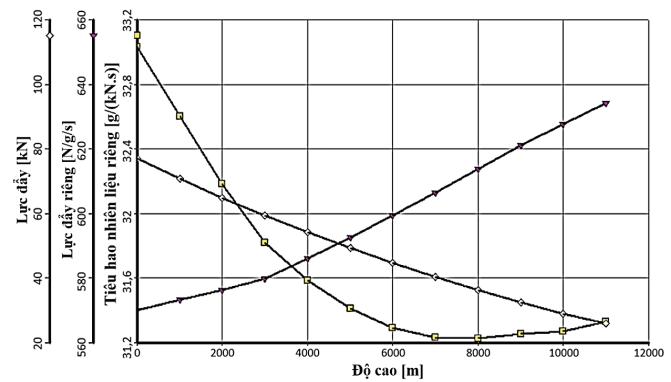
Thông số	Mathcad		GSP		Gasturb		Thuyết minh kỹ thuật
	Giá trị	Độ lệch so với thuyết minh kỹ thuật	Giá trị	Độ lệch so với thuyết minh kỹ thuật	Giá trị	Độ lệch so với thuyết minh kỹ thuật	
Lực đẩy (kN)	76,58	0,1%	74,78	2,25%	76,73	0,3%	76,5
Suất tiêu hao nhiên liệu (kg/kg.h)	0,88	0%	0,87	1,14%	0,85	2,27%	0,88
Nhiệt độ sau máy nén (K)	677	-	671	-	667	-	-
Nhiệt độ sau tua bin (K)	1.002,5	0,48%	1.035,6	3,25%	985,4	1,75%	1.003-1.043

4. Kết quả và bàn luận

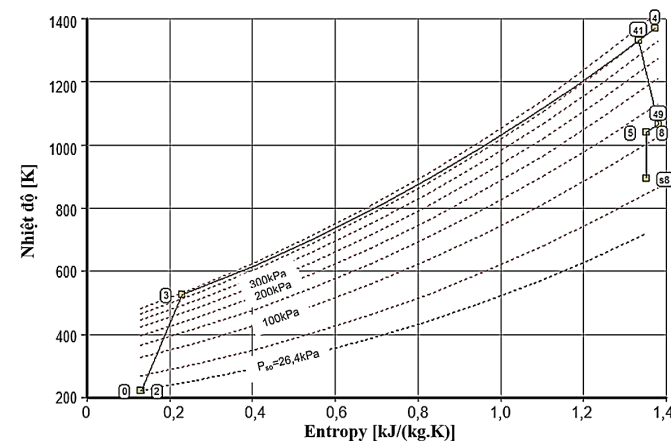
Từ độ tin cậy của mô hình và các kết quả tính toán, lựa chọn phần mềm Gasturb để tiếp tục tính toán, nghiên cứu các đặc tính tốc độ, độ cao và tiết lưu của động cơ.

Ở các điều kiện bay khác nhau, thì lực đẩy, lực đẩy riêng và suất tiêu hao nhiên liệu sẽ khác nhau, do sự thay đổi của lưu lượng không khí, mật độ không khí môi trường thay đổi. Hơn nữa, ngay cả khi động cơ hoạt động ở tốc độ quay cố định, tỷ số T_3/T_1 sẽ thay đổi theo hướng làm tăng hiệu

suất động cơ. Trên hình 4 là đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của các thông số lực đẩy, lực đẩy riêng và suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ AL-21F theo độ cao bay. Khi độ cao bay tăng lên $H=0 \div 8.000$ m thì suất tiêu hao nhiên liệu ở buồng đốt chính giảm dần, khi tiếp tục tăng độ cao $H>8.000$ m thì suất tiêu hao nhiên liệu tăng chậm. Lực đẩy riêng của động cơ tăng dần khi tăng độ cao. Lực đẩy của động cơ giảm gần như tuyến tính khi tăng độ cao bay. Ngoài ra, trên hình 5 cũng thể hiện chu trình nhiệt động của động cơ tại độ cao 10.000 m.

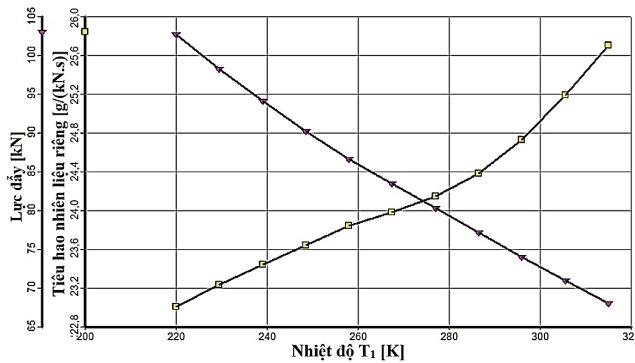


Hình 4. Sự thay đổi của lực đẩy, lực đẩy riêng và suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ theo độ cao bay (Gasturb).



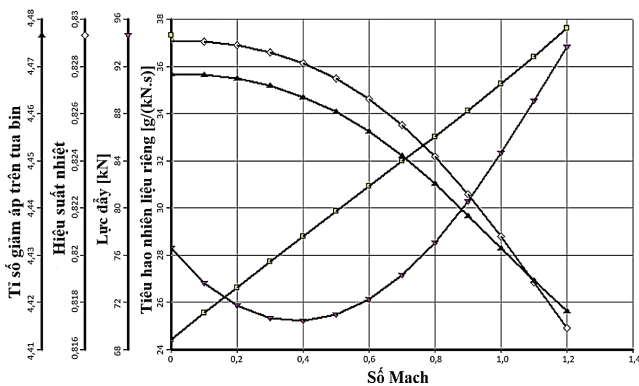
Hình 5. Biểu đồ T-s ở 10.000 m (Gasturb).

Hình 6 thể hiện sự phụ thuộc của lực đẩy và suất tiêu hao nhiên liệu theo nhiệt độ môi trường khi tăng độ cao bay. Trong tầng đối lưu khi độ cao tăng thì nhiệt độ môi trường giảm theo công thức (2). Trên đồ thị hình 6 cho thấy, khi độ cao bay tăng thì suất tiêu hao nhiên liệu giảm dần và lực đẩy của động cơ tăng dần lên, điều này đặc biệt có lợi đối với lĩnh vực hàng không dân dụng thường bay ở độ cao phía trên của tầng đối lưu ít bị ảnh hưởng bởi điều kiện khí hậu và tiết kiệm được lượng nhiên liệu khi bay đường dài trong thời gian lâu.



Hình 6. Sự phụ thuộc của lực đẩy động cơ và suất tiêu hao nhiên liệu theo sự biến đổi của nhiệt độ khí độ cao bay thay đổi (Gasturb).

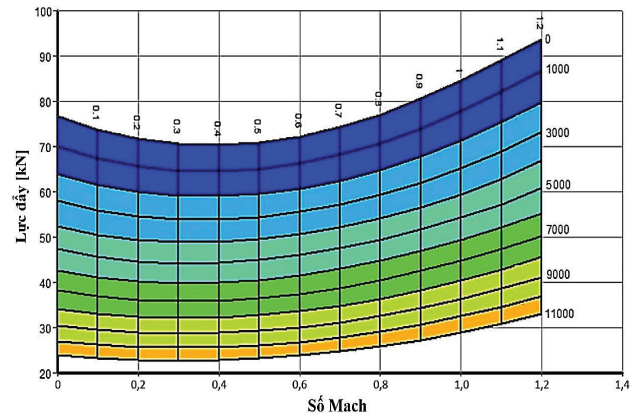
Hình 7 thể hiện sự phụ thuộc của các thông số tỷ số giảm áp trên tua bin, hiệu suất nhiệt, lực đẩy và suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ theo sự thay đổi số Mach. Trong quá trình tăng/giảm tốc độ bay theo chế độ vận hành giả định nằm trong giới hạn an toàn, các thông số của động cơ thay đổi liên tục và tuân theo quy luật. Khi tốc độ bay tăng lên thì hiệu suất nhiệt và tỷ số giảm áp trên tua bin đều giảm dần theo tốc độ bay. Khi tốc độ bay tăng lên thì lực đẩy của động cơ lúc đầu giảm xuống và đạt giá trị nhỏ nhất tại $M=0,3 \div 0,5$. Sau đó, khi tiếp tục tăng tốc độ bay thì lực đẩy bắt đầu tăng lên và đạt giá trị lớn nhất tại các tốc độ bay vượt âm $M=1,2$. Suất tiêu hao nhiên liệu ở buồng đốt chính tăng lên tuyến tính khi tăng tốc độ bay.



Hình 7. Sự phụ thuộc của tỷ số giảm áp trên tua bin, hiệu suất nhiệt, lực đẩy và suất tiêu hao nhiên liệu động cơ vào tốc độ bay (Gasturb).

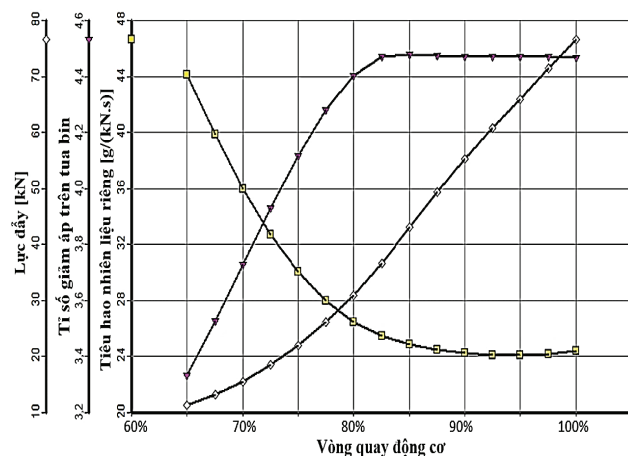
Hình 8 thể hiện sự ảnh hưởng của tốc độ và độ cao bay tới lực đẩy của động cơ AL-21F. Khi tốc độ bay tăng lên thì lực đẩy lúc đầu giảm xuống và đạt giá trị nhỏ nhất tại $M=0,3 \div 0,5$. Sau đó, khi tiếp tục tăng tốc độ bay thì lực đẩy bắt đầu tăng lên và đạt giá trị lớn nhất tại các tốc độ bay vượt

âm $M=1,2$. Mặc dù hiệu suất nhiệt của động cơ tăng lên khi nhiệt độ môi trường giảm theo độ cao, nhưng càng lên cao mật độ không khí càng giảm, dẫn tới lưu lượng không khí vào động cơ cũng giảm theo hay lực đẩy cũng sẽ giảm xuống theo độ cao bay.



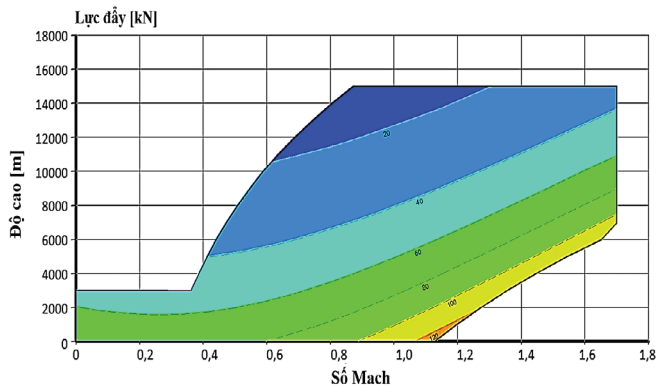
Hình 8. Sự thay đổi của lực đẩy theo tốc độ và độ cao bay (Gasturb).

Hình 9 thể hiện đặc tính tiết lưu, tức sự phụ thuộc của các thông số suất tiêu hao nhiên liệu, lực đẩy của động cơ và tỷ số giảm áp sau tua bin của động cơ AL-21F theo sự thay đổi vòng quay động cơ. Khi vòng quay động cơ tăng lên thì suất tiêu hao nhiên liệu giảm dần theo sự tăng tốc độ vòng quay động cơ, thay đổi rất nhỏ khi vòng quay lớn hơn 85% và suất tiêu hao nhiên liệu đạt nhỏ nhất khi tốc độ vòng quay động cơ ở khoảng 93%. Lực đẩy của động cơ tăng dần theo sự tăng của vòng quay động cơ. Tỷ số giảm áp sau tua bin tăng dần khi tăng tốc độ động cơ và không thay đổi khi vòng quay động cơ đạt giá trị lớn hơn 85%.



Hình 9. Sự phụ thuộc của suất tiêu hao nhiên liệu, lực đẩy động cơ và tỷ số giảm áp sau tua bin vào vòng quay của động cơ (Gasturb).

Hình 10 thể hiện biểu đồ đặc trưng của động cơ là phụ thuộc của lực đẩy động cơ vào tốc độ máy bay (M) và độ cao bay cho thấy các giới hạn thông số động cơ theo các chế độ vận hành khác nhau. Trong điều kiện thực tế, bất cứ chế độ bay nào đều phải nằm trong giới hạn trong biểu đồ này, mọi cố gắng vận hành nằm ngoài giới hạn đều có thể không thực hiện được hoặc dẫn tới sự cố.



Hình 10. Biểu đồ đặc trưng của động cơ theo số Mach và độ cao bay (Gasturb).

4. Kết luận

Bài báo đã trình bày các kết quả nghiên cứu đặc tính vận hành động cơ tua bin phản lực có buồng đốt tăng lực AL-21F bằng tính toán lý thuyết và mô phỏng bằng các phần mềm chuyên dụng. Các kết quả tính theo các phương pháp khác nhau đều phù hợp với thuyết minh kỹ thuật, cho thấy mức độ tin cậy đảm bảo. Đây là tiền đề và là cơ sở dữ liệu để phát triển mô hình toán học cho phần mềm và thiết bị mô phỏng động cơ cho mục tiêu đào tạo và huấn luyện sát với thực tế vận hành trong các điều kiện ở các môi trường và quá trình khai thác vận hành khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B.V. Thuong (2016), *Research on Determining Thermodynamic Parameters of Jet Turbine Engines Based on Determining Geometric Dimensions*, Doctoral Thesis in Engineering, Military Technical Academy, 132 pp (in Vietnamese).
- [2] И.И. Крупенич, et al. (2006), *Automated System of Gas Turbine Engines Thermogasdynamic Calculation and Analysis*, Samara State Aerospace University, Russia, 7pp (in Russian).
- [3] North Atlantic Treaty Organisation (2002), *RTO NATO Technical Report 44 - Performance Prediction and Simulation of Gas Turbine Engine Operation*, 356pp.
- [4] А.Б. Агульник (2002), *Thermogasdynamic Calculations and Calculation of The Characteristics of Aviation Gas Turbine Engines*, Moscow Aviation Institute, 4pp (in Russian).
- [5] В.И. Бакулев (2000), *Calculation of Altitude-Speed and Throttle Characteristics of Turbojet Engines and Turbofan Engines*, Moscow Aviation Institute, 60pp (in Russian).
- [6] А.Л. Клячкин (1967), *Performance Characteristics of Aircraft Gas Turbine Engines*, Transport Engineering, Transport Publishing House, 196pp.
- [7] А.Г. Волов (2007), *Research of Operational Characteristics of Gas Turbine Engines Part 2. Aircraft Power Plants - Collection of Laboratory Works*, Moscow Aviation Institute, 57pp (in Russian).
- [8] А.А. Григорьев (2007), *Theory, Calculation and Design of Aircraft Engines and Power Plants*, University of Perm, 368pp (in Russian).
- [9] E. Thirunavukarasu (2013), *Modeling and Simulation Study of a Dynamic Gas Turbine System in a Virtual Test Bed Environment*, Master Thesis, The University of South Carolina, 123pp.
- [10] H. Gazzetta Jr, C. Bringhenti, J.R. Barbosa, et al. (2017), "Real-time gas turbine model for performance simulations", *Journal of Aerospace Technology and Management*, **9**(3), pp.346-356, DOI: 10.5028/jatm.v9i3.693.
- [11] J. Kurzke, I. Halliwell (2018), *Propulsion and Power - An Exploration of Gas Turbine Performance Modeling*, Springer Nature, 779pp.

Tương quan giữa kháng sinh Ciprofloxacin, Ofloxacin và các thông số chất lượng nước sông Sài Gòn

Nguyễn Phú Bảo^{1,*}, Phạm Hồng Nhật², Đinh Quốc Túc¹

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Viện Nhiệt đới Môi trường, 57A Trương Quốc Dung, phường 10, quận Phú Nhuận, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 26/8/2022; ngày chuyển phản biện 31/8/2022; ngày nhận phản biện 20/9/2022; ngày chấp nhận đăng 23/9/2022

Tóm tắt:

Một số nghiên cứu gần đây đã chứng minh cho sự xuất hiện của kháng sinh trong nước sông Sài Gòn nhưng có rất ít thông tin về sự hiện diện và tương quan của nó với chất lượng nước. Trong nghiên cứu này, 2 kháng sinh tiêu biểu là Ciprofloxacin (Cip) và Ofloxacin (Ofi) được lựa chọn nghiên cứu về tương quan với thông số chất lượng nước. Kết quả cho thấy, biến động nồng độ kháng sinh là tăng dần từ vùng đầu nguồn (nồng độ trung bình của Cip khoảng 81 ng/l và Ofi khoảng 59 ng/l) đến giữa đoạn sông (Cip 269 ng/l và Ofi 207 ng/l) và cuối nguồn (Cip 341 ng/l và Ofi 276 ng/l). Nồng độ kháng sinh ở vùng đầu nguồn nhỏ hơn rất nhiều lần so với giá trị trung bình toàn khu vực với mức chênh lệch khoảng 226,3% đối với Cip (nồng độ trung bình khoảng 265,0 ng/l) và 253,0% đối với Ofi (nồng độ trung bình khoảng 209 ng/l). Tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước cũng gia tăng theo thứ tự tương ứng, hệ số tương quan 2 biến nhỏ hơn hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên và nhỏ hơn hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến. Do đó, khi đánh giá về tương quan kháng sinh với chất lượng nước cần phải xét đến tương quan với càng nhiều thông số càng tốt.

Từ khóa: chất lượng nước, Ciprofloxacin, Ofloxacin, sông Sài Gòn, tương quan đa biến.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Kháng sinh là một trong những chất ô nhiễm mới, đã được sử dụng với số lượng lớn trong vài thập kỷ qua, nhưng cho đến gần đây sự tồn tại của những chất này trong môi trường vẫn chưa được chú ý nhiều [1]. Ngoài tác dụng tích cực là diệt khuẩn hoặc kìm hãm sự phát triển của vi khuẩn thì khi thải vào môi trường hoặc tồn dư chất kháng sinh... sẽ gây ô nhiễm môi trường. Các nghiên cứu đã cho thấy, sự có mặt của chất kháng sinh trong nước mặt gây tác động rõ rệt đến hệ sinh thái nước như hiện tượng kháng kháng sinh [2, 3], gây ra sự ức chế đối với hoạt tính phân hủy chất ô nhiễm của vi khuẩn [4], rủi ro môi trường [5], hệ sinh thái [6]...

Sông Sài Gòn có chức năng cấp nước tưới cho 58.350 ha đất nông nghiệp trong lưu vực, cấp nước cho Nhà máy nước Tân Hiệp của TP Hồ Chí Minh (công suất khoảng 300.000 m³/ngày) và Nhà máy nước Thủ Dầu Một của tỉnh Bình Dương (công suất khoảng 30.000 m³/ngày) [7]. Ước tính, tổng lưu lượng nước thô được khai thác để cung cấp nước cho các nhà máy xử lý nước và sinh hoạt của khu vực TP Hồ Chí Minh khoảng 1 triệu m³/ngày [8]. Ngoài chức năng cấp nước, sông Sài Gòn còn phải tiếp nhận nước thải sinh hoạt đô thị, chiếm khoảng 63% tổng lưu lượng nước thải của thành phố (khoảng 1,2 triệu m³/ngày), nước thải từ các trang trại chăn nuôi (hơn 21,46 triệu m³/ngày), nuôi trồng thủy sản (1.688 m³/ngày), nước thải từ các bệnh viện (14.796 m³/ngày) [8]..., đây là những nguồn nước thải có chứa nhiều loại kháng

sinh. Theo thống kê, kháng sinh chiếm 70% trong tổng số thuốc được sử dụng cho chăn nuôi gia súc, gia cầm, nuôi trồng thủy sản [9], chi phí cho thuốc kháng sinh chiếm khoảng 36% tổng chi phí cho thuốc chữa bệnh và một số bệnh viện còn chiếm một tỷ lệ rất cao như Bệnh viện Nhi đồng TP Hồ Chí Minh (89%), các bệnh viện đa khoa (43%) [10]. Một số nghiên cứu về chất lượng nước ở lưu vực sông Sài Gòn đã cho thấy có sự xuất hiện kháng sinh thuộc chất gây rối loạn nội tiết phthalate ester (PEs) với tần suất xuất hiện khá cao tương ứng trong nước và bùn như FQs (33 và 62%), TCs (33 và 57%) và PEs (25 và 100%) [11]. Nghiên cứu về dư lượng kháng sinh trong trầm tích, nước ao nuôi tôm ở khu vực huyện Cần Giò, TP Hồ Chí Minh [12] cũng đã cho thấy sự biến động, di chuyển của một số chất kháng sinh trong trầm tích, trong vi khuẩn *E. coli*.

Như vậy, đã có nguồn thải, sự di chuyển kháng sinh vào trong nước sông Sài Gòn và sự xuất hiện của các hợp chất này trong môi trường nước đã làm dấy lên lo ngại về độc tính đối với sinh vật dưới nước, sự xuất hiện của các chủng vi khuẩn kháng kháng sinh. Hiện nay, chương trình quan trắc về chất lượng nước sông Sài Gòn là chủ yếu tập trung vào chất lượng nước, mực nước, dòng chảy, lưu lượng, thuốc bảo vệ thực vật, ô nhiễm kim loại nặng... [13], nhưng quan trắc dư lượng kháng sinh chưa được thực hiện do nồng độ kháng sinh trong nước rất thấp (chỉ vài ng/l đến vài trăm ng/l) [1], đòi hỏi kỹ thuật cao (sử dụng HPLC/MS hoặc HPLC/MS-MS) [14] và kinh phí nhiều nên việc nghiên cứu tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước là cần thiết. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu

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

Correlation between Ciprofloxacin, Ofloxacin antibiotics and basic quality parameters in the water of Saigon river

Phu Bao Nguyen^{1,2*}, Hong Nhat Pham²,
Quoc Tuc Dinh¹

¹University of Technology, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,
268 Ly Thuong Kiet Street, Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam Institute for Tropical Technology and Environment Protection,
57A Truong Quoc Dung Street, Ward 10, Phu Nhuan District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 26 August 2022; revised 20 September 2022; accepted 23 September 2022

Abstract:

Several recent studies have revealed the presence of antibiotics in the Saigon river water; however, little information is known about its abundance and correlation with water quality. Two typical antibiotics, Ciprofloxacin and Ofloxacin, were selected for this study to examine how they correlate with water quality parameters. The results have reflected that regarding the antibiotic concentration fluctuations, antibiotic concentration was gradually increased from the watershed (average concentration of Ciprofloxacin was about 81 ng/l and Ofloxacin was about 59 ng/l) to the middle of the river (Ciprofloxacin: 269 ng/l and Ofloxacin: 207 ng/l) and downstream (Ciprofloxacin: 341 ng/l and Ofloxacin: 276 ng/l). In the watershed, the concentration of antibiotics was much lower than the regional mean, with a difference of roughly 226.3% for Ciprofloxacin (average concentration was about 265 ng/l) and 253.0% for Ofloxacin (average concentration was about 209 ng/l). Antibiotics and water quality measures were correlated in the same order, but the correlation coefficient for two variables was lower than that for three random variables and more than three variables. Therefore, when evaluating the relationship between antibiotics and water quality, it is essential to take into account the correlation with as many parameters as possible.

Keywords: Ciprofloxacin, multiple correlation, Ofloxacin, Saigon river, water quality.

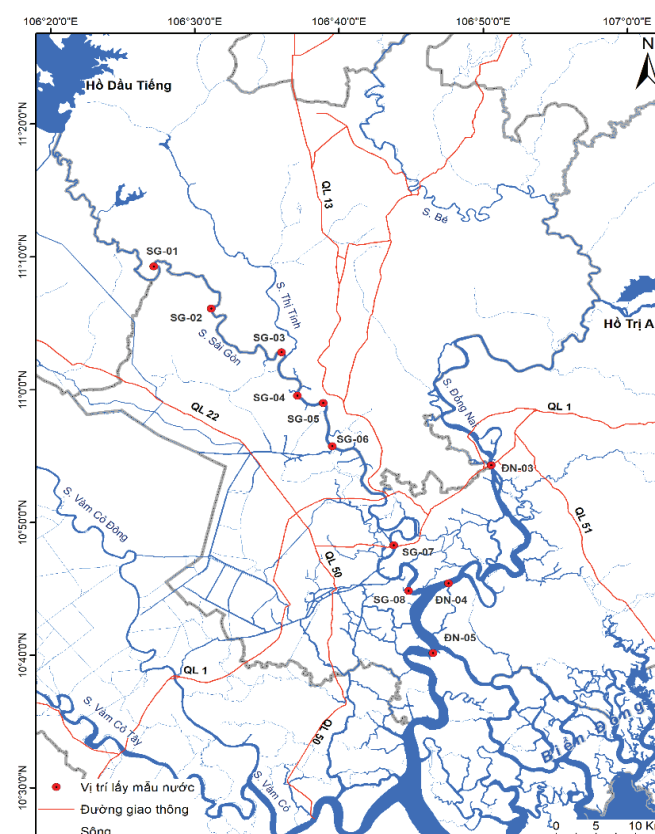
Classification number: 2.7

này là: 1) Khảo sát mức độ ô nhiễm 2 kháng sinh Cip và Of; 2) Xác định mối tương quan giữa kháng sinh Cip và Of với các thông số chất lượng nước thông qua tính toán hệ số tương quan 2 biến, 3 biến ngẫu nhiên và nhiều hơn 3 biến. Hơn nữa, kết quả nghiên cứu có thể đưa ra tình trạng về mức độ ô nhiễm và tương quan của kháng sinh Cip, Of trong nước với thông số chất lượng nước, đồng thời là cơ sở khoa học cho việc quản lý, kiểm soát kháng sinh trong lưu vực sông Sài Gòn.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vị trí và khu vực nghiên cứu

Sông Sài Gòn được hợp thành từ 2 nhánh Sài Gòn và Sanh Đồi, bắt nguồn từ các suối Tôn Lê Châm, rạch Châm (vùng đồi Lộc Ninh và ven biên giới Việt Nam - Campuchia), với độ cao 100-150 m, chảy vào hồ Dầu Tiếng. Hiện nay, sông Sài Gòn là ranh giới tự nhiên giữa các tỉnh Tây Ninh, Bình Dương và TP Hồ Chí Minh. Khu vực nghiên cứu được xác định từ sau hạ lưu hồ Dầu Tiếng đến hợp lưu với sông Đồng Nai tại ngã ba Đền Đỏ, sau đó đổ ra sông Nhà Bè (hình 1).



Hình 1. Các điểm lấy mẫu cho phân tích kháng sinh và chất lượng nước trong lưu vực sông Sài Gòn.

Dựa trên các đặc điểm môi trường và thủy văn của lưu vực sông Sài Gòn, các phụ lưu đầu vào chính, 15 điểm lấy mẫu đã được lựa chọn để lấy mẫu cho nghiên cứu (hình 1, một số điểm lấy mẫu không thể hiện trên bản đồ). Mẫu nước được lấy theo TCVN 6663-6:2008 [15] với độ sâu lấy mẫu 0-50 cm, thể tích

2 l bằng thiết bị lấy mẫu nước barometer (Công ty Wilco, Mỹ), sau đó nước được nạp ngay vào chai thủy tinh màu nâu và dán nhãn. Các mẫu được bảo quản trong tủ lạnh 4°C và được xử lý trong vòng 48 giờ.

2.2. Chuẩn bị và phân tích

Chiết mẫu: Thuốc kháng sinh được chiết xuất từ các mẫu nước theo phương pháp được báo cáo trong tài liệu [14, 16] như sau: Mẫu được làm sạch bằng SPE, cột chiết Oasis HLB (Hydrophilic lipophilic balance) (60 mg, 3 ml, Hãng Waters); sử dụng 1 l mẫu nước mặt cho chiết pha rắn (SPE); cột chiết được hoạt hóa với 3 ml MeOH, sau đó 3 ml nước khử ion và lưu lượng chiết khoảng 3-5 ml/phút; mẫu được rửa giải với 3 ml hỗn hợp Up-water/MeOH (95/5 theo thể tích); dung dịch rửa giải được làm khô bằng khí nitơ (>99%) ở 40°C và được hoàn nguyên với 0,5 ml hỗn hợp Up-water/ACN (85/15 theo thể tích) với 0,1% axit formic; mẫu được lọc qua lọc sợi thủy tinh (0,2 µm, Whatman) trước khi phân tích.

Phân tích: Cip và Ofi được phân tích bằng LC-MS Agilent 1200 theo hướng dẫn của Hãng Agilent và tham khảo các tài liệu liên quan [16, 17].

Cột C18 (1.150 x 4,6 mm, kích cỡ hạt 3 µm).

Nguồn ion hóa phun điện từ ESI: điện thế 4000 V.

Tốc độ dòng pha động: 0,7 ml/phút.

Khí trợ cho phun sương: 35 psi.

Chương trình pha động: pha A là axetonitrile (ACN) có 0,1% axit formic và pha B là H₂O khử ion có 0,1% axit formic với tỷ lệ pha A và B là 15:85 theo thể tích (bảng 1).

Bảng 1. Thông số tối ưu của các kháng sinh được phân tích bằng LC-MS Agilent 1200.

Kháng sinh	Ion mẹ (m/z) (M+H ⁺)	Frag (V)	Hiệu suất thu hồi (%)	Giới hạn phát hiện (ng/l)	Độ lặp lại RSD _r (%)	Khoảng nồng độ (ng/l)
Cip	332,0	135	90±2	0,5x10 ³	7,0	1-100x10 ³
Ofi	362,0	140	90±2	0,5x10 ³	7,0	1-100x10 ³

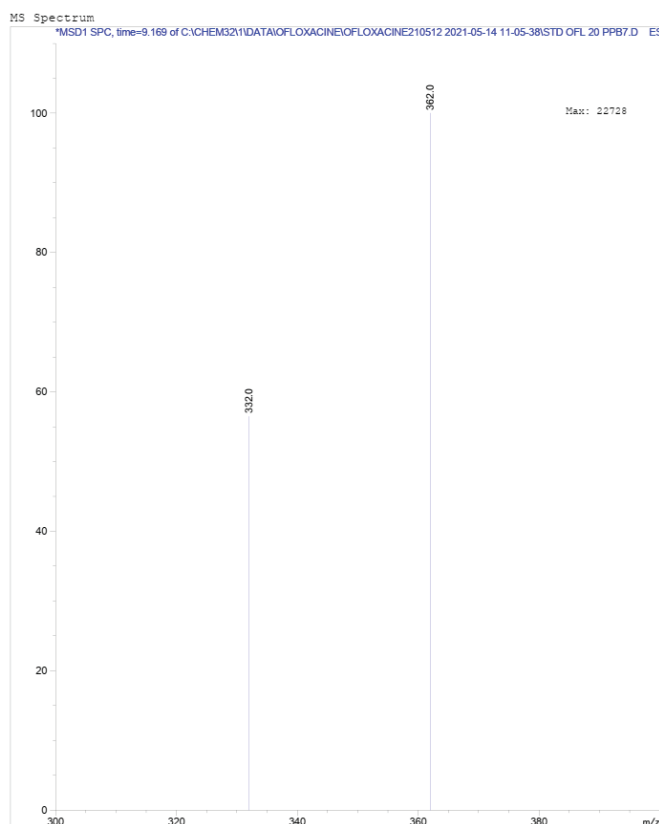
Phương pháp lập đường chuẩn: Ngoại chuẩn.

Mẫu trắng: Thực hiện mẫu trắng đồng thời với lập đường chuẩn và phân tích mẫu kháng sinh. Trong quy trình xác định Cip và Ofi có thực hiện mẫu lặp với độ tái lập RSD_R khoảng 5,52%.

QA: Quy trình xác định các kháng sinh được thực hiện trong phòng thí nghiệm đạt chuẩn ISO/IEC 17025:2005 (mã số: VLAT-0108) và Vimcerts 009.

QC: Sử dụng phương pháp thêm chuẩn vào mẫu thử.

Phân tích các thông số chất lượng nước: Các thông số chất lượng nước được xác định theo hướng dẫn của TCVN và SMEWW tương ứng, cụ thể: NH₄-N được xác định bằng phương pháp trắc phổ thao tác bằng tay theo TCVN 6179-1:1996; PO₄-P được xác định bằng phương pháp đo phổ dùng



Hình 2. Phổ quét mảnh định lượng của Cip (332) và Ofi (362).

amoni molipdat theo TCVN 6202:2008; BOD₅ được xác định bằng phương pháp áp kế theo SMEWW 5210B:2012; COD được xác định bằng phương pháp hoàn lưu kín với kali dicromat và chuẩn độ theo SMEWW 5210B:2012.

2.3. Phương pháp xác định tương quan hai biến số và tương quan Pearson

Hệ số tương quan Pearson là chỉ số thống kê đo lường mức độ quan hệ giữa 2 biến số [18], được xác định theo công thức sau:

$$\rho_{xy} = \frac{\text{Cov}(x,y)}{\sigma_x \sigma_y} \quad (1)$$

trong đó ρ_{xy} : hệ số tương quan Pearson; $\text{Cov}(x,y)$: hiệp phương sai của biến x và y; σ_x : độ lệch chuẩn của dãy biến số x; σ_y : độ lệch chuẩn của dãy biến số y.

Độ lệch chuẩn thể hiện độ phân tán dữ liệu so với mức trung bình.

Hiệp phương sai thể hiện quan hệ tuyến tính giữa 2 biến và được tính theo công thức sau:

$$\text{Cov}(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n} \quad (2)$$

trong đó $\bar{x}$ và $\bar{y}$ là các giá trị trung bình mẫu của biến độc lập (x) và của biến phụ thuộc (y); x_i và y_i là các giá trị mẫu thứ i của biến độc lập (x) và của biến phụ thuộc (y); n là cỡ mẫu.

2.4. Phương pháp xác định tương quan giữa 3 biến ngẫu nhiên

Trong trường hợp giữa các kháng sinh có sự tương quan với nhiều thông số chất lượng nước thì cần thiết phải xét đến tương quan nhiều biến. Hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên được tính theo công thức sau [19]:

$$R_{z,xy} = \frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2} \quad (3)$$

trong đó z là biến phụ thuộc nồng độ kháng sinh Cip hoặc Ofi; x, y là biến độc lập nồng độ các thông số chất lượng nước $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ hoặc BOD_5 , COD; r là hệ số tương quan Pearson giữa các biến.

2.5. Phương pháp xác định tương quan nhiều hơn 3 biến

Hệ số tương quan đa biến có thể được tính bằng công thức sau:

$$R^2 = R_{y, x_1 \dots x_k}^2 = \frac{SS_{\text{Reg}}}{SS_T} \quad (4)$$

Ứng dụng phần mềm Excel, sử dụng công thức sau để tính hệ số tương quan:

$$R^2 = \text{SQRT}(\text{RSquare}(R_1, R_2)) \quad [19]$$

trong đó R_1 là mảng nxk chứa dữ liệu mẫu X, thông số chất lượng nước gồm: $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ và BOD_5 ; R_2 là mảng nx1 chứa dữ liệu mẫu Y, nồng độ Cip hoặc Ofi; SS_{Reg} là tổng bình phương do hồi quy; SS_T là tổng bình phương của các sai số trong phân tích hồi quy.

Hệ số tương quan từng phần giữa các biến x_i và x_j trong đó $i \neq j$ kiểm soát tất cả các biến khác được tính theo công thức sau:

$$r_{x_i x_j, Z} = - \frac{p_{ij}}{\sqrt{p_{ii} p_{jj}}} \quad (5)$$

trong đó p_{ij} là nghịch đảo của ma trận tương quan R của X; p_{ii} và p_{jj} là hệ số tương quan riêng phần giữa các biến x_i và x_j .

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nồng độ kháng sinh và thông số cơ bản trong nước sông Sài Gòn

Về nồng độ kháng sinh Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn:

Kết quả bảng 2 cho thấy, đã có sự hiện diện kháng sinh Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn với nồng độ trung bình của Cip là 265 ng/l (55-562 ng/l) và Ofi là 209 ng/l (46-531 ng/l). Sự chênh lệch về nồng độ Cip và Ofi giữa các điểm dọc theo sông Sài Gòn là khá cao, khoảng biến thiên so với giá trị trung bình đối với Cip là 191% và Ofi là 232%.

Ở khu vực đầu nguồn sông Sài Gòn (vùng cấp nước, tại khu vực trạm bơm Hòa Phú) cũng có sự hiện diện của kháng sinh Cip (81 ng/l) và Ofi (55 ng/l). Nồng độ dư lượng kháng sinh đạt giá trị cao ở khu vực chịu tác động của các hoạt động

Bảng 2. Nồng độ kháng sinh Cip, Ofi và thông số chất lượng nước tại các điểm lấy mẫu nước sông Sài Gòn.

Điểm lấy mẫu	Chất kháng sinh (ng/l)		Thông số chất lượng nước (mg/l)			
	Cip	Ofi	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{PO}_4\text{-P}$	COD	BOD_5
Trạm bơm Hòa Phú	81	55	0,057	0,033	10,3	2,8
Cầu Rạch Tra	78	62	0,347	0,038	14,5	3,0
Cầu Bình Phước	55	46	0,525	0,033	17,8	4,3
Cửa Vàm Thuật	220	175	1,590	0,133	22,5	4,8
Cầu Ba Son	215	162	1,090	0,045	19,3	6,5
Cầu Tân Thuận	219	181	0,301	0,033	14,8	4,0
Cầu Phú Mỹ	344	258	0,054	0,033	12,5	2,8
Cầu Phú Xuân	562	421	0,169	0,025	11,5	3,3
Phà Cát Lái	85	66	0,073	0,015	11,8	3,3
Bến đò Hàng Đa	81	63	0,152	0,023	7,5	2,8
Đầu sông Cần Giuộc	497	325	0,678	0,030	13,8	4,0
Cầu Xáng, kênh Xáng	55	47	1,208	<0,015	18,0	4,8
Giao rạch Cây Khô	551	422	2,423	0,080	19,0	7,3
Cầu Thầy Cai	556	476	4,615	<0,015	16,5	5,3
Gần Khu công nghiệp Hiệp Phước	562	531	0,161	0,025	10,0	2,3

sản xuất và sinh hoạt (từ cầu Vàm Thuật đến Khu công nghiệp Hiệp Phước). Nồng độ kháng sinh Cip cao nhất là 562 ng/l (tại cầu Phú Xuân và gần Khu công nghiệp Hiệp Phước) và Ofi cao nhất là 531 ng/l (tại gần Khu công nghiệp Hiệp Phước).

Nồng độ kháng sinh có xu hướng tăng dần về phía hạ nguồn. Ở khu vực đầu nguồn (từ trạm bơm Hòa Phú đến cầu Bình Phước), nồng độ trung bình của Cip (74,8 ng/l) và Ofi (56,0 ng/l) thấp hơn tương ứng khoảng 4-5 lần so với nồng độ trung bình của Cip (328,9 ng/l), Ofi (260,6 ng/l) ở khu vực có hoạt động sản xuất và sinh hoạt.

Về chất lượng nước:

Nồng độ $\text{NH}_4\text{-N}$ tại 6/15 điểm lấy mẫu thấp hơn giá trị giới hạn của quy chuẩn QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 0,3 mg/l).

Nồng độ $\text{PO}_4\text{-P}$ tại tất cả các điểm lấy mẫu thấp và đều đạt quy chuẩn QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 0,2 mg/l).

Ô nhiễm hữu cơ: Nồng độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm hữu cơ (BOD_5 và COD) là trung bình. Chỉ có 6/15 điểm quan trắc có giá trị COD không đạt QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 15 mg/l) và 2/15 điểm có giá trị BOD_5 không đạt QCVN 08:2015/BTNMT (cột A2, quy định 6 mg/l).

Nhìn chung, chất lượng nước sông Sài Gòn đã bị ô nhiễm ở mức độ trung bình và đa số nồng độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$), chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD_5 , COD) chỉ đạt QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A2). Chỉ có vùng đầu nguồn sông (sau hồ Dầu Tiếng, kênh Đông, cầu Phú Cường) là có chất lượng nước khá tốt, nồng

độ các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng và chất hữu cơ thấp, đạt yêu cầu cho mục đích sử dụng cho sinh hoạt theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A1).

3.2. Tương quan Pearson, chất kháng sinh với thông số chất lượng nước

Sử dụng công cụ phân tích dữ liệu “Data/analysis/Correlation” trong phần mềm Excel, hệ số tương quan theo cặp giữa các biến khác nhau được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Hệ số tương quan giữa Cip và Ofi với các thông số chất lượng nước tiêu biểu chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng và hữu cơ.

	Cip	Ofi	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅	COD
Cip	1,0	0,983	0,411	0,036	0,199	-0,014
Ofi	0,983	1,0	0,429	0,008	0,158	-0,032
NH ₄ -N	0,411	0,429	1,0	0,121	0,670	0,541
PO ₄ ³⁻ -P	0,036	0,008	0,121	1,0	0,384	0,603
BOD ₅	0,199	0,158	0,670	0,384	1,0	0,796
COD	-0,014	-0,032	0,541	0,603	0,796	1,0

Sự phân bố và nồng độ kháng sinh trong nước có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều biến môi trường như nhiệt độ nước (T), oxy hòa tan (DO), ô nhiễm dinh dưỡng (nitrate, ammonium), ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) [20] và sự tiêu thụ, phân hủy chất kháng sinh là tương quan với dư lượng chất kháng sinh cũng như nảy sinh các tương quan khác. Xét các tương quan 2 biến trong nước sông Sài Gòn cho thấy, hầu như mối tương quan giữa kháng sinh với các thông số chất lượng nước chưa chặt chẽ, hệ số tương quan trung bình của Cip ($r_{cip-cln}$) khoảng 0,158 và Ofi ($r_{ofi-cln}$) 0,141. Cụ thể:

Trong mối tương quan giữa kháng sinh với các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng, một số thông số chất lượng nước (pH, DO, Chlorophyll a) có ảnh hưởng đến đặc tính dinh dưỡng trong nước [21]. Trong nước sông Sài Gòn, tương quan giữa kháng sinh với thông số NH₄-N là tương quan vừa phải (r : 0,3-0,5) [22] với hệ số tương quan của Cip khoảng 0,411 và Ofi là 0,429. Hệ số tương quan này tương đối phù hợp với nghiên cứu về tương quan giữa kháng sinh nhóm sulfonamide với NH₄-N trong nước sông chảy qua vùng đô thị (sông Yitong, Trung Quốc) [23] với hệ số tương quan r nằm trong khoảng -0,103 đến 0,729 (trung bình khoảng 0,363) và trong nước sông, hồ vùng cận nhiệt đới, hệ số tương quan giữa norfloxacin với tổng nitơ hòa tan khoảng 0,55 [24].

Riêng đối với PO₄-P, hệ số tương quan với Cip, Ofi là rất thấp (r_{cip} : 0,036 và r_{ofi} : 0,008), chứng tỏ mối quan hệ giữa chúng là không đáng kể [22]. Kết quả nghiên cứu về hệ số tương quan giữa PO₄-P với kháng sinh trong nước sông Sài Gòn là trái ngược với kết quả nghiên cứu ở các sông thuộc vùng đô thị ở Trung Quốc (sông Yitong) với hệ số tương quan $r_{total-P}$ trung bình khoảng 0,318 ($r_{total-P}$: 0,045-0,788) và sông hồ vùng

cận nhiệt đới thuộc Trung Quốc với hệ số tương quan giữa norfloxacin với tổng phosphor hòa tan khoảng 0,45.

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy, tương quan giữa Cip, Ofi với thông số chỉ thị cho ô nhiễm hữu cơ (BOD₅, COD) là không đáng kể, hệ số tương quan đối với BOD₅ nằm trong khoảng 0,158-0,199, trong khi đó đối với COD là tương quan nghịch với hệ số tương quan rất thấp. Kết quả nghiên cứu này cũng trái ngược với nghiên cứu về tương quan kháng sinh với thông số phosphate ở sông Yangtze (Trung Quốc), chúng có mối quan hệ khá chặt chẽ giữa tổng nồng độ chất kháng sinh và nồng độ cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) ($r=0,509$). Điều này cho thấy, DOC có thể là yếu tố chính kiểm soát nồng độ kháng sinh trong môi trường nước [25].

Như vậy, kết quả tính toán về hệ số tương quan 2 biến giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước đã chứng tỏ rằng, mối quan hệ giữa chúng chưa chặt chẽ, đa số hệ số tương quan ở mức không đáng kể ($r<0,3$) [22], chỉ ngoại trừ hệ số tương quan của kháng sinh với NH₄-N (r : 0,411-0,429). So sánh với các nghiên cứu về tương quan giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước của một số sông vùng lân cận ở Trung Quốc như sông Yitong [23], sông vùng cận nhiệt đới [24], sông Yangtze [25] đã cho thấy, quan hệ giữa các kháng sinh với thông số chất lượng nước trong nước sông Sài Gòn là không chặt chẽ bằng, hệ số tương quan thấp hơn. Vì vậy, việc sử dụng các tương quan 2 biến giữa chất kháng sinh với thông số chất lượng nước cho kết quả có thể chưa phản ánh đúng tương quan chất kháng sinh với thông số chất lượng nước và mục đích của các nghiên cứu tương quan 2 biến giữa chất kháng sinh với các thông số chất lượng nước là xây dựng sự tương quan về nguyên nhân - kết quả. Do vậy, để đánh giá tương quan giữa chất kháng sinh với thông số chất lượng nước thì sử dụng phương pháp đánh giá tương quan đa biến là cần thiết.

3.3. Tương quan giữa 3 biến ngẫu nhiên, chất kháng sinh với 2 thông số nước đặc trưng

Hiện nay, đa số các nghiên cứu về tương quan đa biến giữa kháng sinh và thông số chất lượng nước chưa được nghiên cứu. Tính toán các hệ số tương quan đa biến theo phương trình (3), giả sử Cip (hoặc Ofi) là biến phụ thuộc và các dữ liệu nhóm NH₄-N, PO₄-P và nhóm BOD₅, COD là các biến độc lập. Dữ liệu trong bảng 3 được sử dụng để tính toán hệ số tương quan.

Hệ số tương quan giữa Cip với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻:

$$R_{cip,np} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} = \sqrt{\frac{0,169 + 0,001 - 2(0,411)(0,036)(0,121)}{1 - 0,015}} = 0,412$$

Hệ số tương quan giữa Cip với nhóm BOD₅, COD:

$$R_{cip,cb} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} = \sqrt{\frac{0,000 + 0,046 - 2(-0,014)(0,199)(0,796)}{1 - 0,633}} = 0,347$$

Hệ số tương quan giữa Ofi với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻:

$$R_{ofi,np} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} = \sqrt{\frac{0,184 + 0,000 - 2(0,429)(0,008)(0,121)}{1 - 0,015}} = 0,432$$

Hệ số tương quan giữa Ofl với nhóm BOD₅, COD:

$$R_{\text{Ofl,cb}} = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 + r_{yz}^2 - 2r_{xz}r_{yz}r_{xy}}{1 - r_{xy}^2}} = \sqrt{\frac{0,001 + 0,025 - 2(-0,032)(0,158)(0,796)}{1 - 0,633}} = 0,305$$

Kết quả tính toán hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa Cip, Ofl với nhóm NH₄-N, PO₄-P, nhóm BOD₅, COD và so sánh với hệ số tương quan giữa Cip, Ofl với mỗi thông số chất lượng nước (bảng 3), cho thấy hiệu quả của việc đánh giá tương quan đa biến so với tương quan 2 biến giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước. Cụ thể:

Hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa Cip, Ofl với nhóm thông số chất lượng nước chỉ thị ô nhiễm dinh dưỡng (NH₄-N, PO₄-P), ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) tăng lên đáng kể so với hệ số tương quan 2 biến tương ứng kháng sinh với thông số chất lượng nước.

Đối với nhóm chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, hệ số tương quan giữa Cip (r_{c,np}), Ofl (r_{o,np}) với NH₄-N biến động không đáng kể (tỷ lệ tăng nhỏ hơn 1%) nhưng tăng rất đáng kể, tăng vài chục lần đối với PO₄-P (10-50 lần) tương ứng.

Sự gia tăng về hệ số tương quan giữa Cip, Ofl với nhóm thông số chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD) tăng đáng kể (khoảng 25 lần so với hệ số tương quan giữa Cip với COD và tăng khoảng 10 lần giữa Ofl với COD). Riêng thông số BOD₅, sự biến động về hệ số tương quan ít hơn, chỉ tăng khoảng gần 2 lần (74,7-93,0%) tương ứng.

Như vậy, dư lượng kháng sinh Cip, Ofl trong nước phụ thuộc vào nhóm nhiều thông số chất lượng nước so với từng thông số, do đó việc sử dụng phương pháp tính toán tương quan đa biến cho xây dựng tương quan giữa các chất kháng sinh với thông số chất lượng nước là phù hợp.

3.4. Tương quan nhiều biến, chất kháng sinh với 3 biến thông số nước

Xét ma trận tương quan một phần giữa kháng sinh với thông số chất lượng nước như được thể hiện ở bảng 3. Sau đó, tính toán nghịch đảo của ma trận tương quan (bảng 4).

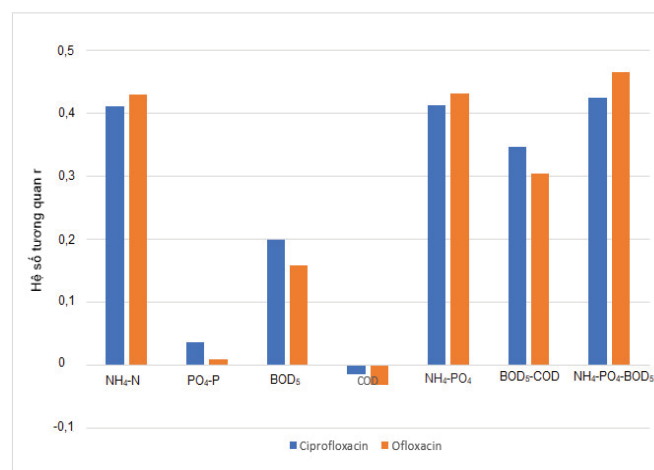
Bảng 4. Kết quả tính toán nghịch đảo của ma trận tương quan.

	Cip	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅
Cip	1,221	-0,627	-0,042	0,194
NH ₄ ⁺ -N	-0,627	2,213	0,325	-1,483
PO ₄ ³⁻ -P	-0,042	0,325	1,223	-0,678
BOD ₅	0,194	-1,483	-0,678	2,216
	Ofl	NH ₄ -N	PO ₄ -P	BOD ₅
Ofl	1,275	-0,759	-0,043	0,324
NH ₄ ⁺ -N	-0,759	2,343	0,329	-1,577
PO ₄ ³⁻ -P	-0,043	0,329	1,223	-0,683
BOD ₅	0,324	-1,577	-0,683	2,267

Hệ số tương quan một phần giữa nồng độ kháng sinh với nồng độ nhóm NH₄-N, PO₄-P, BOD₅ có thể được tính toán bằng cách sử dụng phương trình (5) và phần mềm Excel [19], sử dụng hàm hồi quy bình phương nhỏ nhất (bảng 5 và hình 3) [26].

Bảng 5. Tóm tắt kết quả tính toán hệ số tương quan nhiều biến giữa kháng sinh Cip, Ofl với nhóm NH₄⁺, PO₄³⁻, BOD₅.

	Thông kê hồi quy (Cip)	Thông kê hồi quy (Ofl)
Hệ số xác định đa biến R	0,425	0,465
Hệ số xác định đa biến bình phương R ²	0,181	0,216
Hệ số hiệu chỉnh R _{adj}	-0,043	0,002
Sai số chuẩn ước lượng (S _{yx})	217	174
Số lượng mẫu	15	15



Hình 3. Biểu diễn so sánh tương quan giữa kháng sinh Cip, Ofl và các thông số chất lượng nước sông Sài Gòn.

Đối với các thông số chỉ thị cho ô nhiễm dinh dưỡng, hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến (r_{c-npb} và r_{o-npb}) biến động không đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh và NH₄⁺-N (tăng khoảng 3,4-8,2% tương ứng), nhưng tăng đáng kể so với hệ số tương quan với PO₄-P (tăng khoảng 11-55 lần tương ứng). So với hệ số tương quan 3 biến ngẫu nhiên, giữa kháng sinh với nhóm NH₄-N, PO₄-P thì hệ số tương quan nhiều hơn 3 biến biến động không đáng kể, tăng khoảng 3,3-7,6% tương ứng.

Đối với nhóm chỉ thị cho ô nhiễm chất hữu cơ (BOD₅, COD), hệ số tương quan giữa kháng sinh với nhóm NH₄-N, PO₄-P, BOD₅ tăng đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh với các thông số chất lượng nước. Trong tương quan của kháng sinh với BOD₅ và COD, hệ số tương quan tăng đáng kể so với hệ số tương quan giữa kháng sinh với thông số BOD₅ (tăng khoảng 114-194% tương ứng) nhưng tăng không nhiều so với tương quan 3 biến ngẫu nhiên giữa kháng sinh với nhóm BOD₅, COD (tăng khoảng 22,5-52,1% tương ứng).

Như vậy, một cách tổng thể hệ số tương quan càng tăng khi xét trong tương quan giữa kháng sinh với sự tăng nhiều thông số chất lượng nước.

4. Kết luận

Nồng độ Cip và Ofi trong nước sông Sài Gòn là tương đương, trung bình từ 209 (Ofi) đến 265 ng/l (Cip). Nồng độ kháng sinh được quan sát cao nhất trong nước là Cip, tương ứng 562 ng/l tại khu vực cầu Phú Xuân và gần khu công nghiệp Hiệp Phước.

Xét trong các kiểu tương quan (Pearson và đa biến), chỉ có tương quan giữa kháng sinh với thông số $\text{NH}_4\text{-N}$ là thay đổi không đáng kể với tỷ lệ tăng hệ số tương quan <1%. Đối với các tương quan giữa chất kháng sinh với các thông số chất lượng nước khác, hệ số tương quan tăng dần theo các kiểu quan hệ tương quan: tương quan 2 biến < tương quan 3 biến ngẫu nhiên < tương quan nhiều hơn 3 biến.

Việc xuất hiện nồng độ kháng sinh trong nước sông Sài Gòn và quan hệ tương quan với các thông số chất lượng nước cần được quan tâm, phải giám sát lâu dài dư lượng kháng sinh. Hơn nữa, chính sách và công nghệ kiểm soát ô nhiễm kháng sinh cần được áp dụng để bảo vệ nguồn nước uống ở khu vực này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Kummerer (2009), "Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I", *Chemosphere*, **75**, pp.417-434, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
- [2] N. Adler, F. Balzer, K. Blondzik, et al. (2018), *Antibiotics and Antibiotic Resistances in The Environment: Background, Challenges and Options for Action*, Umweltbundesamt (German Environment Agency/UBA), 44pp.
- [3] X. Li, N. Watanabe, C. Xiao, et al. (2014), "Antibiotic-resistant *E. coli* in surface water and groundwater in dairy operations in Northern California", *Environmental Monitoring and Assessment*, **186**, pp.1253-1260, DOI: 10.1007/s10661-013-3454-2.
- [4] M. Akhyani (2013), *Effects of Individual Antibiotics and Their Mixtures on Single Bacterial Species, Artificial and Natural Microbial Communities*, University of Gothenburg, 64pp.
- [5] P.T.T. Yen, N.Q. Trung, H.T. Hai (2016), "Assessing the occurrence and potential risks of quinolones, sulfonamides and trimethoprim antibiotics on the water and sediment environment of West Lake and Truc Bach", *Journal of Chemistry*, **54(5)**, pp. 620-625, DOI: 10.15625/0866-7144.2016-00375 (in Vietnamese)
- [6] M. Andrieu, A. Rico, T.M. Phu, et al. (2015), "Ecological risk assessment of the antibiotic enrofloxacin applied to Pangasius catfish farms in the Mekong delta, Vietnam", *Chemosphere*, **119**, pp.407-414, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.06.062.
- [7] N.T. Hung (2018), *Research and Assessment of The Value of Surface Water and Underground Water Sources in Ho Chi Minh City to Serve The Management, Exploitation and Reasonable Use*, Department of Science and Technology of Ho Chi Minh City Ho Chi Minh (in Vietnamese).
- [8] C.T. Son (2018), *Research on Developing Projects and Solutions for Developing The Environmental Industry In Ho Chi Minh City to 2020 and Vision to 2025*, Department of Science and Technology of Ho Chi Minh City (in Vietnamese).
- [9] N.Q. An (2009), *Antibiotic Use in Veterinary Farming in Vietnam*, Ministry of Agriculture and Rural Development (in Vietnamese).

- [10] N.V. Kinh (2010), *Situation Analysis: Antibiotic Use and Antibiotic Resistance in Vietnam*, The Center for Disease Dynamics, Economic and Policy, Washington (in Vietnamese).
- [11] N.D. Tuan (2013), *Research and Assessment of Residues of Some Antibiotics and Endocrine Disruptors in The Lower Reaches of Saigon and Dong Nai Rivers and Propose Solutions for Monitoring and Controlling Pollution*, Ho Chi Minh City University of Resources and Environment (in Vietnamese).
- [12] T.T.T. Hoang, L.T.C. Tu, N.P. Le, et al. (2012), "Fate of fluoroquinolone antibiotics in Vietnamese coastal wetland ecosystem", *Wetlands Ecol. Manage.*, **20**, pp.399-408, DOI: 10.1007/s11273-012-9261-7.
- [13] Hochiminh Center for Environmental and Natural Resources Monitoring (2018), *Report on Environmental Quality Monitoring Results of Ho Chi Minh City in 2018*, Department of Natural Resources and Environment of Ho Chi Minh City (in Vietnamese).
- [14] Q.T. Dinh, F. Alliot, E.M. Guigon, et al. (2011), "Measurement of trace levels of antibiotics in river water using on-line enrichment and triple-quadrupole LC-MS/MS", *Talanta*, **85**, pp.1238-1245, DOI: 10.1016/j.talanta.2011.05.013.
- [15] Directorate for Standards, Metrology and Quality (2008), *National Standard TCVN 6663-6:2008 (ISO 5667-6:2005) on Water Quality - Sampling - Part 6: Instructions for Sampling in Rivers and Streams* (in Vietnamese).
- [16] M. Gros, S.R. Mozaz, D. Barceló (2013), "Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, **1292**, pp.173-188, DOI: 10.1016/j.chroma.2012.12.072.
- [17] P.M. Murali, V.K. Tulam, R.R. Chinta, et al. (2012), "Qualitative analysis of amoxicillin, ampicillin, cephalixin by quadrupole - Time of flight (LCMS) using electrospray ionization", *International Journal of ChemTech Research*, **4(2)**, pp.855-861.
- [18] A.K. Gayen (1951), "The frequency distribution of the product-moment correlation coefficient in random samples of any size drawn from non-normal universes", *Biometrika*, **38(1-2)**, pp.219-247, DOI: 10.2307/2332329.
- [19] J. Schmuller (2009), *Statistical Analysis with Excel For Dummies*, Wiley, 576pp.
- [20] Z. Wang, Y. Du, C. Yang, et al. (2017), "Occurrence and ecological hazard assessment of selected antibiotics in the surface waters in and around Lake Honghu, China", *Science of The Total Environment*, **609**, pp.1423-1432, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.009.
- [21] C. Zang, S. Huang, M. Wu, et al. (2011), "Comparison of relationships between pH, dissolved oxygen and chlorophyll a for aquaculture and non-aquaculture waters", *Water, Air and Soil Pollution*, **219**, pp.157-174, DOI: 10.1007/s11270-010-0695-3.
- [22] D. Lord, X. Qin, S.R. Geedipally (2021), *Highway Safety Analytics and Modeling (Chapter 5 - Exploratory Analyses of Safety Data)*, Elsevier, pp.135-177.
- [23] K. Zhao, C. Li, Q. Wang, et al. (2021), "Distribution of sulfonamide antibiotics and resistance genes and their correlation with water quality in Urban rivers (Changchun city, China) in Autumn and Winter", *Sustainability*, **14(12)**, DOI: 10.3390/su14127301.
- [24] Y. Chen, H. Chen, L. Zhang, et al. (2018), "Occurrence, distribution, and risk assessment of antibiotics in a subtropical river-reservoir system", *Water*, **104**, pp.1-16, DOI: 10.3390/w10020104.
- [25] C. Yan, Y. Yang, J. Zhou, et al. (2013), "Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment", *Environmental Pollution*, **175**, pp.22-29, DOI: 10.1016/j.envpol.2012.12.008.
- [26] S.G. Wang, S.C. Chow, S.K. Tse (1994), "On ordinary least-squares methods for sample surveys", *Statistics & Probability Letters*, **20(3)**, pp.173-182, DOI: 10.1016/0167-7152(94)90039-6.

Khung đánh giá an ninh nguồn nước Việt Nam

Hoàng Minh Tuyền^{1*}, Lương Hữu Dũng¹, Trần Thanh Xuân²

¹*Viện Khoa học Khí tượng Thủy văn và Biến đổi khí hậu, 23, ngõ 62 Nguyễn Chí Thanh, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam*

²*Chuyên gia độc lập*

Ngày nhận bài 4/5/2022; ngày chuyển phản biện 6/5/2022; ngày nhận phản biện 30/5/2022; ngày chấp nhận đăng 3/6/2022

Tóm tắt:

Để đánh giá an ninh nguồn nước Việt Nam, cần xây dựng khung cùng với các tiêu chí đánh giá chỉ số an ninh nguồn nước (WSI). Khung đánh giá an ninh nguồn nước đưa ra dựa trên cơ sở lựa chọn các chỉ thị theo các tiêu chí SMART, KPI và WSI do một số tổ chức quốc tế và nhà khoa học trên thế giới đề xuất có xét đến đặc thù của Việt Nam, gồm các yếu tố ảnh hưởng chính đến an ninh nguồn nước và dữ liệu có thể đáp ứng cho yêu cầu tính toán, quy mô cũng như mức độ chi tiết. Bài báo đưa ra khung đánh giá an ninh nguồn nước cho Việt Nam (phạm vi toàn quốc, vùng, lưu vực sông và tỉnh/thành phố). Đồng thời, các tác giả đã đưa ra phương pháp và minh họa cách xác định một số chỉ thị (hoặc chỉ số) chính trong khung an ninh nguồn nước làm cơ sở cho việc đánh giá an ninh nguồn nước của Việt Nam.

Từ khóa: an ninh nguồn nước, chỉ thị, khung đánh giá.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Nước cần thiết cho sự tồn tại, phát triển của con người và các sinh vật trên trái đất. Nước được coi là một loại tài nguyên thiên nhiên quan trọng nhất không thể thay thế được và ngày nay trở thành yếu tố cốt lõi cho sự phát triển bền vững kinh tế - xã hội và môi trường sinh thái; đóng vai trò quan trọng trong việc xây dựng và phát triển một thế giới ổn định, công bằng, lành mạnh và văn minh. Chính vì vậy, Liên hợp quốc đã nhận định rằng, mục tiêu về đảm bảo an ninh nguồn nước (mục tiêu 6) là một mục tiêu quan trọng trong số 17 mục tiêu phát triển bền vững (SDGs). Mục tiêu 6 bao gồm các vấn đề về khan hiếm nước, tiếp cận nước uống an toàn, vệ sinh, chất lượng nước, rủi ro lũ lụt và nguồn nước xuyên biên giới [1].

An ninh nguồn nước là một trong những đối tượng quan trọng trong việc thực hiện mục tiêu 6 nêu trên, là yếu tố cốt lõi để đạt được sự tăng trưởng bền vững và xây dựng một thế giới an toàn về nước, khai thác tiềm năng và giảm thiểu thiệt hại do nước gây ra. Đồng thời, an ninh nguồn nước thúc đẩy bảo vệ môi trường và giải quyết các hậu quả của quản lý nước yếu kém.

Mất an ninh nguồn nước là một thách thức nghiêm trọng đối với các nước trên thế giới nói chung, Việt Nam nói riêng. Để đưa ra các sách lược, giải pháp đảm bảo an ninh nguồn nước, cần có nhận thức đúng và đầy đủ về đánh giá về an ninh nguồn nước. Ở nước ta, nghiên cứu và đánh giá an ninh nguồn nước đã được thực hiện trong một số đề tài, dự án liên quan đến nhiều lĩnh vực tự nhiên, chính sách và kinh tế - xã hội. Tuy nhiên, khung và các chỉ tiêu đánh giá an ninh nguồn nước chưa được nghiên cứu nhiều và thống nhất. Do đó, bài báo bước đầu

đưa ra khung đánh giá an ninh nguồn nước làm cơ sở cho việc đánh giá an ninh nguồn nước của Việt Nam.

2. Cơ sở lý luận và phương pháp nghiên cứu

Cho đến nay trên thế giới đã có một số tổ chức về nước (Tổ chức cộng tác nước toàn cầu, Viện Nước của Liên hợp quốc...) và nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu, triển khai áp dụng một số phương pháp đánh giá về mức độ an ninh nguồn nước trên phạm vi không gian khác nhau (vùng, lưu vực sông, tỉnh/thành phố và quốc gia) [2-6].

An ninh nguồn nước đề cập đến nhiều khía cạnh về xã hội, kinh tế và môi trường nên khái niệm cũng như định nghĩa về an ninh nguồn nước không hoàn toàn thống nhất giữa các nhà khoa học và tổ chức quốc tế, tùy thuộc vào khía cạnh của an ninh nguồn nước mà họ quan tâm. Vì thế, phương pháp tiếp cận định lượng mức độ an ninh nguồn nước cũng khác nhau. Để đánh giá an ninh nguồn nước, các tổ chức quốc tế cũng như các nhà khoa học có liên quan đến nước thường lượng hóa mức độ an ninh nguồn nước về WSI. Để xây dựng WSI cho phạm vi không gian nào đó, trước hết cần xây dựng khung đánh giá an ninh nguồn nước. Khung đánh giá này bao gồm các khía cạnh hay các lĩnh vực quyết định mức độ an ninh nguồn nước với các biến hoặc chỉ thị khác nhau.

Để đánh giá an ninh nguồn nước Việt Nam (phạm vi toàn quốc, vùng, lưu vực sông và tỉnh/thành phố), trước hết cần xây dựng khung đánh giá WSI cho các phạm vi lãnh thổ nêu trên.

Như đã biết, khung WSI bao gồm tập hợp các lĩnh vực chính ảnh hưởng đến an ninh nguồn nước, mỗi lĩnh vực bao gồm các chỉ thị và từng chỉ thị cũng bao gồm một số chỉ thị

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

Framework for assessing water security of Vietnam

Minh Tuyen Hoang^{1*}, Huu Dung Luong¹,
Thanh Xuan Tran²

¹Vietnam Institute of Meteorology, Hydrology and Climate change,
23, 62, Nguyen Chi Thanh Street, Lang Thuong Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam
²Independent Expert

Received 4 May 2022; revised 30 May 2022; accepted 3 June 2022

Abstract:

To assess Vietnam's water security, it is necessary to develop a framework along with the indicators for evaluating the water security index (WSI). The water security assessment framework is based on the selection of indicators according to the SMART, KPI criteria, and the WSI framework proposed by several international organisations and scientists around the world, taking into account the characteristics of water resources in Vietnam, including the key factors affecting water security and data, accommodatable data for the calculation requirements, scale, and level of detail. The article presents a framework for assessing water security in Vietnam (national scale, region, river basin, and province/city). At the same time, the authors have provided a method and illustrated how to identify a number of key indicators (or indices) in the water security framework as the basis for assessing Vietnam's water security.

Keywords: framework for assessing, indicators, water security.

Classification number: 2.7

phụ hay biến. Như vậy, khung WSI bao gồm hệ thống chỉ thị và chỉ thị phụ, phản ánh mức độ an ninh nguồn nước theo các khía cạnh khác nhau [7]. Các chỉ thị được lựa chọn theo tiêu chí SMART (Specific measurable attainable relevant and time bound) được hiểu là: rõ ràng - cụ thể - có thể đo lường được - có thể đạt được (khả thi) - thực tế và cần thiết - thời gian hợp lý. Ngoài ra, để khắc phục khó khăn khi không xác định được rõ mục tiêu của nhiều chỉ thị còn có thể áp dụng chỉ thị thực hiện KPI (Key performance indicators). KPI là chỉ số đánh giá hiệu suất chủ yếu hay còn được gọi là hệ thống chỉ số phân tích mức độ hoàn thành mục tiêu của một tổ chức hay cá nhân, thường được xây dựng theo phương pháp bảng điểm cân bằng. Các chỉ thị có thể xác định và được đánh dấu có thể được lựa chọn làm chỉ tiêu cho KPI gồm: các chỉ thị định lượng có thể trình bày dưới dạng con số; các chỉ thị định tính không thể trình bày dưới dạng con số; các chỉ thị hàng đầu có thể dự đoán kết quả của một quá trình; các chỉ thị trễ (lagging indicators) trình bày

những thành công hay thất bại sau thời gian ngắn; các chỉ thị đầu vào đo lường lượng tài nguyên tiêu thụ trong quá trình tạo ra kết quả; các chỉ thị đầu ra phản ánh kết quả đầu ra hoặc kết quả hoạt động của quá trình; thống nhất giữa các chỉ thị thực tế với các quy trình thể chế hiện có; các chỉ thị định hướng xác định tổ chức hiện tại có được cải tiến hay không; các chỉ thị có thể hành động đầy đủ dưới sự kiểm soát của tổ chức để tạo ra sự thay đổi; các chỉ thị tài chính được sử dụng trong đo lường hiệu quả hoạt động và khi xem xét chỉ số hoạt động.

Trên cơ sở các nguyên tắc lựa chọn các chỉ thị theo các tiêu chí SMART, KPI, khung WSI do một số tổ chức quốc tế và nhà khoa học trên thế giới đề xuất [4, 8, 9], đồng thời xét đến đặc thù của Việt Nam (các yếu tố ảnh hưởng chính đến an ninh nguồn nước và dữ liệu có thể đáp ứng cho yêu cầu tính toán, quy mô và mức độ chi tiết) mà chia ra các loại khung đánh giá an ninh nguồn nước phù hợp.

3. Khung đánh giá an ninh nguồn nước cho Việt Nam

Khi xây dựng và đánh giá WSI cho Việt Nam, cần xét đến đặc thù về tài nguyên nước và nguồn dữ liệu có thể thu thập được [10, 11]. Đó là: 1) Các sông lớn ở nước ta thuộc loại sông liên quốc gia/sông quốc tế, bắt nguồn từ lãnh thổ các nước lân cận ở thượng và trung lưu, hơn 60% tổng lượng dòng chảy năm của sông suối nước ta là từ nước ngoài chảy vào, thậm chí tới trên 95% đối với Đồng bằng sông Cửu Long; 2) Dữ liệu về tài nguyên nước ngầm còn hạn chế, không đồng đều giữa các vùng, các hệ thống sông; 3) Dữ liệu về nhiều lĩnh vực liên quan đến an ninh nguồn nước còn hạn chế, không được thống kê. Vì thế, gặp không ít khó khăn trong việc định lượng các chỉ thị và một số chỉ thị phụ tuy có thể định lượng nhưng độ tin cậy không cao, thậm chí không ít chỉ thị phụ chỉ có thể đánh giá định tính. Cũng vì thế, tùy từng lĩnh vực và đối tượng mà có thể không xét đến một số chỉ thị phụ trong trường hợp thiếu hoặc không có dữ liệu để định lượng.

Nhóm nghiên cứu đã đưa ra khung WSI cho phạm vi toàn quốc, vùng, lưu vực sông và thành phố. Với quy mô quốc gia nhằm đánh giá so sánh với các nước khác nhau trên thế giới. Đây là chỉ số mà các tổ chức như UNESCO, ADB... đánh giá rất cần thiết.

Việc quản lý, khai thác sử dụng nước theo lưu vực sông nên khung đánh giá an ninh nguồn nước cho lưu vực sông là cần thiết. Thành phố là khu vực/vùng sử dụng nước đặc biệt, đòi hỏi mức độ an ninh nguồn nước cao và nhạy cảm với nước nên ưu tiên đánh giá. Với an ninh nguồn nước của vùng thực chất là tập hợp con khi đánh giá an ninh nguồn nước quốc gia. Trong tính toán cụ thể, do không có số liệu về nhu cầu nước và các tư liệu cần thiết khác nên chỉ có thể đánh giá WSI cho 7 vùng kinh tế - xã hội trong giai đoạn 2021-2030 theo đề xuất của Bộ Kế hoạch và Đầu tư đã được các Bộ, ngành góp ý.

Khung WSI toàn quốc, lưu vực sông và tỉnh/thành phố được đưa ra ở bảng 1, 2 và 3 dưới đây.

Bảng 1. Khung đánh giá an ninh nguồn nước quốc gia.

Lĩnh vực	Chỉ thị	Chỉ thị phụ	Biến	Ký hiệu	Đơn vị	Phương pháp xác định
Tài nguyên nước sẵn có	Lượng nước	Lượng nước mặt	Tổng lượng dòng chảy năm bình quân đầu người	T1	Triệu m ³ /người x năm	Tính theo chỉ số căng thẳng nước (Falkenmark): $T1 = W_{Ln}N$ Trong đó, W_{Ln} : tổng lượng dòng chảy năm toàn quốc trung bình thời kỳ tính toán (triệu m ³ /năm); N: số người
			Tổng lượng dòng chảy năm nội địa bình quân đầu người	T2	Triệu m ³ /người x năm	Tính theo Falkenmark: $T2 = W_{nd,n}/N$ Trong đó, W_{nd} : tổng lượng dòng chảy năm nội địa
			Tổng lượng dòng chảy mùa cạn bình quân đầu người trong một ngày	T3	Triệu m ³ /người x ngày	$T3 = W_{c,ng}/N$ Trong đó, $W_{c,ng}$: lượng dòng chảy sông suối trung bình ngày trong mùa cạn
			Tổng lượng dòng chảy mùa cạn nội địa bình quân đầu người trong mùa cạn	T4	Triệu m ³ /người x ngày	$T4 = W_{c,nd,ng}/N$ Trong đó, $W_{c,nd,ng}$: lượng dòng chảy sông trung bình ngày nội địa trong mùa cạn
	Lượng nước ngầm	Lượng nước ngầm	Tỷ lệ tổng lượng dòng chảy sông suối từ ngoài chảy vào so với tổng lượng dòng chảy năm toàn bộ	T5	%	$T5 = W_{n,ngoài}/W_{Ln}$
			Tổng lượng nước ngầm có thể khai thác bình quân đầu người trong năm	T6	Triệu m ³ /người x năm	$T6 = W_{n,ng}/N$
			Biến đổi của lượng nước sông	T7		Hệ số biến đổi/biến sai của lượng dòng chảy nội địa trong thời kỳ nhiều năm/tính toán: $Cv = S/X_{\bar{Q}}$ S: Độ lệch chuẩn; $X_{\bar{Q}}$: giá trị trung bình (mean)
	Chỉ số khan hiếm nước		Chỉ số khan hiếm nước toàn bộ	T8	%	Tỷ lệ lượng nước cung cấp cho các nhu cầu so với lượng dòng chảy sông toàn bộ, (kể cả từ ngoài lãnh thổ chảy vào) trong năm
			Chỉ số khan hiếm nước nội địa	T9	%	Tỷ lệ lượng nước cung cấp cho các nhu cầu so với lượng dòng chảy sông nội địa cả năm
	Chất lượng nước	Chất lượng nước mặt	Chỉ số chất lượng nước mặt (WQI)	C1		Tính theo hướng dẫn của Tổng cục Môi trường
		Chất lượng nước ngầm	Chỉ số chất lượng nước ngầm	C2		Tính theo hướng dẫn của Tổng cục Môi trường
Sử dụng nước	Kinh tế nước		Năng suất sử dụng nước trong nông nghiệp (trồng trọt)	K1	USD/m ³	Giá trị sản phẩm nông nghiệp (USD) trên một m ³ nước cung cấp cho tưới cây trồng nông nghiệp
			Năng suất sử dụng nước trong công nghiệp	K2	USD/m ³	Giá trị sản phẩm công nghiệp (USD) trên một m ³ nước cung cấp cho sản xuất công nghiệp (trừ thủy điện)
			Năng suất sử dụng nước trong thương mại, dịch vụ	K3	USD/m ³	Giá trị sản phẩm thương mại, dịch vụ (USD) trên một m ³ nước cung cấp cho sản xuất công nghiệp (trừ thủy điện)
Môi trường			Ô nhiễm nguồn nước	M1	%	Tỷ lệ lượng nước thải được xử lý so với tổng lượng nước thải hàng năm
			Thảm phủ thực vật	M2	%	Tỷ lệ rừng/thực vật che phủ trung bình thời kỳ tính toán so với tổng diện tích đất tự nhiên
			Xói mòn đất	M3	%	Tỷ lệ diện tích bị xói mòn hàng năm trung bình thời kỳ tính toán so với tổng diện tích đất tự nhiên
			Đô thị hóa	M4	%	Tỷ lệ đô thị hóa trung bình thời kỳ tính toán, được biểu thị bằng tỷ lệ số dân đô thị so với toàn bộ số dân
Thiên tai về nước			Thiệt hại về người	TT1	%	Tỷ lệ phần trăm số người bị thiệt mạng trung bình hàng năm do lũ lụt so với tổng số người
			Thiệt hại kinh tế do lũ lụt (lũ, ngập lụt, lũ quét, sạt, trượt lở đất...)	TT2	% hay USD/người	Thiệt hại về kinh tế do lũ lụt so với GDP hay tổng sản phẩm quốc gia (GNP) hoặc thiệt hại do lũ lụt bình quân đầu người trung bình thời kỳ tính toán
			Độ lớn của lũ	TT3	%	Mức độ gia tăng của lưu lượng đỉnh lũ (Q_{max}) lớn nhất trong thời kỳ tính toán so với giá trị trung bình thời kỳ tính toán của Q_{max} lớn nhất hàng năm
			Tần suất xuất hiện lũ	TT4		Mức độ biến đổi (tăng/giảm) số trận lũ hàng năm so với thời kỳ nhiều năm
		Hạn hán	Thiệt hại về kinh tế do hạn hán	TT5	% hay USD/người	Thiệt hại về kinh tế do hạn hán so với GDP (hay GNP) hoặc bình quân đầu người trong thời kỳ tính toán
			Tần suất hạn hán	TT6	Đợt	Số đợt hạn hán hàng năm trung bình thời kỳ tính toán
		Xâm nhập mặn	Diện tích bị mặn xâm nhập	TT7	%	Tỷ lệ diện tích bị mặn xâm nhập so với tổng diện tích canh tác hàng năm trung bình thời kỳ tính toán
Quản trị			Hiệu quả sử dụng nước	Q1	%	Tỷ lệ lượng nước được sử dụng thực tế so với tổng lượng nước cung cấp hàng năm trung bình thời kỳ tính toán
			Tổ chức	Q2		Tổ chức quản lý lưu vực sông
			Luật, Nghị định và chính sách về quản trị nước	Q4		
			Luật pháp	Q5	USD/người	Kinh phí đầu tư cho nâng cao khả năng ứng phó với thiên tai và biến đổi khí hậu bình quân đầu người trong một năm

Bảng 2. Khung đánh giá an ninh nguồn nước lưu vực sông.

Lĩnh vực	Chỉ thị	Chỉ thị phụ	Số thứ tự	TT	Phương pháp xác định
Nguồn nước sẵn có	Lượng nước sông sẵn có bình quân đầu người trong năm	Lượng nước sông toàn bộ	1	Triệu m ³ /người x năm	Tổng lượng dòng chảy năm của lưu vực sông trung bình giai đoạn tính toán trên đầu người trong một năm (chỉ số Falkenmark)
		Lượng nước sông nội địa	2	Triệu m ³ /người x năm	Tổng lượng dòng chảy năm nội địa của lưu vực sông trung bình giai đoạn tính toán trên đầu người trong một năm (chỉ số Falkenmark)
	Tỷ lệ lượng dòng từ bên ngoài chảy vào		3	%	Tỷ lệ tổng lượng dòng chảy năm từ ngoài chảy vào vùng so với tổng lượng dòng chảy năm toàn bộ của vùng
	Biến đổi của dòng chảy năm		4		Hệ số Cv
	Chỉ số khan hiếm nước		5	%	Tỷ lượng nước sử dụng/cung cấp so với tổng lượng nước sẵn có trong một năm
Năng suất sử dụng nước	Giá trị kinh tế nước	Năng suất sử dụng nước trong nông nghiệp (trồng trọt, chăn nuôi, thủy sản)	6	USD/m ³	Giá trị sản phẩm nông nghiệp trên một đơn vị lượng nước sử dụng trong một năm
		Năng suất sử dụng nước trong công nghiệp (không tính thủy điện)	7	USD/m ³	Giá trị sản phẩm thương mại hay công nghiệp trên một đơn vị lượng nước sử dụng trong một năm
		Năng suất sử dụng nước trong thương mại (buôn bán, dịch vụ, du lịch...)	8	USD/m ³	Giá trị sản phẩm thương mại trên một đơn vị lượng nước sử dụng trong một năm
Thiên tai do nước	Lũ lụt (bao gồm cả lũ quét)	Thiệt hại do lũ lụt trên đầu người trong một năm	9	USD/người x năm	Theo số liệu thống kê
		Diện tích ngập lụt, ngập úng	10	%	Tỷ lệ diện tích đất bị ngập lụt, ngập úng so với tổng diện tích đất tự nhiên
		Độ lớn của Q _{max}	11	%	Phân cấp theo Q _{max} /Q _{maxtb} hay tần suất của trận lũ lớn nhất năm trên một số sông chính
		Tần suất xuất hiện lũ	12	Số lần/năm	Tổng số các trận lũ (từ báo động cấp 1 trở lên) trên tất cả các sông trong thời gian một năm đại biểu gần đây hoặc trung bình thời đoạn 5 năm gần nhất.
		Thiệt hại về kinh tế do hạn hán và xâm nhập mặn	13	USD/người x năm	Tổng thiệt hại về kinh tế do hạn hán và xâm nhập mặn bình quân đầu người trong một năm
		Tần suất hạn	14	Số lần	Số lần xuất hiện hạn hán thủy văn trong một năm
		Diện tích bị hạn hán	15	%	Tỷ lệ diện tích bị hạn hán thủy văn so với tổng diện tích gieo trồng trong một năm
		Diện tích xâm nhập mặn	16	%	Tỷ lệ diện tích xâm nhập mặn so với tổng diện tích tự nhiên
		Chất lượng nước mặt	17		Chỉ số chất lượng nước mặt WQI
		Chất lượng nước dưới đất	18		Theo quy định của Bộ Tài nguyên và Môi trường
Môi trường nước	Chất lượng nước	Nước thải được xử lý	19	%	Tỷ lệ nước thải được xử lý so với tổng lượng nước cung cấp cho các nhu cầu sử dụng
	Thảm thực vật	Tỷ lệ thực vật (chủ yếu là rừng)	20	%	Tỷ lệ thực vật/rừng che phủ (%)
Quản trị nước	Quản lý chung	Tổ chức quản lý lưu vực sông	21		
		Luật lệ về nước được xây dựng và thực hiện	22		
		Hiệp ước, thỏa thuận về quản lý sông quốc tế và liên tỉnh/thành phố	23		
		Khả năng thích ứng với biến đổi khí hậu và ứng phó với thiên tai về nước	24	USD/người x năm	Đầu tư cho khả năng thích ứng với biến đổi khí hậu và ứng phó với thiên tai về nước
	Nhận thức của cộng đồng	Nhận thức của cộng đồng về tài nguyên nước và an ninh nguồn nước	25		

Bảng 3. Khung đánh giá an ninh nguồn nước tỉnh/thành phố.

Lĩnh vực	Chỉ thị	TT	Phương pháp xác định	Đơn vị
An ninh nguồn nước sinh hoạt gia đình	Lượng nước	1	Tỷ lệ diện tích khu vực được cấp nước từ đường ống (I11)	%
		2	Lượng nước tiêu dùng bình quân đầu người (I12)	l/người x ngày
	Chất lượng nước	3	Phù hợp với tiêu chuẩn chất lượng nước (I13)	%
An ninh nguồn nước cho kinh tế	Phi nông nghiệp	4	Năng suất nước kinh tế phi nông nghiệp (I21)	USD/m ³
	Nông nghiệp	5	Năng suất nước kinh tế nông nghiệp (I22)	USD/m ³
An ninh nguồn nước cho môi trường	Ô nhiễm nguồn nước	6	Tỷ lệ lượng nước thải được xử lý so với tổng lượng nước thải (I31)	%
	Tài nguyên thiên nhiên	7	Sự lành mạnh của các thủy vực trong tỉnh/thành phố (I32)	0-100
Thiên tai liên quan với nước	Thiệt hại do lũ lụt/nguy hại của lũ lụt	8	Độ sâu ngập lụt (I41)	cm
	Biến đổi của lượng mưa	9	Độ lệch so với lượng mưa trung bình (I42)	mm
Quản trị và quản lý	Năng lực/khả năng đối phó	10	GDP trên đầu người (I51)	USD/người
	Hiệu quả sử dụng nước	11	Rò rỉ trong hệ thống cấp nước (I52)	%
		12	Tỷ lệ tái sử dụng nước thải (I53)	%

4. Phương pháp xác định một số chỉ thị của WSI

4.1. Xác định chỉ thị về nguồn nước sẵn có [9]

Tổng lượng tài nguyên nước tái tạo sẵn có: Tổng lượng tài nguyên nước tái tạo sẵn có thường được lấy bằng tổng lượng tài nguyên nước mặt (W_m) và tổng lượng tài nguyên nước dưới đất (W_d) trong năm. Cho đến nay ở nước ta vẫn chưa có kết quả đánh giá tin cậy về trữ lượng nước ngầm có thể khai thác trong các lưu vực sông và vùng kinh tế - xã hội. Mặt khác, cũng chưa có điều tra, nghiên cứu đánh giá lượng nước trùng giữa nước mặt và nước ngầm. Do đó, trong trường hợp thiếu hay không có số liệu về nước ngầm và lượng nước trùng, tổng lượng tài nguyên nước tái tạo sẵn có trong một vùng (quốc gia, vùng kinh tế - xã hội và lưu vực sông) có thể được lấy bằng tổng lượng nước sông (W_s). Giá trị W_s được xác định bằng tổng của lượng dòng chảy sông từ ngoài vùng chảy vào ($W_{s,ng}$) và lượng dòng chảy sông được hình thành trong vùng (dòng chảy nội địa - $W_{s,nd}$) trung bình thời kỳ tính toán và được tính theo công thức sau:

$$W_s = W_{s,ng} + W_{s,nd}$$

Giá trị của W_s , $W_{s,ng}$ và $W_{s,nd}$ được xác định theo phương pháp trực tiếp (theo số liệu quan trắc dòng chảy tại các trạm thủy văn) hay phương pháp gián tiếp (từ mưa theo mô hình toán thủy văn và phương pháp tổng hợp địa lý - bản đồ đường đẳng trị mô đun dòng chảy năm, quan hệ dòng chảy năm với lượng mưa năm khu vực).

Dao động của tổng lượng tài nguyên nước tái tạo sẵn có: Được đánh giá bằng Cv của tổng lượng dòng chảy nội địa hàng năm của chuỗi $W_{s,nd}$ trong giai đoạn 1977-2012 (hoặc 2020) tùy theo số liệu dòng chảy thu thập được.

Chỉ số căng thẳng nước WSI_{ct} : Được tính toán theo công thức sau:

$$WSI_{ct} = W_{tt,sc,tb} / N; \text{ hoặc } WSI_{ct} = W_{tt,sc,nd} / N$$

$$\text{hay } WSI_{ct} = W_{tt,sc,mc} / N$$

trong đó $W_{tt,sc,tb}$, $W_{tt,sc,nd}$ và $W_{tt,sc,mc}$ tương ứng là tổng lượng tài nguyên nước sông tái tạo sẵn có toàn bộ, tổng lượng tài nguyên nước sông tái tạo sẵn có nội địa và tổng lượng tài nguyên nước sông tái tạo mùa cạn hàng năm trung bình thời kỳ tính toán; N: số người trong vùng.

Chỉ số khan hiếm nước WSI_{kh} : Được xác định bằng tỷ số giữa lượng nước cung cấp cho các nhu cầu so với tổng lượng nước sẵn có và được tính theo công thức sau:

$$WSI_{kh} = \frac{W_{cc}}{W_{s,sc}}$$

trong đó W_{cc} và $W_{s,sc}$ tương ứng là lượng nước hàng năm lấy từ nguồn cung cấp cho các nhu cầu (sinh hoạt, công nghiệp, nông nghiệp...) và tổng lượng tài nguyên nước sẵn có hàng năm (thường được lấy bằng tổng lượng dòng chảy sông tái tạo sẵn có).

Cũng như chỉ số căng thẳng nước (WSI_{ct}), khi tính WSI_{kh} lượng nước ngọt sẵn có tái tạo được lấy bằng tổng lượng dòng chảy sông toàn bộ hàng năm đã không xét đến tính biến đổi theo thời gian (theo mùa trong năm và dao động giữa các năm) của dòng chảy sông suối. Đây là hạn chế của phương pháp tính hai chỉ số này. Bảng 4 đưa ra chỉ số căng thẳng nước tính theo lượng dòng chảy nội địa và toàn bộ của hệ thống sông Hồng, Đồng bằng sông Cửu Long và cả nước với dân số vào năm 2020.

Bảng 4. Chỉ số căng thẳng nước tính theo lượng dòng chảy nội địa và toàn bộ năm 2020.

Hệ thống sông/vùng	Lượng dòng chảy sông (km³/năm)			Dân số năm 2020 (triệu người)	Chỉ số căng thẳng nước tính theo dòng chảy (m³/người x năm)		$W_{s,th}/W_{s,nd}$ (%)	$W_{s,ng}/W_{s,tb}$ (%)
	Ngoài nước	Nội địa	Toàn bộ		Nội địa	Toàn bộ		
Sông Hồng	47,3	73,1	120,4	33,3	2200	3620	1,6	39,3
Đồng bằng sông Cửu Long	449	22,3	471,3	18,0	1240	26180	21,1	95,3
Cả nước	515	320	835	97,3	3290	8580	2,6	61,7

$W_{s,ng}$, $W_{s,nd}$, W_s tương ứng là tổng lượng dòng chảy sông suối hàng năm từ ngoài chảy vào, nội địa và toàn bộ.

4.2. Độ lớn của Q_{max}

Độ lớn của Q_{max} được đánh giá thông qua lưu lượng đỉnh lũ lớn nhất năm trên các sông đặc trưng trong phạm vi vùng (toàn quốc, vùng kinh tế - xã hội và lưu vực sông). Độ lớn của Q_{max} trong một năm hoặc một giai đoạn được đánh giá bằng tỷ lệ của nó so với giá trị trung bình thời kỳ nhiều năm hay thời kỳ quan trắc.

Độ lớn của Q_{max} trên phạm vi cả nước được đánh giá theo số liệu quan trắc Q_{max} tại tất cả các trạm thủy văn trong thời kỳ 1956-2012 theo hai phương án: i) Số liệu quan trắc Q_{max} tại 85 trạm thủy văn trên các sông vừa với diện tích lưu vực (F , km²) từ trên 100 đến dưới 10.000 km²; ii) Số liệu quan trắc Q_{max} tại 21 trạm thủy văn trên các sông lớn với F khoảng trên 10.000 km².

Trên cơ sở chuỗi số liệu Q_{max} tại các trạm thủy văn được lựa chọn (theo giới hạn diện tích lưu vực nêu trên và độ dài chuỗi số liệu từ khoảng 10 năm trở lên, không sử dụng số liệu những năm chịu tác động của các công trình hồ chứa) tiến hành tính toán theo các bước sau:

Tính giá trị trung bình, lớn nhất và nhỏ nhất trong thời kỳ tính toán.

Tính tỷ lệ phần trăm giá trị Q_{max} lớn nhất ($k_{Q_{max,ln}}$) và nhỏ nhất ($k_{Q_{max,nn}}$) so với giá trị trung bình ($Q_{max,tb}$):

$$k_{Q_{max,ln}} = \frac{Q_{max,ln}}{Q_{max,tb}}, k_{Q_{max,nn}} = \frac{Q_{max,nn}}{Q_{max,tb}}$$

Tính chênh lệch: $d_{kQ_{max}} = k_{Q_{max,ln}} - k_{Q_{max,nn}}$

Xác định các cấp $k_{Q_{max}}$ bằng cách chia $d_{kQ_{max}}$ làm 5 khoảng bằng nhau và xác định cấp giữa, các cấp trên và dưới cấp giữa của $k_{Q_{max}}$.

Tính giá trị trung bình $Q_{Q_{max}}$ trên phạm vi cả nước theo hai phương pháp trung bình số học và trung bình gia quyền theo diện tích lưu vực tại trạm thủy văn được lựa chọn để tính toán.

Bảng 5 đưa ra phân cấp độ lớn của Q_{max} trên phạm vi cả nước theo số liệu Q_{max} tại các trạm thủy văn trên sông vừa và sông lớn. Ngoài đặc trưng Q_{max} , tác động của lũ đến an ninh nguồn nước cũng có thể được đánh giá thông qua một số đặc trưng lũ khác như giá trị Q_{max} tương ứng với một tần suất nào đó (chẳng hạn $p=1\%$), tổng lượng trận lũ hay một thời đoạn lớn nhất nào đó; số lần xuất hiện các trận lũ trong năm trên các sông suối...

Bảng 5. Phân cấp độ lớn của Q_{max} trên phạm vi cả nước.

Loại sông	Tỷ lệ (%) so với giá trị trung bình tương ứng với cấp				
	5	4	3	2	1
Sông vừa	265	218	172	125	79
Sông lớn	224	187	150	112	75

4.3. Mức độ hạn hán

Mức độ tác động của hạn thủy văn đến an ninh nguồn nước có thể được đánh giá thông qua một số đặc trưng dòng chảy sông suối trong mùa cạn. Đó là: lượng dòng chảy mùa cạn, lượng dòng chảy 3 tháng liên tục nhỏ nhất, lượng dòng chảy tháng nhỏ nhất, dòng chảy ngày nhỏ nhất, dòng chảy nhỏ nhất và lưu lượng nước tương ứng với một cấp tần suất bảo đảm nào đó (75-90%) được xác định trên đường quá trình duy trì lưu lượng nước trung bình ngày trong năm.

Tùy theo mục đích và số liệu quan trắc dòng chảy hiện có mà có thể lựa chọn một trong số các đặc trưng dòng chảy nêu trên. Ở đây, để đánh giá an ninh nguồn nước trên phạm vi cả nước, chúng tôi đã sử dụng đặc trưng lưu lượng nhỏ nhất (hay lưu lượng trung bình ngày nhỏ nhất).

Với mục đích đó, trên cơ sở số liệu quan trắc dòng chảy trong thời kỳ 1956-2012 tại các trạm thủy văn trên các sông đã tiến hành tính toán và phân cấp mức độ tác động của lưu lượng nước nhỏ nhất (Q_{min}) theo tỷ lệ phần trăm sự biến đổi của Q_{min} so với giá trị trung bình thời kỳ quan trắc (tính đến năm 2012).

Phương pháp phân cấp tỷ lệ phần trăm dao động của Q_{min} so với giá trị trung bình thời kỳ tính toán cũng giống như phương pháp phân cấp $k_{Q_{max}}$. Thời kỳ tính toán có thể chọn từ 10 năm trở lên. Các bước tính toán phân cấp $k_{Q_{min}}$ tại từng trạm thủy văn như sau:

Tính giá trị trung bình thời kỳ tính toán theo phương pháp trung bình số học ($Q_{min,tb}$) và lựa chọn giá trị lớn nhất ($Q_{min,ln}$) và nhỏ nhất ($Q_{min,nn}$) trong thời kỳ tính toán.

Tính tỷ lệ phần trăm của $Q_{min,ln}$ và $Q_{min,nn}$ so với $Q_{min,tb}$ x $k_{Q_{min,ln}} = 100 \times Q_{min,ln}/Q_{min,tb}$, $k_{Q_{min,nn}} = 100 \times Q_{min,nn}/Q_{min,tb}$

Tính chênh lệch $k_{Q_{min}}$: $d_{kQ_{min}} = k_{Q_{min,ln}} - k_{Q_{min,nn}}$

Chia $d_{kQ_{min}}$ ra làm 5 khoảng: Tính 5 cấp $k_{Q_{min}}$ từ 1 đến 5,

biểu thị 5 mức ảnh hưởng của $Q_{\min}$ đến an ninh nguồn nước. Cấp 1 biểu thị ảnh hưởng của $Q_{\min}$ đến an ninh nguồn nước lớn nhất (mức an ninh thấp nhất trong số 5 cấp), cấp 5 biểu thị mức độ ảnh hưởng thấp nhất (mức an ninh nước nguồn cao nhất trong số 5 cấp).

Tính toán giá trị các cấp $k_{Q_{\min}}$ trung bình toàn lãnh thổ cả nước cho 2 loại trạm thủy văn sông vừa và sông lớn theo 2 phương pháp: trung bình số học và trung bình gia quyền theo diện tích lưu vực sông. Bảng 6 đưa ra kết quả tính toán phân cấp $k_{Q_{\min}}$ theo loại sông vừa (83 trạm) và sông lớn (19 trạm). Cần chỉ ra rằng, do dòng chảy kiệt tại một số trạm bị tác động của con người (hồ chứa, đập...) nên không được sử dụng số liệu để tính $k_{Q_{\min}}$, do đó số lượng trạm thủy văn được dùng để tính toán $k_{Q_{\min}}$ và $k_{Q_{\max}}$ là không hoàn toàn bằng nhau.

Bảng 6. Phân cấp mức độ ảnh hưởng của lưu lượng nhỏ nhất đến an ninh nguồn nước toàn lãnh thổ Việt Nam.

Loại sông	Tỷ lệ (%) so với giá trị trung bình ứng với cấp $k_{Q_{\min}}$				
	5	4	3	2	1
Sông vừa	>150	120-150	90-120	60-90	<60
Sông lớn	>130	105-130	80-105	55-80	<55

5. Kết luận

Dựa trên nguyên tắc lựa chọn các chỉ thị theo các tiêu chí SMART, KPI và khung WSI do một số tổ chức quốc tế và nhà khoa học trên thế giới đề xuất, đồng thời xét đến đặc thù về tài nguyên nước, khai thác sử dụng và số liệu có thể thu thập được ở Việt Nam để bước đầu đưa ra các chỉ tiêu và khung đánh giá an ninh nguồn nước cho toàn quốc, lưu vực sông và tỉnh/thành phố. Tùy thuộc vào số liệu và đặc điểm của từng vùng, lưu vực sông mà có thể điều chỉnh khung cho phù hợp. Khung an ninh nguồn nước đưa ra trên đây là cơ sở quan trọng để đánh giá an ninh nguồn nước của Việt Nam sẽ được trình bày trong bài báo khác. Trong khuôn khổ một bài báo, không thể trình bày chi tiết hết các chỉ tiêu có thể điều chỉnh cũng như cách xác định các chỉ tiêu này như thế nào dựa trên số liệu thực tế thu thập được cũng như

chuẩn hóa, phân cấp các chỉ thị. Tuy nhiên, quan điểm lựa chọn các chỉ tiêu và khung đánh giá an ninh nguồn nước còn rất khác nhau giữa các ngành, lĩnh vực, các nhà quản lý và nghiên cứu. Chắc chắn sẽ còn có nhiều đề xuất khác và cần nghiên cứu tiếp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] UNDP (2022), *What are the Sustainable Development Goals?*, <https://www.undp.org/sustainable-development-goals>, accessed 2 April 2022.
- [2] I.W. Makin, J. Lautze, H. Manthritilake, et al. (2017), "Water security for productive economies: Applying an assessment framework in Southern Africa", *Physics and Chemistry of The Earth*, **100**, pp.258-269, DOI: 10.1016/j.pce.2017.04.007.
- [3] K. Bakker, G. Dunn, E. Norman, et al. (2013), "Water security indicators: The Canadian experience", *Global Water Partnership*, **1**, pp.1-25.
- [4] I.W. Makin, W.L. Arriens, N. Prudente (2014), "Indicators for assessing national water security: Asia water development outlook 2013", *Assessing Water Security with Appropriate Indicator*, **1**, pp.1-120.
- [5] M. Marttunen, J. Mustajoki, S. Sojamo, et al. (2019), "A framework for assessing water security and the water - energy - food nexus - the case of Finland", *Sustainability and Resilience in Energy, Food and Water*, **11**(10), DOI: 10.3390/su11102900.
- [6] N.T.T. Hoang (2013), *Assessment of Water Resources of Rivers and Streams in The Vu Gia - Thu Bon River Basin*, Master's Thesis, University of Sciences, Vietnam National University, Hanoi pp.1-9 (in Vietnamese).
- [7] B.A. Willaarts, M. Ballesteros, N.H. Mora (2014), "Ten years of the water framework directive in Spain: An overview of the ecological and chemical status of surface water bodies", *Integrated Water Resources Management in The 21st Century: Revisiting The Paradigm*, CRC Press, **1**, pp.99-120.
- [8] M. Babel, V.R. Shinde (2018), "A framework for water security assessment at basin scale", *APN Science Bulletin*, **8**(1), pp.27-32.
- [9] H. Xu, M. Wu (2017), *Water Availability Indices - A Literature Review*, The Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 44pp, DOI: 10.2172/1348938.
- [10] T.T. Xuan, H.M. Tuyen (2012), *Vietnam's Water Resources and Management*, Publishing House for Science and Technology, **1**, pp.38-41.
- [11] T.T. Xuan (2008), *Hydrological Characteristics and Water Resources in Vietnam*, Agriculture Publishing House, **1**, pp.15-20.

Ảnh hưởng của hàm lượng chì (Pb) trong đất đến sinh trưởng và khả năng hấp thu Pb của cây cỏ Vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.)

Phạm Thị Mỹ Phương*, Tô Thị Mai Dung, Đoàn Văn Tú, Nguyễn Ngọc Quý

Viện Nghiên cứu và Phát triển Vùng, Bộ Khoa học và Công nghệ, 70 Trần Hưng Đạo, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/11/2022; ngày chuyển phản biện 8/11/2022; ngày nhận phản biện 29/11/2022; ngày chấp nhận đăng 2/12/2022

Tóm tắt:

Xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong đất bằng phương pháp sinh học đang được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi hiện nay tại Việt Nam. Nghiên cứu này đề cập đến tác động của chì (Pb) đến sinh trưởng và khả năng hấp thu nguyên tố này của cây cỏ Vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.), nhằm loại bỏ Pb ra khỏi đất. Kết quả cho thấy, cây cỏ Vetiver có thể sinh trưởng được trong môi trường đất canh tác bị ô nhiễm Pb. Với hàm lượng Pb trong đất khoảng 2500 mg/kg, sau 3 tháng kể từ khi trồng khả năng tích lũy Pb trong thân lá và rễ của cây cỏ Vetiver đạt ngưỡng cao nhất (tương ứng là $42,91 \pm 1,27$ và $865,92 \pm 17,67$ mg/kg), đồng thời khả năng loại bỏ Pb ra khỏi đất của cây cỏ Vetiver cũng cao nhất ($14,23 \pm 1,23$ mg). Kết quả này cho thấy khả năng tích lũy Pb của cây cỏ Vetiver khá cao và lượng Pb được tích lũy chủ yếu tập trung ở phần rễ.

Từ khóa: chì (Pb), cỏ Vetiver, ô nhiễm kim loại nặng, tích lũy.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Cùng với ô nhiễm môi trường nước, ô nhiễm không khí, tình trạng ô nhiễm đất và thực phẩm được coi như một hệ lụy của sự phát triển kinh tế hiện tại đã và đang là vấn đề thời sự được các nhà khoa học trong và ngoài nước cũng như toàn xã hội rất quan tâm [1, 2]. Do các biện pháp vật lý và hóa học ít hiệu quả và tốn kém trong việc cải thiện vấn đề ô nhiễm, nên biện pháp sinh học, sử dụng thực vật để tách chiết, cô lập hoặc khử độc thông qua quá trình hóa - lý - sinh được xem là giải pháp phù hợp với tính khả thi cao, vừa giúp xử lý ô nhiễm hiệu quả, thân thiện với môi trường vừa có chi phí thấp [1, 2].

Trên thế giới, việc ứng dụng thực vật để xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường đã đạt được nhiều thành tựu có ý nghĩa không chỉ về mặt khoa học mà cả thực tiễn [3-5]. Thống kê cho thấy, có khoảng 400 loài cây có khả năng siêu tích lũy kim loại nặng [6]. Ở Việt Nam, việc nghiên cứu dùng thực vật trong xử lý đất và nước bị ô nhiễm cũng đã được nghiên cứu ở nhiều địa phương như Thái Nguyên, Hưng Yên, Hà Nội... [3], nhưng chủ yếu tập trung vào các vùng đất khai thác khoáng sản, nơi có mức độ ô nhiễm cao. Các vùng trồng cây ăn quả nói chung và cây cam nói riêng, nơi mà việc ô nhiễm sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sản phẩm ăn tươi qua đó tác động xấu đến sức khỏe người tiêu dùng còn ít được quan tâm.

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng hấp thu Pb của cây cỏ Vetiver để sử dụng chúng vào xử lý ô

nhiễm Pb trong đất nông nghiệp. Đây là một loài cây thuộc họ Hòa thảo *Poaceae*, có thể cao tới 3 m, bộ rễ ăn sâu nên chịu hạn rất khỏe, đồng thời có thể hút ẩm từ tầng đất sâu bên dưới và xuyên qua các lớp đất bị lèn chặt qua đó giảm bớt lượng nước thải thấm xuống sâu.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

- Đất ô nhiễm Pb được thu tại xã Yên Lâm, huyện Hàm Yên, tỉnh Tuyên Quang.

- Cây cỏ Vetiver: Khả năng sinh trưởng (sinh khối) và tích lũy của cây sau 3 tháng trồng trong đất có bổ sung Pb ở các nồng độ khác nhau.

- Hàm lượng Pb: Hàm lượng Pb mà cây cỏ Vetiver hấp thu được ở các nồng độ Pb bổ sung vào đất khác nhau.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp bố trí thí nghiệm:

- Đất dùng trong thí nghiệm là đất được lấy tại xã Yên Lâm, huyện Hàm Yên, tỉnh Tuyên Quang. Đất lấy ở tầng mặt 0-30 cm, làm tơi, loại bỏ xác thực vật, đá và các vật cứng sau đó trộn đều. Hàm lượng Pb bổ sung ở các công thức thí nghiệm là riêng rẽ.

- Bổ sung Pb: Thí nghiệm được bố trí với 4 công thức, tương ứng với lượng Pb khác nhau bổ sung vào các chậu thí nghiệm dưới dạng $Pb(NO_3)_2$.

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

Study on the effect of lead (Pb) content in soil on the growth and lead (Pb) absorption of Vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* L.)

Thi My Phuong Pham*, Thi Mai Dung To,
Van Tu Doan, Ngoc Quy Nguyen

Institute of Regional Research and Development, Ministry of Science and Technology,
70 Tran Hung Dao Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

Received 4 November 2022; revised 29 November 2022; accepted 2 December 2022

Abstract:

Treatment of heavy metal pollution in soil by a biological method is currently being studied and widely applied in Vietnam. This study concentrated on the impact of lead (Pb) on the growth of Vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* L.), and its capacity for lead absorption with the aim of removing them from the soil areas used for orange cultivation. Results conducted from the study showed that Vetiver grass could be grown in Pb-contaminated soil. With Pb content in soil of about 2500 mg/kg, Vetiver grass of 3 months old (from planting time) was recorded to accumulate the highest quantity of lead in its leaves and roots (42.91 ± 1.27 and 865.92 ± 17.67 mg/kg, respectively), resulting in the best ability in term of Pb contaminated removal from the soil (14.23 ± 1.23 mg). As a result, the relatively high lead accumulation of Vetiver grass mainly root system, was also reported.

Keywords: cumulative, heavy metal pollution, lead (Pb), Vetiver grass.

Classification number: 2.7

Công thức đối chứng (ĐC): Đất được lấy ở xã Yên Lâm, huyện Hàm Yên, tỉnh Tuyên Quang không bổ sung Pb.

Công thức 1 (CT1), 2 (CT2), 3 (CT3) và 4 (CT4) với các hàm lượng Pb được bổ sung tương ứng ở các mức là 1000, 2000, 2500 và 3000 mg Pb²⁺/kg đất. Cách pha như sau:

+ Hòa tan 159,92 g Pb(NO₃)₂ bằng nước cất và định mức đến 1000 ml thu được dung dịch mẹ có nồng độ Pb²⁺ là 100.000 mg/l.

+ Tiến hành phối trộn với đất thí nghiệm bằng cách lấy các thể tích dung dịch mẹ khác nhau là 25, 75, 100 và 150 ml, tương ứng với các công thức CT1, CT2, CT3 và CT4. Sau đó, các thể tích dung dịch mẹ trên được định mức bằng nước cất tới vạch 250 ml để đảm bảo sự đồng đều về độ ẩm của đất trong các trường hợp tương ứng mỗi công thức.

Đất sau khi được trộn kim loại sẽ được ủ 1 tuần trước khi đặt thí nghiệm. Mỗi công thức được lặp lại 3 lần/đợt, mỗi đợt trồng 3 tháng, có 3 đợt trồng. Mỗi chậu thí nghiệm chứa 5 kg đất khô không khí, mỗi chậu trồng 3 tếp cỏ.

- Cây được trồng trong chậu thí nghiệm là cây cỏ Vetiver đang trong thời kỳ sinh trưởng mạnh (3-4 tháng tuổi), cắt ngắn để lại phần thân dài 20 cm và phần rễ 5 cm. Giâm cỏ vào trong cát ẩm trong vòng 2 tuần trước khi đem trồng để cỏ ra rễ mới. Trồng 3 tếp cỏ vào mỗi chậu. Hàng ngày tưới nước đủ ẩm, xới đất và nhổ cỏ dại để tạo điều kiện cho cỏ Vetiver sinh trưởng, phát triển bình thường.

Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm:

- pH_{KCl}: Xác định theo TCVN 5979:2007, được đo bằng máy pH meter MH 51 của Hãng Martini (Rumani).

- Độ ẩm tổng số (N): Xác định theo TCVN 6498:1999.

- Lân tổng số (P₂O₅): Xác định theo TCVN 8940:2011.

- Xác định hàm lượng K tổng số: Phá mẫu bằng hỗn hợp dung dịch H₂SO₄ đặc và HClO₄, sau đó định lượng bằng phương pháp quang phổ Plasma ghép nối khối phổ ICP-MS.

- Dung tích trao đổi cation (mgdl/100 g đất) CEC: Xác định theo TCVN 8568:2010.

- Chất hữu cơ (OM): Xác định theo TCVN 6644:2000.

- Pb tổng số trong đất: Mẫu đất được xử lý heo hướng dẫn của EPA 3050B (1996) bằng phương pháp vô cơ hóa mẫu với HNO₃, sử dụng thiết bị phá mẫu vi sóng Mark 6 tại nhiệt độ 180°C, thời gian 45 phút. Tiến hành đo hàm lượng Pb trong dịch mẫu bằng kỹ thuật quang phổ hấp thụ nguyên tử lò Graphit (GF-AAS), sử dụng thiết bị AAS 280Z của Hãng Agilent.

- Xác định hàm lượng Pb trong cây: Mẫu cây được lấy đem về phòng thí nghiệm rửa sạch, phân ra 2 phần là thân lá và gốc, rễ. Sấy khô các mẫu trong tủ sấy ở nhiệt độ 60°C trong 2 ngày, sau đó nghiền nhỏ, qua rây 0,25 mm và trộn đều.

- Mẫu cây được xử lý heo hướng dẫn của EPA 3050B (1996) bằng phương pháp vô cơ hóa mẫu với HNO₃, sử dụng thiết bị phá mẫu vi sóng Mark 6 tại nhiệt độ 180°C trong thời gian 30 phút. Tiến hành đo hàm lượng Pb trong dịch mẫu bằng kỹ thuật GF-AAS, sử dụng thiết bị AAS 280Z của Hãng Agilent.

Các thí nghiệm đều được tiến hành với mẫu trắng và mẫu lặp để đánh giá sự nhiễm bẩn do hóa chất và môi trường xung quanh cũng như độ lặp lại của phương pháp. Kiểm tra hiệu suất thu hồi của quá trình phá mẫu bằng mẫu thêm chuẩn.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Số liệu được tổng hợp, phân tích và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel.

2.4. Các chỉ tiêu theo dõi

Các chỉ tiêu về khả năng sinh trưởng của cây thí nghiệm: số nhánh trên khóm, chiều cao cây, chiều dài rễ, sinh khối của cây, khả năng hấp thu Pb trong các bộ phận của cây.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Pb trong đất đến sinh khối và khả năng tích lũy Pb của cây cỏ Vetiver

Bảng 1. Một số đặc điểm lý hóa tính của đất trước khi tác động.

pH (KCl)	OM (%)	CEC (mgdl/100 g đất)	N (mg/g)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	TPCG đất	Pb _{ts} (mg/kg)
4,28	2,62	10,62	1,36	0,15	1,07	Thịt nhẹ	72,83

TPCG: thành phần cơ giới.

Kết quả bảng 1 cho thấy, thành phần cấp hạt của mẫu đất thuộc nhóm đất có thành phần cơ giới thịt nhẹ. Đất có thành phần cơ giới như vậy là thích hợp cho cây trồng sinh trưởng và phát triển. pH=4,28 chứng tỏ đất nghiên cứu là đất chua, do vậy cần phải cải tạo độ chua của đất để cho cây phát triển tốt, ít bị sâu bệnh. Chất hữu cơ được xem là thành phần quan trọng nhất, đặc biệt có ý nghĩa đối với độ phì nhiêu của đất và là nơi dự trữ dinh dưỡng trong đất. Hàm lượng hữu cơ trong đất là 2,62% chỉ ở mức trung bình.

Giá trị dung tích hấp thu CEC của mẫu đất đạt 10,62 mgdl/100 g đất, được đánh giá là trung bình theo thang đánh giá. Trên các loại đất chua, giá trị CEC trong đất thường tăng cùng với sự gia tăng pH đất và hàm lượng chất hữu cơ trong đất. Chính vì vậy, việc cải tạo độ chua và bổ sung chất hữu cơ được xem như là nhân tố góp phần làm gia tăng CEC.

Nitơ là nguyên tố quyết định sinh trưởng và năng suất cây trồng, là chỉ tiêu hàng đầu đánh giá độ phì nhiêu đất. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng đạm tổng số chỉ ở mức trung bình. Hàm lượng kali tổng số trong đất đạt 1,07 chỉ ở mức trung bình. Phospho là nguyên tố rất cần thiết đối với cây trồng, có ý nghĩa về mặt dinh dưỡng cũng như khắc phục một số yếu tố độc hại của đất. Hàm lượng phospho tổng số trong mẫu ở mức cao (>0,1% P₂O₅). Hàm lượng Pb dạng tổng số là 72,83 mg/kg cao hơn gấp 1,04 lần so quy chuẩn cho phép hàm lượng Pb đối với đất nông nghiệp. Chính vì vậy, cần có các biện pháp xử lý, cải tạo để làm giảm hàm lượng Pb trong đất xuống để đất không bị ô nhiễm kim loại nặng thêm.

Bảng 2. Ảnh hưởng của hàm lượng Pb trong đất đến sinh trưởng của cây cỏ Vetiver.

Công thức	Số nhánh/khóm	Chiều cao cây (cm)	Chiều dài rễ (cm)
ĐC	5,67±0,71 ^b	116,50±5,40 ^c	70,50±3,31 ^{cd}
CT1	5,67±0,87 ^b	119,23±5,65 ^c	71,76±4,07 ^d
CT2	6,33±0,71 ^c	110,82±5,37 ^{bc}	67,38±3,21 ^{bc}
CT3	6,89±0,78 ^d	108,70±5,30 ^b	65,73±3,48 ^b
CT4	4,44±0,53 ^a	98,84±4,74 ^a	62,26±2,76 ^a
p	<0,05	<0,05	<0,05

Trong cùng một cột, các giá trị có chữ cái đi kèm khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa ở mức xác suất 95% theo phân tích Duncan.

Quá trình sinh trưởng của cây cỏ Vetiver (thể hiện ở bảng 2) được ghi nhận ở tất cả các công thức thí nghiệm nhưng với mức độ khác nhau liên quan đến hàm lượng Pb bổ sung. Cụ thể: ở công thức ĐC số nhánh ban đầu là 5,67, khi bổ sung thêm Pb vào đất với hàm lượng 1000-2500 mg/kg, số nhánh tăng lên, đạt 6,89 nhánh/khóm. Khi hàm lượng Pb bổ sung 3000 mg/kg, số nhánh giảm xuống còn 4,44 nhánh/khóm. Về chiều cao cây, với hàm lượng bổ sung Pb ở 1000 mg/kg, chiều cao đạt 119,23 cm, tăng 2,34% so với ĐC. Tiếp tục tăng hàm lượng Pb lên 2000-3000 mg/kg, chiều cao cây giảm xuống 4,88-15,16% so với ĐC. Đối với chỉ tiêu chiều dài rễ, CT1 (1000 mg/kg) tăng thêm 1,26 cm so với ĐC, còn khi tăng nồng độ Pb cao hơn, chiều dài rễ của cây giảm xuống 4,43-11,69% so với ĐC. Điều này chứng tỏ Pb có tác động đến sinh trưởng của cây cỏ Vetiver, nhưng với hàm lượng Pb không quá cao (khoảng 1000 mg/kg - CT1) sự ảnh hưởng là không đáng kể.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Pb trong đất đến khả năng tích lũy Pb của cây cỏ Vetiver

Khả năng xử lý Pb trong đất ô nhiễm của cỏ Vetiver được đánh giá thông qua đo lường lượng Pb tích lũy trong phần thân lá và rễ cây thu được, kết quả được thể hiện ở bảng 3.

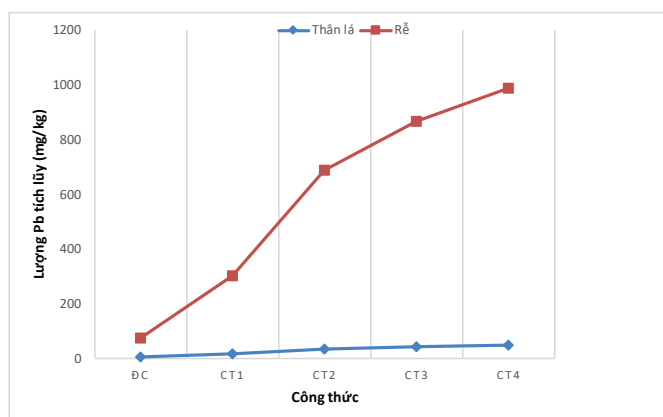
Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng Pb trong đất đến sinh khối trong phần thân lá, rễ và khả năng tích lũy Pb của cây cỏ Vetiver.

Công thức	Sinh khối (g)			Tích lũy Pb (mg/kg)		Lượng Pb tích lũy trong cây (mg/chậu)
	Thân lá	Rễ	Tổng	Thân lá	Rễ	
ĐC	29,85±3,15 ^c	19,72±1,71 ^d	49,57±3,63 ^c	6,15±0,17	75,55±3,71	1,67±0,10
CT1	29,96±2,78 ^c	19,82±2,47 ^d	49,78±2,74 ^c	15,57±0,68	301,82±10,57	6,44±0,72
CT2	26,12±1,92 ^b	15,56±1,21 ^b	41,68±2,66 ^b	34,35±0,85	688,82±24,95	11,62±1,03
CT3	25,75±2,49 ^b	15,15±1,31 ^b	40,91±2,74 ^b	42,91±1,27	865,92±17,67	14,23±1,23
CT4	20,85±1,91 ^a	11,86±1,20 ^a	32,70±2,25 ^a	48,73±1,33	985,71±41,85	11,51±1,05
p	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05

Trong cùng một cột, các giá trị có chữ cái đi kèm khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa ở mức xác suất 95% theo phân tích Duncan.

Nhìn tổng quát, sinh khối của phần thân, lá và phần rễ có xu hướng tỷ lệ nghịch với hàm lượng Pb bổ sung vào đất, trong đó CT4 có giá trị nhỏ nhất và sai khác có ý nghĩa thống kê so với các công thức còn lại; CT2 và CT3 gần tương đương nhau và thấp hơn có ý nghĩa so với 2 công thức có giá trị gần như nhau là ĐC và CT1. Tuy nhiên, do hàm lượng Pb trong đất khác nhau nên khả năng tích lũy Pb trong phần thân lá và rễ tương ứng của các công thức khác nhau cũng khác nhau.

Ở tất cả các công thức thí nghiệm, hàm lượng Pb tích lũy trong rễ của cây cỏ Vetiver cao hơn rất nhiều so với phần thân lá, trong đó CT3 (bổ sung vào đất 2500 mg/kg Pb) có hàm lượng Pb được tích lũy trong cây có giá trị cao nhất ($14,23 \pm 1,23$ mg với $42,91 \pm 1,27$ mg/kg phần thân lá và $865,92 \pm 17,67$ mg/kg ở phần rễ). Khi hàm lượng Pb được bổ sung tăng lên 3000 mg/kg (CT4), khả năng tích lũy Pb trong thân lá và rễ tính trên một đơn vị khối lượng (kg) cũng tăng lên tương ứng là $48,73 \pm 1,33$ và $985,71 \pm 41,85$ mg/kg (bảng 3 và biểu đồ 1). Tuy nhiên, do cây phát triển chậm hơn, sinh khối giảm nên lượng Pb được tích lũy trong cây giảm xuống còn $11,51 \pm 1,05$ mg (biểu đồ 1).



Biểu đồ 1. Ảnh hưởng của hàm lượng Pb trong đất đến lượng tích lũy Pb trong thân lá và rễ cây cỏ Vetiver.

4. Kết luận

1. Cây cỏ Vetiver có khả năng sinh trưởng trong môi trường đất canh tác bị ô nhiễm Pb nhưng bị ảnh hưởng bởi hàm lượng Pb bổ sung vào đất trồng, nếu bổ sung vào đất 3000 mg Pb²⁺/kg đất, sinh khối cây giảm 34,03% so với đối chứng.

2. Hiệu quả loại bỏ Pb trong đất thông qua khả năng hấp thụ vào cây của cây cỏ Vetiver là khá tốt, trong đó khả năng tích lũy Pb ở rễ cao hơn phần thân lá. Khả năng loại bỏ Pb lớn nhất ở công thức bổ sung 2500 mg Pb²⁺/kg đất (CT3), đạt $14,23 \pm 1,23$ mg Pb, có thể sử dụng vào thực tiễn sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.T.D. Hien, N.T.T. Mi (2021), "Comparison of sunflower mv-005 and vetiver grass in soil decontamination and evaluation of the effective micro-organisms amendment in phytoremediation", *Journal of Science, Technology and Food*, **21(2)**, pp.53-61 (in Vietnamese).
- [2] P.T.M. Phuong (2014), *Report on The Topic at The Ministry of Science and Technology Level "Research on Application of Biological Measures to Treat Heavy Metal Pollution (Cd, Pb, As) in Soil for Specialized Vegetable Growing Areas"*, Institute for Regional Research and Development (in Vietnamese).
- [3] N. Girija, M.M. Nair, S. Lakshmi, et al. (2016), "Phytoremediation potential of *Vetiver zizanioides*: A green technology to remove pollutants from Pampa river by hydroponic technique", *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, **4(4)**, pp.464-468.
- [4] S. Sharma, S. Tiwari, A. Hasan, et al. (2018), "Recent advances in conventional and contemporary methods for remediation of heavy metal-contaminated soils", *Biotech.*, **8(4)**, pp.216-233, DOI: 10.1007/s13205-018-1237-8.
- [5] O.B. Ojuederie, O.O. Babalola (2017), "Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments: A review", *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **14(12)**, pp.1504-1529, DOI: 10.3390/ijerph14121504.
- [6] M.M. Hasan, M.N. Uddin, I. Ara-Sharmeen, et al. (2019), "Assisting phytoremediation of heavy metals using chemical amendments", *Plants*, **8(9)**, pp.295-310, DOI: 10.3390/plants8090295.

Nghiên cứu ứng dụng và ước tính chi phí xây dựng hệ thống phao quan trắc biển xa bờ

Nguyễn Đình Hiền*

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP Hồ Chí Minh, 236B Lê Văn Sỹ, phường 1, quận Tân Bình, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/8/2022; ngày chuyển phản biện: 3/8/2022; ngày nhận phản biện 26/8/2022; ngày chấp nhận đăng 31/8/2022

Tóm tắt:

Giám sát, quan trắc các vùng biển xa bờ của Tổ quốc là ý chí, nguyện vọng và là nhu cầu cấp thiết của Nhà nước cũng như mọi người dân Việt Nam, đó cũng là yêu cầu chung mà nhiều quốc gia đã triển khai. Dựa vào những nghiên cứu đã có tại Việt Nam, những ứng dụng tương tự trên thế giới và các linh kiện kỹ thuật sẵn có trên thị trường, tác giả tập hợp và nghiên cứu thảo luận, xem xét đến chi tiết từng thành phần nhỏ của ứng dụng, từ đó tổng hợp đề xuất một ứng dụng hoàn chỉnh có tính khả thi về mặt kỹ thuật để có thể triển khai một mạng lưới các trạm quan trắc hải văn và môi trường ở các vùng biển xa bờ của Việt Nam. Đồng thời, hướng đến một hệ thống trạm quan trắc di động, thu thập nhiều loại dữ liệu tầm xa; đồng bộ với công cuộc chuyển đổi số trong cuộc Cách mạng công nghiệp 4.0. Ngoài ra, với những lý luận nghiên cứu về chi phí, cùng những quy định pháp lý hiện hành, tác giả đã tập hợp các chi phí cấu thành một cách phù hợp, đưa ra các kết luận mang tính gợi ý, giúp các tổ chức liên quan có thêm một góc nhìn và có thể tham khảo để đề xuất triển khai trong điều kiện ngân sách của Việt Nam.

Từ khóa: chi phí ứng dụng phao quan trắc vùng biển xa bờ, truyền dữ liệu quan trắc biển qua dịch vụ vệ tinh, ứng dụng phao quan trắc biển xa bờ.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Theo nghiên cứu của L.K. Bien và cs (2018) [1], hệ thống phao thủy âm được sử dụng trong hệ thống quan sát, cảnh giới bờ biển, phòng thủ bảo vệ lãnh hải, trinh sát phát hiện, theo dõi, giám sát mục tiêu dưới nước góp phần nâng cao khả năng sẵn sàng chiến đấu bảo vệ chủ quyền và các nguồn lợi từ biển [1]. Phao thủy âm hoạt động trên nguyên lý sonar thụ động dùng để thu các tín hiệu dưới nước. Đồng thời nghiên cứu này cũng cho biết, trên thế giới việc ứng dụng hệ thống phao thủy âm được phục vụ cho nhiều mục đích: cảnh giới bờ biển, hệ thống chuyển tiếp thông tin, tự động hóa khảo sát, giao tiếp và định vị dưới đáy biển, bảo vệ công trình biển. Từ đó có thể thấy, một hình thức tương tự như phao thủy âm nêu trên - phao quan trắc môi trường và hải văn tự động, cũng hoàn toàn có thể được thiết lập để thu thập được các thông tin dân sự như biên độ sóng biển, chiều hướng sóng biển, tình trạng thời tiết mặt biển... phục vụ cho hoạt động khai thác hải sản; theo dõi tình hình tàu bè qua lại theo thời gian thực; đo lường mức độ ô nhiễm tức thời một số chất độc hại, cảnh báo tràn dầu..., từ đó có thể giám sát và cảnh báo về điều kiện khí hậu, thủy văn và môi trường ở các khu vực biển xa bờ. Hiện tại ở nước ta, tác giả chưa tìm thấy dữ liệu cho thấy đã có số lượng trạm quan sát biển xa bờ đáng kể, được biết, việc quan trắc biển hiện có 17 trạm quan trắc hải văn và 5 trạm quan trắc môi trường (chủ yếu là quan trắc gần bờ); các cơ quan chức năng đang có chủ trương tích hợp nhiều thành phần quan trắc vào một trạm [2, 3]. Chính phủ cũng đã có quy định về giám sát tàu cá trong Nghị định 26/2019/NĐ-CP và từng bước triển khai. Trong khi việc quan trắc môi trường và thủy văn biển là một nhu cầu cần thiết, được thể hiện rõ trong Nghị

quyết số 36-NQ/TW năm 2018 của Ban chấp hành Trung ương Đảng về chiến lược phát triển bền vững kinh tế biển Việt Nam đến năm 2030, tầm nhìn đến năm 2045, cụ thể tại mục 3 phần IV của Nghị quyết có nêu rõ cần ưu tiên đầu tư và ứng dụng công nghệ thông tin, công nghệ vũ trụ trong giám sát biển, cũng như thiết bị tự vận hành ngầm dưới biển [4]. Trong giới hạn thông tin của cá nhân, tác giả chưa tìm được một nghiên cứu tương tự, đi kèm với những khảo sát về chi phí để xem xét tính khả thi về mặt ngân sách tại Việt Nam, cung cấp một góc nhìn để các cơ quan thực thi có thể cân nhắc triển khai sớm chương trình này theo đúng chủ trương của Nhà nước. Việc này không chỉ mang lợi ích kinh tế, xã hội quan trọng mà còn mang ý nghĩa góp phần bảo vệ vùng biển của tổ quốc. Bộ Khoa học và Công nghệ cũng mới phê duyệt Chương trình khoa học và công nghệ cấp quốc gia về nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ tiên tiến phục vụ ngành công nghiệp môi trường, trong đó mục tiêu của Chương trình có đề cập đến việc ứng dụng công nghệ tiên tiến quan trắc môi trường, phát triển và làm chủ các thiết bị [5]; đã khẳng định hơn tính cấp thiết đối với những nghiên cứu ứng dụng.

Trong phạm vi của nghiên cứu này, tác giả tập trung nghiên cứu ứng dụng và chỉ ra tính khả thi của một hệ thống phao quan trắc biển xa bờ phù hợp với điều kiện kinh tế và kỹ thuật của Việt Nam, là một điểm mới cần nghiên cứu ứng dụng; đồng thời nhấn mạnh nhu cầu cấp thiết của việc triển khai một hệ thống quan trắc, giám sát và cảnh báo. Theo đó, ngoài việc nêu tổng quát lại các thành phần của một hệ thống giám sát biển, tác giả đặt mục tiêu nghiên cứu để tìm ra tính khả thi với các đối tượng cụ thể là: (1) Thành phần và tính khả thi về mặt kỹ thuật cho việc ứng dụng

*Email: dinh.hien.happy@gmail.com

Research on application and cost estimate for building a buoys system for monitoring offshore sea environment

Dinh Hien Nguyen*

Ho Chi Minh City University of Natural Resources and Environment,
236B Le Van Sy Street, Ward 1, Tan Binh District, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 1 August 2022; revised 26 August 2022; accepted 31 August 2022

Abstract:

Monitoring our national offshore sea is a Vietnamese willing, aspiration, and essential demand for the State and its people; it is also a demand for people in the world that some countries have deployed it ready. Based on existing studies in Vietnam, similar applications in other countries, and available technical devices/parts on the market, the author seeks, gathers, researches, and investigates each small part of the application; thereby combining and proposing a complete application that is feasible in applied technology to deploy a system of buoys for monitoring hydrology and environment in an offshore sea of Vietnam; toward a system of mobile monitoring stations, collecting various kinds of data out there; synchronised with the digital transformation in the fourth industrial revolution. Simultaneously, with research theories on costs and current legal regulations, the author collects all relevant costs for each small part of the application and concludes with a conclusion as a suggestion. Then, relevant organisations can have an alternative view and propose a deployment in a condition of Vietnam's budget.

Keywords: applying buoys for monitoring offshore sea, cost for application of buoys system for monitoring offshore sea, sea environment monitored data transfer via satellite.

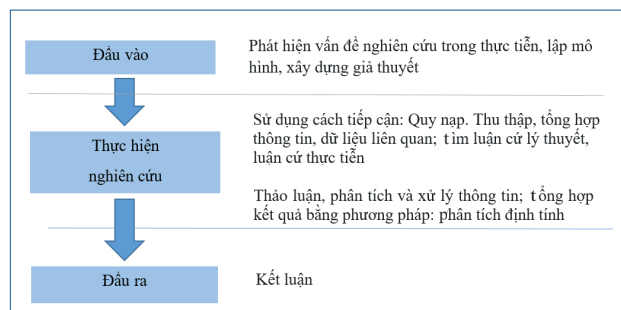
Classification number: 2.7

phao quan trắc môi trường biển xa bờ ở Việt Nam, trong đó việc truyền dữ liệu quan trắc biển xa bờ là một yếu tố quan trọng, mà tác giả sẽ nghiên cứu sử dụng kênh vệ tinh để truyền dữ liệu là một điểm khác biệt để đạt mục tiêu quan trắc xa bờ; (2) Khảo sát, thu thập và phân tích chi phí tương đối để xây dựng một hệ thống phao quan trắc cơ bản; chi phí đơn vị cho một chiếc phao quan trắc biển xa bờ và các chi phí dịch vụ kèm theo, với kỳ vọng nghiên cứu sẽ cho thấy mức chi phí đầu tư ở mức thấp, phù hợp với điều kiện ngân sách của Việt Nam; giúp thúc đẩy việc triển khai một hệ thống quan trắc xa bờ có quy mô tương đối lớn về mặt số lượng, trong tương lai gần.

2. Phương pháp nghiên cứu và dữ liệu thu thập

Tác giả sử dụng phương pháp nghiên cứu định tính để thực hiện nghiên cứu này; dựa trên nền tảng các lý thuyết, các nghiên cứu có liên quan trước đây, dựa theo nhu cầu của xã hội được thể hiện thông qua các chủ trương của Nhà nước, dựa trên các văn

bản pháp quy hiện hành, giá cả thị trường và sử dụng các thông tin thứ cấp thông qua các trang tin điện tử của các tổ chức có uy tín (hình 1).



Hình 1. Mô hình nghiên cứu.

Qua mô hình nghiên cứu, tác giả thu thập các nguồn thông tin thứ cấp, phân tích, lựa chọn và tổng hợp các thông tin liên quan để làm nền tảng phục vụ cho việc chứng minh giả thuyết của tác giả. Cụ thể là tính khả thi về công nghệ và kèm theo đó là mức chi phí, với hy vọng sẽ có mức chi phí phù hợp với điều kiện của Việt Nam. Ưu điểm của mô hình nghiên cứu là phần đầu vào nghiên cứu được dựa trên cơ sở pháp lý như đã đề cập, nên vấn đề nghiên cứu là cấp thiết và khá chắc chắn. Nhược điểm cố hữu của phương pháp nghiên cứu định tính là dựa trên dữ liệu thứ cấp, đặc biệt đối với nghiên cứu này, các thông tin về chi phí có thể biến động theo giá cả thị trường.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xây dựng ứng dụng phao quan trắc biển xa bờ

Theo nghiên cứu của L.K. Bien và cs (2018) [1], mô hình hệ thống phao thủy âm bao gồm 3 phần: i) Phần phao thủy âm được thiết lập để thu tín hiệu thủy âm từ môi trường; ii) Phần truyền tin bằng thiết bị phát sóng vô tuyến FM; iii) Trạm thu nhận tín hiệu từ sóng FM, giải điều chế ra dữ liệu âm tần và đưa lên máy vi tính để xử lý. Nghiên cứu trên cũng không nằm ngoài cơ sở lý thuyết về truyền tin. Theo D.V. Chuyet (2004) [6], việc truyền tin, dữ liệu bao gồm 3 thành phần chính là nguồn tin, kênh truyền tin và nhận tin.

Trong hệ thống phao quan trắc môi trường - đối tượng của nghiên cứu này cũng bao gồm 3 thành phần chính nêu trên, trong đó: nguồn tin chính là các phao có thiết bị đi kèm những đầu cảm biến thu thập thông tin môi trường theo nhu cầu thực tiễn; các thiết bị đầu cuối dùng để thu thập thông tin quan trắc cũng đã được sử dụng tương đối phổ biến trên thực tế [7]. Kênh truyền tin là thiết bị dùng để gửi dữ liệu thông qua dịch vụ vệ tinh; dữ liệu được mã hóa và chuyển đi thông qua nhà cung cấp dịch vụ vệ tinh, vào môi trường internet và định tuyến về máy chủ - nhận tin. Máy chủ được lập trình giải mã và biểu thị thông tin quan trắc theo yêu cầu trên nền tảng trang tin điện tử cho người dùng theo quy định. Việc sử dụng phao quan trắc thủy văn xa bờ cũng đã phổ biến trên thế giới, ví dụ như Trung tâm Phao dữ liệu quốc gia của Mỹ mà một phần dữ liệu quan trắc của họ được đăng công khai trên trang tin điện tử [8].

Qua nghiên cứu thực tế cho thấy, hiện chưa có hình thức truyền dữ liệu mang tính thương mại phổ biến nào trên thị trường ngoài đường truyền vệ tinh; để khẳng định sự lựa chọn của tác giả về việc ứng dụng kênh truyền tin là hệ thống truyền dữ liệu bằng dịch vụ vệ tinh. Bởi đó là kênh truyền dữ liệu trao đổi hai chiều, phạm vi hoạt động rộng, và mức ổn định đã được nhà cung cấp khẳng định trên thị trường, điều này nhằm đảm bảo thu thập dữ liệu quan trắc ở những vùng biển xa bờ một cách kịp thời và ổn định.

Với những lý thuyết và nghiên cứu trước đây như đã trình bày ở trên, kết hợp hỗ trợ tư vấn kỹ thuật từ những nguồn tư vấn khác, tác giả tổng kết các thành phần của hệ thống phao quan trắc như bảng 1. Tác giả sẽ làm rõ hơn một số bộ phận chính yếu. Như đã đề cập, các thiết bị điều khiển có gắn các cảm biến thu nhận dữ liệu nói chung và dữ liệu môi trường nói riêng đã phổ biến; để thực hiện, có thể mua các module có sẵn trên thị trường hoặc chủ động hơn là tự thiết kế board mạch điều khiển theo yêu cầu; lập trình điều khiển cho bộ phận này là việc tiên quyết phải làm. Một thành tố kỹ thuật quan trọng nhất khi phao quan trắc hoạt động ngoài khơi xa bờ là truyền dữ liệu quan trắc về được trung tâm điều hành. Vì không có mạng di động 3G/4G nên thông thường có 2 cách là dùng sóng vô tuyến FM hoặc dùng đường truyền vệ tinh để truyền dữ liệu. Tác giả chọn phương án kỹ thuật là đường truyền vệ tinh (phần chi phí sẽ nghiên cứu bên dưới) bởi những lợi thế không thể phủ nhận như đã được trình bày ở trên. Tuy vậy, nhược điểm trước mắt của việc dùng đường truyền vệ tinh là tốn kém và chưa hoàn toàn chủ động làm chủ công nghệ. Tiếp theo, một yếu tố quan trọng khác là mức tiêu thụ năng lượng điện phải ở mức không cao. Máy mẫn là tổng công suất tiêu thụ điện của thiết bị đầu cuối dự kiến khoảng 15 W/h, thiết bị truyền dữ liệu vệ tinh là khoảng 5 W/h (trong điều kiện gửi dữ liệu trên 5 phút một lần), nên tổng công suất ước tính khoảng 20 W/h. Phao quan trắc dùng tấm pin mặt trời công suất 100 W (peak), tính hiệu suất trung bình 0,7 để đạt công suất thực 70 W/h, cao gấp trên 3 lần so với công suất tiêu thụ điện của phao quan trắc (20 W/h), là phù hợp. Phao quan trắc dùng ắc quy khô 80 ah, ước dùng qua 1 đêm cho các thiết bị của phao quan trắc. Một phao xốp có khung và vỏ composite phù hợp với môi trường biển có kích thước 150x80 cm (đường kính 150 cm, cao 80 cm), đủ diện tích gắn tấm pin mặt trời, có màu sắc tương đồng màu nước biển để nguy trang hạn chế mất cắp. Các loại phao nhập khẩu nguyên chiếc có giá thành cao. Phao quan trắc được neo với một quả bê tông có mỏ neo với trọng lượng 90 kg thả đáy biển, bằng cáp (phi 10 mm) chịu lực và chống gỉ. Theo dữ liệu thu thập được, khu vực Biển Đông và vịnh Thái Lan có độ sâu đáy trung bình khoảng 50-110 m, nên dùng cáp niu có độ dài khoảng 50-110 m tùy chỗ, sao cho cáp có độ chùng dự phòng khi thủy triều và/hoặc sóng biển dâng lên cao [9]. Trong tương lai, với ưu điểm đường truyền vệ tinh, cơ quan chủ quản có thể nghiên cứu thay thế cáp niu cố định này bằng việc lắp mô tơ điện và chân vịt cho phao quan trắc chạy tự hành - không người lái, với tốc độ chậm trong phạm vi hẹp. Trong bảng 1 là các thành phần cấu thành chi phí, có một số thành phần là các cảm biến để thu thập thông tin môi trường, có thể được thay đổi bổ sung những cảm biến này theo nhu cầu trong thực tiễn. Đầu thu thủy âm thụ động có tiềm

năng mở rộng nghiên cứu để đạt những công dụng lớn hơn, trong đó nghiên cứu tín hiệu thủy âm cần nhiều thời gian, tích lũy kinh nghiệm nên đây là tiền đề cho một mảng kỹ thuật mới ở Việt Nam. Theo những nghiên cứu trước đây, người ta có thể nghiên cứu sâu về tín hiệu thủy âm để xác định một số loại cá lớn có phát ra âm thanh (cá heo, cá voi...), phát hiện chấn động địa chất đáy biển, phát hiện, định vị và phân biệt một số loại tàu mặt nước cũng như tàu ngầm, điều này sẽ góp phần giám sát trong chiến lược biển của Việt Nam [5]. Trong đó, phát hiện ngư trường kịp thời để ngư dân có thể khai thác hải sản một cách hiệu quả, tiết kiệm thời gian, công sức và nhiên liệu là một nội dung đáng để nghiên cứu sâu hơn. Nhưng để làm điều đó, cần triển khai hệ thống phao quan trắc là nền tảng cơ bản, tạo điều kiện cho các bước tiếp theo. Đồng thời, ứng dụng này cũng có thể dùng cho các trạm quan trắc vùng hẻo lánh, khó thường xuyên tiếp cận trên đất liền. Như vậy, chúng ta có thể thấy sử dụng phao quan trắc biển xa bờ, sử dụng dịch vụ truyền dữ liệu qua dịch vụ vệ tinh là khả thi về mặt kỹ thuật và phù hợp về mặt nhu cầu trong thực tiễn.

Bảng 1. Bảng tổng hợp thành phần kỹ thuật và chi phí ước tính.

TT	Thành phần	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá (triệu đồng)	Thành tiền (triệu đồng)	Hạng mục kỹ thuật
I	Chi phí cố định đầu tư hệ thống kỹ thuật tại trung tâm điều hành				950	
1	Lập trình PLC cho thiết bị điều khiển trên phao quan trắc để lấy dữ liệu của các cảm biến, tiêu chuẩn an ninh phù hợp		1	90	90	Nguồn tin
2	Thiết kế hệ thống nhận, phân tích dữ liệu cảm biến và biểu thị dữ liệu trên nền tảng web, có phân quyền tài khoản truy cập cho cấp bậc và mục đích sử dụng khác nhau; tiêu chuẩn an ninh mạng phù hợp		1	850	850	Nhận tin
3	Kết nối truyền nhận dữ liệu qua công ty cung cấp dịch vụ vệ tinh		1	10	10	Nhận tin
II	Chi phí biến động đi kèm thiết bị (dự trù hàng năm)				106	
1	Tiền thuê máy chủ và các dịch vụ liên quan cho hệ thống web (1 bộ)	Tháng	12	8	96	Nhận tin
2	Thuê báo dịch vụ truyền dữ liệu qua vệ tinh (mở rộng theo nhu cầu)	Bộ	1	10	10	Kênh truyền tin
III	Chi phí đầu tư (1 lần) của 1 thiết bị phao quan trắc tăng thêm	Bộ		197	197	
1	Thiết bị vệ tinh thu phát 2 chiều, tốc độ truyền phát: 10.000 byte/s. Công suất 570 mA (khi phát). Kích thước 12,5x8,5x6,0 cm. Đã gồm định vị GPS	Chiếc	1	17	17	Kênh truyền tin
2	Bộ mạch điều khiển, dây và phụ kiện kết nối các thiết bị trong phao quan trắc	Bộ	1	14	14	
3	Tấm pin mặt trời 100 W(p) và bộ điều khiển sạc ắc quy	Bộ	1	3	3	
4	Ắc quy khô 80 Ah	Chiếc	1	2	2	
5	Neo bằng quả bê tông 90 kg, nổi khoảng 110 m cáp niu chịu lực, chống gỉ (phi 10)	Bộ	1	9	9	
6	Phao xốp có khung bao composite kết nối cáp neo với cơ cấu chống lật, phủ kín epoxy, có khung giữ thiết bị truyền vệ tinh. Kích thước 150x80 cm	Bộ	1	26	26	Nguồn tin
7	Cảm biến đo mực thủy triều, biên độ sóng biển trong một khoảng thời gian nhất định	Chiếc	1	80	80	
8	Các cảm biến nhiệt độ nước biển, độ pH và độ đục nước biển. Đo nhiệt độ không khí mặt biển, hướng gió, tốc độ gió	Chiếc	1	46	46	

3.2. Ước tính chi phí xây dựng và vận hành phao quan trắc xa bờ

Theo Cẩm nang đầu tư - kinh tế và quản lý chi phí đầu tư xây dựng, một số cách phân loại chi phí phổ biến trong hệ thống nguyên lý kế toán đang được áp dụng tại Việt Nam, Nghị định số 10/2021/NĐ-CP năm 2021 về quản lý chi phí đầu tư xây dựng, tác giả phân loại chi phí các thành phần kỹ thuật thành 3 loại cơ bản sau: i) Chi phí cố định đầu tư xây dựng hệ thống kỹ thuật ban đầu; ii) Chi phí biến động đi kèm các thiết bị kỹ thuật; iii) Chi phí đơn vị của một thiết bị khi đầu tư tăng thêm (mở rộng phạm vi quan trắc). Trong phạm vi khảo sát chi phí của các thành phần kỹ thuật, không giống như các đề án chi tiết, tác giả không đi vào nghiên cứu các loại chi phí khác như chi phí quản lý, triển khai, hạ tầng và nhân sự vận hành... [10].

Việc khảo sát, thu thập dữ liệu về giá của các thành phần thiết bị được tác giả thực hiện bằng cách gửi email, gọi điện thoại, hoặc trực tiếp đến các đơn vị phân phối thiết bị có liên quan để lấy thông tin về giá và tiêu chuẩn kỹ thuật, trong đó một thiết bị không có nhiều lựa chọn. Bên cạnh đó, tác giả với vai trò cá nhân nên hạn chế là có những thành phần báo giá chưa chi tiết và chưa mang tính pháp lý mạnh. Trên cơ sở quy định của Luật Đầu tư (2013) và Nghị định 63/2014/NĐ-CP, đối với gói thầu dưới 5 tỷ đồng, việc mua sắm có thể thực hiện theo quy trình chào hàng cạnh tranh thông thường. Nhưng trong giới hạn vai trò cá nhân, tác giả sẽ khảo sát theo cách xin báo giá của 3 nhà cung cấp (quy trình thầu rút gọn) đối với mỗi thành phần thiết bị; tuy nhiên, thực tế vẫn có những thiết bị không có nhiều lựa chọn nhà cung cấp hiện có tại thị trường Việt Nam nên số lượng báo giá cạnh tranh có thể ít hơn 3 nhà cung cấp; có một số loại thiết bị cần nhập khẩu từ nước ngoài. Riêng cảm biến đầu thu thủy âm chưa liên hệ được giá bán đáng tin cậy. Các cảm biến và thiết bị được chọn là loại có chất lượng thường, nhằm giảm rủi ro chi phí nếu phao quan trắc bị mất; các loại cảm biến chất lượng cao có mức giá cao hơn hàng chục lần. Kết quả khảo sát giá được tác giả thu thập; việc đánh giá, lựa chọn theo nhu cầu nghiên cứu, mục đích nghiên cứu; kết quả các loại chi phí được tổng hợp chung, trình bày trong phần đơn giá của bảng 1 gồm các loại chi phí chưa bao gồm các loại thuế.

Qua kết quả tổng hợp, các thành phần kỹ thuật và chi phí ước tính xây dựng, vận hành phao quan trắc tại bảng 1 có thể thấy: chi phí cố định đầu tư hệ thống kỹ thuật tại trung tâm điều hành không cao, khoảng dưới 1 tỷ đồng; trong đó chi phí thuê duy trì máy chủ chỉ 96 triệu đồng/năm. Chi phí thuê dịch vụ vệ tinh truyền dữ liệu cho mỗi phao là khoảng 10-12 triệu đồng/năm. Tổng hợp chi phí trung bình một chiếc phao quan trắc biển xa bờ là 197 triệu đồng (trong điều kiện sản xuất với số lượng từ 100 chiếc trở lên). Trong cơ cấu chi phí một chiếc phao quan trắc nêu trên, các loại cảm biến chiếm tỷ trọng cao (trên 70%), các loại cảm biến đắt tiền có mức giá cao hơn hàng chục lần nên tác giả đã chọn các loại cảm biến phù hợp nhu cầu thực tế, khi các phao quan trắc xa bờ này có nguy cơ bị mất cắp, thất lạc hoặc không được bảo dưỡng định kỳ. Việt Nam có hơn 3.200 km chiều dài bờ biển, vùng đặc quyền kinh tế rộng 200 hải lý, giả sử đặt 150 phao quan trắc tự động này trên các vùng biển thì sẽ tốn chi phí khoảng 30 tỷ đồng và tốn khoảng 1,2 đến 1,7 tỷ đồng mỗi năm cho chi phí truyền dữ liệu qua vệ tinh.

Kết luận

Phân tích cho thấy việc triển khai một hệ thống phao quan trắc biển xa bờ là một nhu cầu cấp thiết, gắn với lợi ích kinh tế - xã hội của Việt Nam. Nghiên cứu chỉ ra việc triển khai một hệ thống phao quan trắc biển xa bờ là hoàn toàn khả thi trong điều kiện của Việt Nam. Trong đó, việc triển khai ứng dụng thiết bị vệ tinh vào việc truyền dữ liệu quan trắc biển xa bờ về trung tâm điều hành là khả thi cả về mặt kỹ thuật và chi phí, (chi phí khoảng 10-12 triệu đồng/năm/phao). Nghiên cứu chỉ ra việc sử dụng phao quan trắc biển xa bờ không chỉ khả thi mà đã phổ biến trên thế giới, Việt Nam có thể làm chủ phần mềm, chủ động sản xuất thiết bị trong nội địa với những linh kiện phổ biến trên thị trường quốc tế, đồng thời cũng chỉ ra việc đầu tư cho 1 chiếc phao quan trắc là 197 triệu đồng/chiếc. Việc triển khai ứng dụng này là phù hợp với nhu cầu thực tiễn, chiến lược biển và điều kiện kinh tế của Việt Nam trong bối cảnh cuộc Cách mạng công nghiệp 4.0 dấy lên hiện nay. Tác giả mong muốn bài viết sẽ cung cấp một góc nhìn tích cực và khả thi trong điều kiện của Việt Nam, để có thể sớm triển khai mạng lưới quan trắc môi trường và giám sát biển phục vụ các lợi ích quốc gia, ngay trong ngắn hạn. Tuy nhiên, việc triển khai cũng cần thiết phải được thực hiện thử nghiệm cho vận hành, chạy thử trong thực tiễn, từ đó có thể quan sát và điều chỉnh thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L.K. Bien (2018), "Signal processing solution for the hydroacoustic buoy system to detect and warn targets based on the passive sonar principle", *Journal of Military Science and Technology Research*, **8**, pp.95-105 (in Vietnamese).
- [2] CEM (2022) <http://cem.gov.vn/mang-luoi-quan-trac-moi-truong/mang-luoi-cac-tram-quan-trac-chuyen-de-thuoc-mang-luoi-quan-trac-moi-truong-quoc-gia-1>, accessed 20 July 2022.
- [3] VMHA (2020), *Integrate The Environmental Resources Monitoring Network into The Hydrometeorological Monitoring Network* <http://vmha.gov.vn/public/index.php/chi-dao-dieu-hanh-103/long-ghepmang-luoi-quan-trac-tai-nguyen-moi-truong-vao-mang-luoi-quan-trac-kttv-8269.html>, accessed 20 July 2022.
- [4] Party Central Committee (2018), *Resolution 36-NQ/TW of The 8th Conference of The Party Central Committee (Term XII) on The Strategy for Sustainable Development of Vietnam's Marine Economy until 2030, Vision until 2045* (in Vietnamese).
- [5] Ministry of Science and Technology (2022), *Decision No. 1251/QĐ-BKHCN dated July 14, 2022 on Approving The National Science and Technology Program for The Period up to 2030 "Applied Research and Development Advanced Technology Serving The Environmental Industry"* (in Vietnamese).
- [6] D.V. Chuyet (2004), *Theoretical Basis of Information Transmission*, Vietnam Education Publishing House, **1**, 297 pp.
- [7] T. Cuc (2015), "Marine environmental resources monitoring tool has outstanding advantages", <https://baochinhphu.vn/print/cong-cu-giam-sat-tai-nguyen-moi-truongbien-co-uu-diem-vuot-troi-102181610.htm>, accessed 20 July 2022.
- [8] NDBC (2022) "View the latest observations near Atlantic Tropical Storm Tammy", <https://www.ndbc.noaa.gov/>, accessed 20 July 2022.
- [9] T. An (2016), "Some basic features of Vietnam's sea and island areas in the East Sea", <https://canhsatbien.vn/portal/bien-dao-viet-nam/vai-nét-co-bản-về-các-khu-vực-biên-hải-dao-viet-nam-tren-bien-dong>, accessed 20 July 2022.
- [10] B.M. Hung, T.N. Phu, B.V. Thi (2022), *Investment - Economics and Construction Investment Cost Management Handbook*, Construction Publishing House, **1**, 993 pp.

Nghiên cứu sự biến đổi một số chỉ tiêu hoá lý và hoá sinh của tỏi trong quá trình lên men tỏi đen

Nguyễn Thị Hạnh^{1*}, Tống Xuân Hoa¹, Nguyễn Văn Hưng¹, Hoàng Giang²

¹Viện Công nghệ Sinh học và Công nghệ Thực phẩm, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Bộ Tư lệnh Cảnh vệ, Bộ Công an, 1 Lê Hồng Phong, phường Điện Biên, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 6/6/2022; ngày chuyển phản biện 10/6/2022; ngày nhận phản biện 27/6/2022; ngày chấp nhận đăng 1/7/2022

Tóm tắt:

Tỏi đen được tạo ra bởi các phản ứng hóa sinh xảy ra trong quá trình chế biến tỏi tươi nhờ sự kiểm soát nhiệt độ và độ ẩm. Mục đích của nghiên cứu này nhằm đánh giá sự biến đổi đặc tính lý hoá của một số giống tỏi trong quá trình lên men tỏi đen. Tỏi dùng trong nghiên cứu bao gồm 4 mẫu: tỏi một nhánh Hải Dương, tỏi nhiều nhánh Trung Quốc, Hải Dương và Lý Sơn được xử lý, chế biến theo quy trình có kiểm soát nhiệt độ (85-90°C) và độ ẩm (80-90%). Những biến đổi của một số chỉ tiêu hoá lý và hoá sinh trong quá trình lên men như độ ẩm, màu sắc, hàm lượng đường khử, polyphenol tổng số, axit tổng số, chỉ số chống oxy hoá và hoạt lực enzym alliinase được đánh giá ở 4 mẫu tỏi. Kết quả cho thấy, tỏi một nhánh Hải Dương là nguồn nguyên liệu sản xuất tỏi đen thích hợp nhất trong 4 nguyên liệu nghiên cứu.

Từ khóa: lên men, tỏi, tỏi đen.

Chỉ số phân loại: 2.10

1. Đặt vấn đề

Tỏi (*Allium sativum* L.) thuộc họ hành *Alliaceae*, là một loại rau gia vị có giá trị sử dụng và giá trị sinh học cao. Tỏi có nguồn gốc từ Trung Á và được trồng hầu khắp các châu lục trên thế giới. Tỏi tươi chứa khoảng 63% nước, 28% carbohydrate, 2,3% hợp chất sulfit hữu cơ, 2% protein, 1,2% axit amin tự do và 1,5% chất xơ [1, 2].

Tỏi đen được tạo ra bởi các phản ứng hóa sinh xảy ra trong quá trình chế biến tỏi tươi nhờ sự kiểm soát nhiệt độ và độ ẩm. Không có chất phụ gia hoặc các chất khác được sử dụng hay thêm vào trong quá trình chuyển hoá tỏi tươi thành tỏi đen. Đặc biệt, tỏi đen có hương vị ngon, ngọt và không gây ra mùi khó chịu sau khi sử dụng. Quá trình chuyển hóa này được báo cáo là do sự phá hủy một số hợp chất như chất tạo mùi hăng và vị cay nồng trong quá trình xử lý nhiệt, điển hình là allicin và S-allyl-cysteine [3]. Lý do tỏi đen không còn mùi vị hăng như tỏi tươi là do sự giảm hàm lượng allicin, được chuyển thành hợp chất chống oxy hóa như S-allyl-cysteine - hợp chất có hoạt tính sinh học như alkaloid và các hợp chất flavonoid [4].

Một số nghiên cứu cho rằng, trong tỏi đen chứa nhiều thành phần có khả năng chống bệnh cao hơn so với tỏi tươi, đặc biệt là polyphenol, flavonoid và một số chất trung gian của phản ứng Maillard [5]. Hơn nữa, hoạt tính chống oxy hóa của tỏi thay đổi giữa các vùng trồng tỏi [6].

Ở Việt Nam, sản lượng tỏi hàng năm khá lớn với sản phẩm nổi tiếng như tỏi Lý Sơn (Quảng Ngãi), Phù Yên (Sơn La) và các vùng chuyên canh tỏi ở các tỉnh/thành phố phía Bắc như Thái Bình, Hải Phòng, Bắc Giang và Hải Dương. Tỏi đen được chế biến từ tỏi một nhánh Lý Sơn cho chất lượng tốt hơn các giống khác bởi hàm

lượng polyphenol, flavonoid và hoạt tính chống oxy hóa cao vượt trội. Tuy nhiên, tỏi một nhánh Lý Sơn rất hiếm và sản lượng thấp nên giá thành sản phẩm khá cao. Để giảm giá thành sản phẩm giúp nhiều đối tượng có thể sử dụng được và nâng cao giá trị của các giống tỏi khác, cần tiến hành nghiên cứu chế biến tỏi đen từ nhiều mẫu tỏi khác nhau. Với nguồn nguyên liệu phong phú như vậy giúp giá thành tỏi đen rẻ, nâng cao giá trị thương phẩm và tăng thu nhập cho người nông dân trồng tỏi. Hiện nay, ở Việt Nam vẫn chưa có nghiên cứu nào đánh giá chất lượng tỏi đen được chế biến từ tỏi nguyên liệu ở các vùng khác nhau, do đó chúng tôi thực hiện đánh giá sự thay đổi chất lượng của tỏi trong quá trình chế biến tỏi đen, giúp cho việc đánh giá chất lượng cũng như chọn lựa tỏi nguyên liệu thích hợp để sản xuất tỏi đen.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm 4 mẫu tỏi: tỏi một nhánh Hải Dương (M1), tỏi nhiều nhánh Trung Quốc (M2), Hải Dương (M3) và Lý Sơn (M4). Tại thời điểm thu hoạch, tỏi có thời gian sinh trưởng 120-130 ngày, đồng thời củ tỏi đã tích tụ một lượng các chất dinh dưỡng, chất tạo mùi, vị và chất mang hoạt tính sinh học đến một hàm lượng tối đa. Nguyên liệu tỏi khi thu mua đã được cắt bỏ rễ, thân, chiều dài từ củ đến thân khoảng 8-10 cm, làm khô đến độ ẩm 60-70% và bó thành chùm. Thời gian bố trí thí nghiệm trong vòng 24 giờ sau khi vận chuyển về phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp bố trí thí nghiệm

Tỏi được tuyển chọn, loại bỏ những củ bị sâu, dập, thối hỏng, sau đó đưa vào thiết bị lên men được cài đặt nhiệt độ 85-90°C trong

*Tác giả liên hệ: Email: hanh.nguyenthi@hust.edu.vn

The changes in physicochemical properties of various garlic cultivars during the fermentation of black garlic

Thi Hanh Nguyen^{1*}, Xuan Hoa Tong¹,
Van Hung Nguyen¹, Giang Hoang²

¹School of Biotechnology and Food Technology, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²The High Command of Guard Police, Ministry of Public Security,
1 Le Hong Phong Street, Dien Bien Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam

Received 6 June 2022; revised 27 June 2022; accepted 1 July 2022

Abstract:

Black garlic is produced by biochemical reactions that occur during the processing of fresh garlic by controlling temperature and humidity. This study aims to determine the changes in the physicochemical properties of various garlic cultivars during the fermentation of black garlic. In this study, four garlic samples from various regions were collected: Hai Duong's monobulb garlic, China's hardneck garlic, Hai Duong's hardneck garlic, Ly Son's hardneck garlic were placed under control procedure at a temperature of 85-90°C and relative humidity of 80-90%. The samples were observed and examined with their changes in humidity, colours, reducing sugars contents, total polyphenol, total acid, antioxidant index, and alliinase activity throughout the fermentation process. Research results have shown that Hai Duong's monobulb garlic is the most suitable material for black garlic production among the four materials.

Keywords: black garlic, fermentation, garlic.

Classification number: 2.10

vòng 2 ngày, tiếp đến hạ nhiệt độ xuống 85°C và duy trì nhiệt độ này trong suốt quá trình lên men. Độ ẩm tương đối của môi trường lên men được duy trì 80-90% bằng cách bổ sung nước sạch vào đáy của thiết bị lên men. Sau mỗi 24 giờ lên men tỏi sẽ được phun thêm ẩm với lượng 50 ml nước sạch/kg tỏi, quá trình bổ sung ẩm được dừng lại trước thời điểm kết thúc lên men 5-7 ngày. Thời gian lên men tối đa 60 ngày tùy thuộc kích thước, đặc tính củ tỏi.

Tiến hành đánh giá các chỉ tiêu chất lượng trong quá trình bảo quản 5-7 ngày 1 lần. Các chỉ tiêu chất lượng được đánh giá gồm: độ ẩm, độ cứng, màu sắc, hàm lượng đường khử, axit tổng số, hàm lượng polyphenol tổng số, khả năng chống oxy hoá, hoạt lực enzym alliinase. Khối lượng 2 kg tỏi/mẫu, tiến hành lên men đồng thời 4 mẫu trong thiết bị lên men. Mỗi mẫu lặp lại 3 lần.

Thiết bị lên men ký hiệu J-RHC1-B (Hàn Quốc) có khả năng điều chỉnh độ ẩm 38-95%, nhiệt độ -20-150°C, công suất 30 kg tỏi nguyên liệu/mẻ.

2.3. Phương pháp phân tích

Xác định độ ẩm nguyên liệu bằng phương pháp sấy đến khối lượng không đổi theo TCVN 6120:2018.

Xác định độ cứng thịt củ bằng máy đo cấu trúc thực phẩm TA-XT plus, sử dụng đầu đo đường kính 8 mm, khoảng cách đâm xuyên là 0,5 cm, đơn vị kg/cm².

Xác định màu sắc vỏ củ (L, a, b) bằng máy đo màu ColorLite sph860/sph900 của Đức.

Xác định hàm lượng đường khử theo phương pháp Graxianop.

Xác định hàm lượng polyphenol tổng số bằng phương pháp đo màu dùng thuốc thử folin theo TCVN 9745-1:2013.

Xác định hàm lượng axit tổng số theo TCVN 4589-88.

Hoạt tính chống oxy hoá được xác định bằng phản ứng với 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) theo TCVN 11939:2017.

Xác định hoạt lực enzym alliinase theo phương pháp của S. Schwimmer và cs (1961) [7] thông qua việc phân tích hàm lượng pyruvate tạo thành. Một đơn vị hoạt độ của alliinase được xác định là lượng enzym cần thiết để giải phóng 1 μmol pyruvate trong 1 phút [7].

2.4. Phương pháp xử lý số liệu

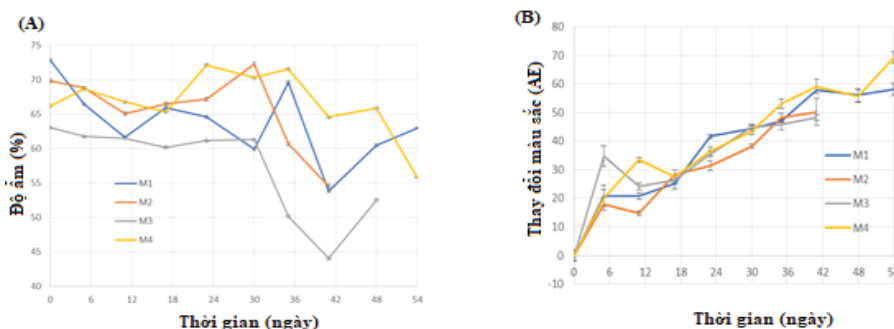
Kết quả thí nghiệm được phân tích ANOVA và kiểm định LSD (5%) bằng phần mềm thống kê SAS 610.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Biến đổi một số chỉ tiêu vật lý của tỏi trong quá trình lên men

Trong quá trình lên men, một số chỉ tiêu vật lý của tỏi như độ ẩm và màu sắc thay đổi rõ rệt. Kết quả được minh họa ở hình 1.

Độ ẩm: Đây là yếu tố ảnh hưởng phản ứng hoá nâu của tỏi trong quá trình lên men, diễn hình là phản ứng Maillard và oxy hoá polyphenol. Nó là môi trường cho các phản ứng hóa sinh diễn



Hình 1. Biến đổi một số chỉ tiêu vật lý của tỏi trong quá trình lên men. (A) Độ ẩm; (B) Màu sắc. M1: tỏi một nhánh Hải Dương; M2: tỏi nhiều nhánh Trung Quốc; M3: tỏi nhiều nhánh Hải Dương; M4: tỏi nhiều nhánh Lý Sơn.

ra, như phản ứng thủy phân, phân giải tinh bột thành đường hay phản ứng enzyme chuyển hóa các hợp chất lưu huỳnh trong tỏi. Lên men trong điều kiện thiếu ẩm sẽ khiến tỏi thành phẩm bị khô, đắng, trong khi nếu ẩm quá cao lại cho tỏi mềm, dễ nát. Do vậy, duy trì ổn định ẩm trong quá trình lên men, đặc biệt trong giai đoạn đầu là cần thiết để đảm bảo cho chất lượng thành phẩm tốt [4].

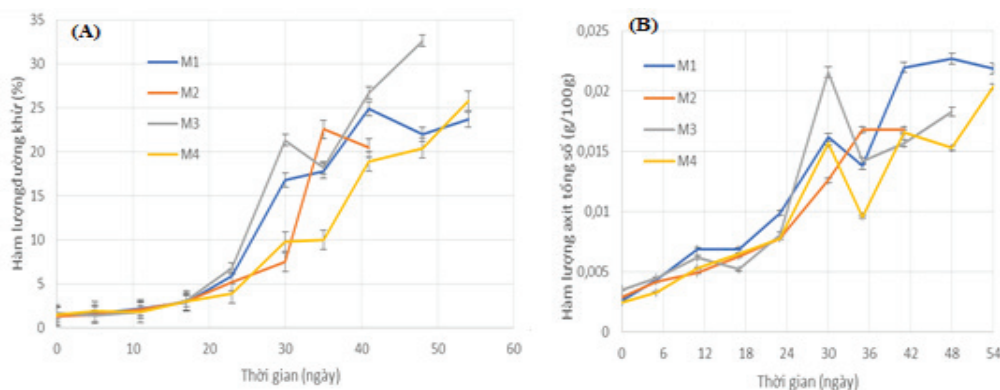
Độ ẩm của cả 4 mẫu tỏi trong 24-30 ngày đầu của quá trình lên men dao động không nhiều, có thể coi là khá ổn định trong từng mẫu một phần nhờ công đoạn phun bù ẩm và sự phân phối đồng đều ẩm trong thiết bị lên men. Riêng M1, độ ẩm ban đầu có giảm mạnh hơn các mẫu khác. Điều này có thể do đặc tính cấu trúc riêng biệt của tỏi một nhánh Hải Dương. Ở một số thời điểm của quá trình lên men, độ ẩm có chiều hướng tăng trước khi giảm, điều này do tinh bột và các hợp chất cao phân tử có khả năng hút và giữ nước. Các ngày lên men tiếp theo khi không có sự phun ẩm bổ sung (giai đoạn 2, lên men ổn định cấu trúc) thì độ ẩm nhìn chung có xu hướng giảm đến ngày lên men thứ 41. Hiện tượng giảm độ ẩm ở các mẫu có thể là do sự giảm hàm lượng của các thành phần giữ ẩm như tinh bột do quá trình lên men chuyển hóa tạo thành các sản phẩm khác có khả năng giữ ẩm kém hơn. Hàm lượng nước trong tỏi có hiện tượng bay hơi khi độ ẩm trong thiết bị lên men giảm và chưa được phun ẩm bù lại. Tuy nhiên, xu hướng của người tiêu dùng là ưa thích các sản phẩm tỏi đen thành phẩm cuối có độ chắc, dẻo. Hơn nữa, độ ẩm cao sẽ làm cho nguyên liệu khó bảo quản, thời hạn bảo quản và sử dụng ngắn, do vậy nên dừng bổ sung ẩm lúc 5-7 ngày trước khi kết thúc lên men hoặc có thể tiến hành quá trình sấy sau khi lên men để giảm độ ẩm của sản phẩm đến giá trị mong muốn, cho chất lượng cảm quan thành phẩm tốt và tạo điều kiện cho bảo quản. Độ ẩm của các mẫu tỏi khi kết thúc quá trình lên men thường đạt 30-35%.

Màu sắc: Sự chuyển màu từ trắng ở tỏi nguyên liệu sang đen hoàn toàn ở tỏi khi kết thúc quá trình lên men là kết quả của nhiều phản ứng hóa sinh như Maillard, phản ứng có sự xúc tác của enzyme PPO và POD. Sự biến màu của các mẫu tỏi trong quá trình lên men có xu hướng chung là chuyển từ trắng ở tỏi nguyên liệu qua vàng, nâu, nâu đỏ, nâu đen và cuối cùng là đen tuyền ở sản phẩm cuối cùng. Biến đổi màu sắc được quan sát thấy ở cả 4 mẫu tỏi. Sự thay đổi ở mẫu tỏi M1 và M2 trong quá trình lên men có sự tương đồng với nhau theo xu hướng giảm dần trong quá trình lên men, đặc biệt giá trị này có sự thay đổi nhiều nhất vào ngày thứ 5, 23 và 41 của quá trình lên men. Trong khi đó, sự biến đổi màu sắc của mẫu tỏi M3 và M4 có sự tương

đồng với nhau, trị số này có xu hướng giảm mạnh trong khoảng 5-11 ngày của quá trình lên men, sau đó tăng nhẹ ở khoảng 11-17 ngày lên men, những ngày lên men tiếp theo, trị số này có xu hướng giảm dần. Điều đó cho thấy, trong quá trình lên men ngoài tác dụng của phản ứng Maillard thì phản ứng của enzyme POD và PPO cũng có ảnh hưởng đến sự biến màu. Tuy nhiên, riêng mẫu tỏi M3 lại có xu hướng giảm sau 5 ngày lên men, sau đó tăng lên vào ngày thứ 11 và từ đó có xu hướng giảm dần trong suốt quá trình lên men. Mẫu M1 và M3 cho thấy sự biến màu nhanh hơn, nhận rõ so với 2 mẫu M2 và M4 ở ngày thứ 23 của quá trình lên men.

3.2. Biến đổi một số chỉ tiêu hoá học của tỏi trong quá trình lên men

Đường khử: Trong điều kiện nhiệt độ cao (85-90°C) và kéo dài của quá trình lên men tỏi đen, đường khử tạo thành tham gia phản ứng Maillard tạo màu và hương vị đặc trưng cho sản phẩm. Hàm lượng đường khử trong sản phẩm cuối cũng ảnh hưởng trực tiếp đến cảm nhận vị ngọt, nó kết hợp với hàm lượng axit tổng số và những thành phần khác tạo nên độ hài hòa cho sản phẩm tỏi đen thành phẩm. Theo dõi quá trình hình thành đường khử trong quá trình lên men sản xuất tỏi đen cũng được tiến hành định kỳ đồng thời với các chỉ tiêu khác. Kết quả phân tích sự biến đổi đường khử trong quá trình lên men được thể hiện trên đồ thị hình 2A.



Hình 2. Biến đổi một số chỉ tiêu hoá học của tỏi trong quá trình lên men. (A) Đường khử; (B) Axit tổng số. M1: tỏi một nhánh Hải Dương; M2: tỏi nhiều nhánh Trung Quốc; M3: tỏi nhiều nhánh Hải Dương; M4: tỏi nhiều nhánh Lý Sơn.

Trong quá trình chế biến tỏi đen, polysaccharide trong tỏi tươi bị thủy phân tạo thành các monosaccharides hoặc oligosaccharides, mặt khác những loại đường trong tỏi đen có thể bị tiêu hao trong phản ứng Maillard. Khi kiểm soát tỏi chế biến ở nhiệt độ khoảng 70°C, quá trình tạo thành đường nhanh hơn tốc độ tiêu hao trong phản ứng Maillard và ở nhiệt độ này, quá trình chế biến cũng tạo ra một sản phẩm tỏi đen chất lượng tốt hơn [3].

Đồ thị hình 2A cho thấy, hàm lượng đường khử của tất cả các mẫu tỏi nghiên cứu trong quá trình lên men đều có xu hướng tăng dần theo thời gian lên men. Tốc độ tăng lượng đường khử của cả 4 mẫu tăng chậm trong khoảng 17 ngày đầu của quá trình lên men tỏi đen. Ngày thứ 24-30 của quá trình lên men cho thấy tốc độ hàm

lượng đường khử tăng mạnh, đặc biệt ở mẫu tòi M1 và M3, điều này cũng tỷ lệ với sự biến đổi màu của các mẫu tòi lên men, hàm lượng đường khử càng lớn cho màu sắc mẫu tòi càng đậm. Điều này cho thấy, những biến đổi sinh hóa của tòi trong giai đoạn này diễn ra rất mãnh liệt.

Cuối quá trình lên men, hàm lượng đường khử của các mẫu tòi không có sự chênh lệch nhiều, dao động 20,46-32,65%. Mẫu M3 cho hàm lượng đường cao nhất (32,65%).

Sự tăng lên về hàm lượng đường khử và giảm đi của hàm lượng tinh bột trong nghiên cứu thu được là tương đồng với các nghiên cứu trước đó của X. Lu và cs (2018) [3], H. Yuan và cs (2018) [4].

Đường khử được sinh ra dưới nhiệt độ cao (85°C) và kéo dài đã tạo điều kiện cho phản ứng Maillard xảy ra và kết quả của sự kết hợp giữa đường khử với các axit amin tạo màu sắc, hương vị đặc trưng cho sản phẩm, đồng thời giải thích cho việc giảm hàm lượng đường khử ở một số thời điểm trong quá trình lên men. Hàm lượng đường khử nhìn chung đến cuối quá trình vẫn cao hơn nhiều so với hàm lượng đường khử trong tòi nguyên liệu (tăng khoảng 10 lần), làm cho sản phẩm tòi đen có vị ngọt dễ chịu và màu đen đặc trưng.

Axit tổng số: Trong 30 ngày đầu của quá trình lên men, cả 4 mẫu tòi cho thấy sự tăng lên về hàm lượng axit tổng số (hình 2B). Đặc biệt, lượng axit tổng số có sự gia tăng đột biến ở giai đoạn 24-30 ngày của quá trình lên men. Chỉ trong khoảng 7 ngày lượng axit tổng số của phần lớn các mẫu tòi tăng 2-2,5 lần. Điều này khẳng định, giai đoạn 24-30 ngày của quá trình lên men các phản ứng hóa sinh trong tòi nguyên liệu diễn ra mạnh mẽ (cũng giống như đường khử), bởi vì axit pyruvic chính là sản phẩm sinh ra của quá trình chuyển hóa các hợp chất sulphit hữu cơ (thường thông qua lượng pyruvate tạo thành). Do vậy, có thể khẳng định đây cũng chính là quá trình chuyển hóa mạnh mẽ các hợp chất sulphit hữu cơ trong tòi [8].

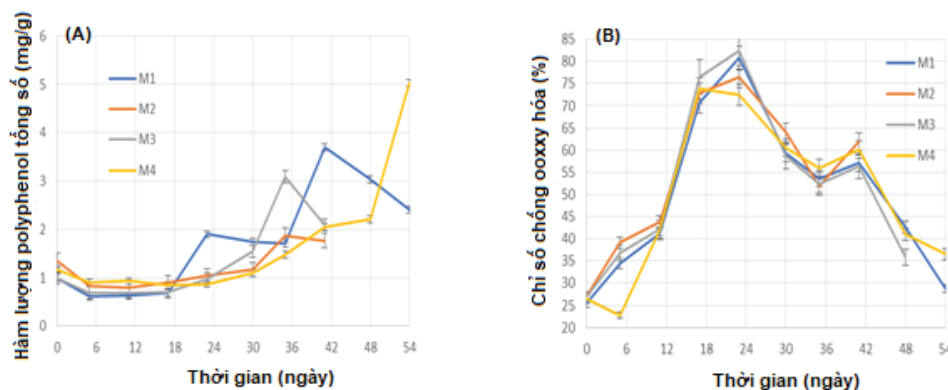
Các ngày tiếp theo của quá trình lên men cho thấy, sự biến đổi của các mẫu không còn theo cùng một xu hướng. Cuối quá trình lên men, hàm lượng axit của các mẫu dao động 3,70-5,92 g/100 g chất khô, tăng gấp 5-6 lần so với tòi nguyên liệu, so với nguyên liệu ban đầu thì sản phẩm có độ chua cao hơn, giải thích cho cảm quan tòi đen thành phẩm thấy vị chua rõ rệt. Mẫu M1 có hàm lượng axit tổng số cao nhất (5,92/100 g chất khô) và có xu hướng tăng nếu kéo dài thời gian lên men.

Sự tăng lên về hàm lượng axit tổng số tương tự như các nghiên cứu của X. Lu và cs (2018) [3], H. Yuan và cs (2018) [4], X. Lu và cs (2017) [6]. Nguyên nhân do sự hình thành các axit cacboxylic trong quá trình oxy hóa của nhóm aldehyde trong aldohexose, các hợp chất axit và axit amin cơ bản giảm bằng cách kết hợp với

đường trong quá trình chế biến làm giảm pH trong phản ứng nâu hóa hay tăng hàm lượng axit tổng số. Bên cạnh đó, việc giảm giá trị pH không chỉ góp phần làm tăng khả năng bảo quản của tòi đen mà còn tạo ra mùi vị chua của tòi đen.

3.3. Biến đổi hàm lượng polyphenol tổng số và chỉ số chống oxy hóa của tòi trong quá trình lên men

Kết quả nghiên cứu về biến đổi hàm lượng polyphenol tổng số và chỉ số chống oxy hóa của tòi trong quá trình lên men được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Sự biến đổi hàm lượng polyphenol tổng số và chỉ số chống oxy hóa trong quá trình lên men tòi đen. (A) Polyphenol tổng số; (B) Chỉ số chống oxy hóa. M1: tòi một nhánh Hải Dương; M2: tòi nhiều nhánh Trung Quốc; M3: tòi nhiều nhánh Hải Dương; M4: tòi nhiều nhánh Lý Sơn.

Hàm lượng polyphenol các ngày lên men thứ 5, 11 và 17 cho giá trị không biến đổi nhiều, nhưng thấp hơn so với hàm lượng có trong tòi tươi nguyên liệu. Điều này cho thấy, ở giai đoạn đầu khi hô hấp của củ tòi ngừng do nhiệt độ cao, sự chuyển hóa polyphenol chưa thực sự diễn ra.

Các ngày tiếp theo của quá trình lên men, sự tăng lên của polyphenol khác nhau giữa các mẫu. 2 mẫu tòi M2 và M3 cho hàm lượng polyphenol cực đại vào ngày lên men thứ 35 (lần lượt là 4,78 và 6,20 mg/g chất khô), sau đó hàm lượng có xu hướng giảm xuống. Mẫu tòi M2 có hàm lượng polyphenol tổng số vào ngày lên men thứ 41 chỉ còn 3,9 mg/g chất khô, thấp hơn hàm lượng có trong tòi nguyên liệu của mẫu này (4,5 mg/g). Mẫu tòi M1 và M4 cho hàm lượng polyphenol cao hơn 2 mẫu tòi còn lại. Mẫu tòi Lý Sơn có hàm lượng polyphenol tổng số tăng trong suốt quá trình lên men và đạt 11,37 mg/g chất khô vào thời điểm kết thúc lên men, tăng hơn 3 lần so với hàm lượng ở tòi nguyên liệu và cũng là mẫu có hàm lượng polyphenol cao nhất trong 4 mẫu nghiên cứu. Mẫu tòi M1 có hàm lượng cực đại của polyphenol tổng số (8 mg/g) vào ngày lên men thứ 41, tăng hơn 2 lần so với tòi nguyên liệu và cao hơn so với hàm lượng polyphenol cùng thời điểm của cả 3 mẫu còn lại.

Sự tăng lên về hàm lượng polyphenol trong nghiên cứu này tương đồng với nghiên cứu của I.S. Choi và cs (2014) [5], các dẫn xuất axit hydroxycinnamic và các thành phần axit phenolic khác

được tăng lên gấp 5 lần trong tỏi đen so với tỏi tươi. Sự gia tăng của axit phenolic cũng có thể liên quan đến sự tăng tổng axit của tỏi đen.

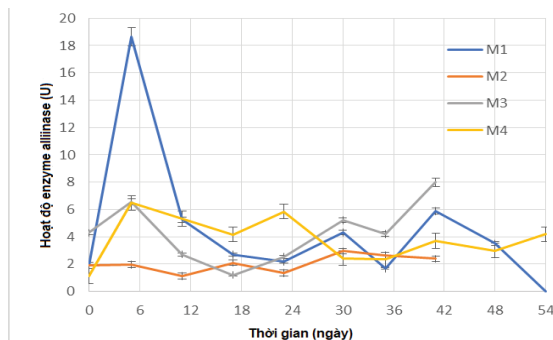
Chỉ số chống oxy hoá phản ánh năng lực chống oxy hóa, chỉ số này được quan tâm bởi lợi ích của nó đối với sức khỏe cũng như vấn đề làm đẹp đang được người tiêu dùng ngày càng chú trọng. Nhờ công nghệ làm tỏi đen, chỉ số chống oxy hoá của tỏi được báo cáo tăng lên so với tỏi tươi thông thường. Kết quả theo dõi sự biến đổi chỉ số chống oxy hoá của các mẫu tỏi được biểu diễn trong đồ thị hình 3. Cả 4 mẫu cho thấy, sự tăng lên rõ rệt trong nửa đầu của quá trình lên men tỏi đen và đều đạt cực đại tại ngày lên men thứ 23. Kết quả khảo sát trong giai đoạn này cho thấy, chỉ số chống oxy hoá có xu hướng tăng lên tương đồng với nghiên cứu của D.V. Minh và cs (2019) [9].

Tùy vào từng công nghệ lên men, thời điểm cho chỉ số chống oxy hoá cực đại là khác nhau, theo I.S. Choi và cs (2014) [5], chỉ số chống oxy hoá cao nhất vào ngày lên men thứ 21 trong tổng thời gian lên men là 35 ngày. Kết quả trên hình 3 cho thấy, chỉ số chống oxy hoá được tìm thấy cao nhất vào ngày lên men thứ 23 ở cả 4 mẫu tỏi, dao động 212,15-259,66%. Mẫu tỏi M4 cho chỉ số chống oxy hoá là lớn nhất (259,66%), vượt trội hơn các mẫu tỏi còn lại về hoạt tính sinh học.

Chỉ số chống oxy hoá ở những ngày lên men sau đó cho đến khi kết thúc lên men tỏi đen có xu hướng giảm theo thời gian ở cả 4 mẫu tỏi nghiên cứu. Chỉ số chống oxy hoá của các mẫu giảm dần đến gần với giá trị của tỏi nguyên liệu ở những ngày lên men cuối, riêng mẫu tỏi M1, chỉ số chống oxy hoá ở ngày lên men thứ 54 là 77,84% thấp hơn giá trị của tỏi nguyên liệu.

3.4. Biến đổi hoạt độ enzym alliinase của tỏi trong quá trình lên men

Hoạt lực enzym alliinase được đánh giá thông qua hàm lượng pyruvate tạo thành, kết quả theo dõi hoạt lực enzym này được thể hiện trên đồ thị hình 4.



Hình 4. Sự biến đổi hoạt lực enzym alliinase trong quá trình lên men tỏi đen. M1: tỏi một nhánh Hải Dương; M2: tỏi nhiều nhánh Trung Quốc; M3: tỏi nhiều nhánh Hải Dương; M4: tỏi nhiều nhánh Lý Sơn.

Xu hướng biến đổi của hoạt lực enzym alliinase của 4 mẫu tỏi là tương đối giống nhau trong suốt quá trình lên men. Theo đó, ở ngày lên men thứ 5, hoạt lực enzym này tăng lên cao hơn so với ở tỏi nguyên liệu và đạt cực đại đối với cả 4 mẫu. Từ ngày lên men

thứ 5-30, xu hướng giảm mạnh, hoạt lực enzym alliinase nhỏ nhất vào ngày lên men thứ 30 của quá trình, đến ngày lên men thứ 35 lại tăng trở lại và đa số các mẫu có hoạt lực giảm từ đó cho đến cuối quá trình lên men tỏi đen. Sự giảm hoạt lực enzym alliinase là tương đồng với sự giảm hình thành nhóm thiosulfinate mà trong đó allicin chiếm khoảng 60-90%, là thành phần tạo mùi vị cay nồng đặc trưng ở tỏi, vì thế mà sản phẩm tỏi đen cũng trở nên ít cay nồng, hăng như ở tỏi nguyên liệu. Các mẫu tỏi có hoạt lực enzym alliinase cuối quá trình lên men giảm so với ở tỏi nguyên liệu 1,5-2 lần. Mẫu tỏi M4 cho hoạt lực enzym cao nhất trong hầu hết quá trình lên men, chỉ đến ngày lên men thứ 54 cho hoạt lực là 45,57 U, thấp hơn mẫu tỏi M1 là 55,45 U.

4. Kết luận

Việc lựa chọn nguyên liệu tỏi để chế biến tỏi đen có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. 4 giống tỏi được đánh giá, so sánh thành phần dinh dưỡng cho thấy, cả 4 loại đều có thể chế biến thành tỏi đen. Ở mỗi vùng khác nhau, chất lượng tỏi tươi cũng như sự thay đổi chất lượng trong quá trình chế biến tỏi đen có sự khác biệt. Tỏi một nhánh Hải Dương có hàm lượng đường tổng, protein và axit tổng số đạt cao nhất. Tỏi được trồng ở Lý Sơn và Hải Dương trước và sau khi chế biến đều có hàm lượng polyphenol, flavonoid và hoạt tính chống oxy hóa cao hơn các vùng khác. Tuy nhiên, chất lượng cảm quan của tỏi một nhánh Hải Dương chiếm ưu thế so với các mẫu còn lại. Do vậy, tỏi một nhánh Hải Dương là nguồn nguyên liệu để sản xuất tỏi đen thích hợp nhất trong 4 nguyên liệu nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Haciseferoğullari, M. Özcan, F. Demir, et al. (2005), "Some nutritional and technological properties of garlic (*Allium sativum* L.)", *J. Food Eng.*, **68**(4), pp.463-469, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.06.024.
- [2] N. Martins, S. Petropoulos, I.C.F.R. Ferreira (2016), "Chemical composition and bioactive compounds of garlic (*Allium sativum* L.) as affected by pre- and post-harvest conditions: A review", *Food Chem.*, **211**, pp.41-50, DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.029.
- [3] X. Lu, N. Li, X. Qiao, et al. (2018), "Effects of thermal treatment on polysaccharide degradation during black garlic processing", *LWT-Food Science and Technology*, **95**, pp.223-229, DOI: 10.1016/j.lwt.2018.04.059.
- [4] H. Yuan, L. Sun, M. Chen, et al. (2018), "An analysis of the changes on intermediate products during the thermal processing of black garlic", *Food Chem.*, **239**, pp.56-61, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.06.079.
- [5] I.S. Choi, L. Sun, M. Chen, et al. (2014), "Physicochemical and antioxidant properties of black garlic", *Molecules*, **19**(10), pp.16811-16823, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.06.079.
- [6] X. Lu, N. Li, X. Qiao, et al. (2017), "Composition analysis and antioxidant properties of black garlic extract", *J. Food Drug Anal.*, **25**(2), pp.340-349, DOI: 10.1016/j.jfda.2016.05.011.
- [7] S. Schwimmer, W.J. Weston (1961), "Enzymatic development of pyruvic acid in onion as a measure of pungency", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **9**(4), pp.301-304, DOI: 10.1021/jf60116a018.
- [8] D.A. Ramirez, D.A. Locatelli, R.E. González, et al. (2017), "Analytical methods for bioactive sulfur compounds in allium: An integrated review and future directions", *J. Food Compos. Anal.*, **61**, pp.4-19, DOI: 10.1016/j.jfca.2016.09.012.
- [9] M.D. Van, K.L. Tat, H.T. Thu, et al. (2019), "Changes in quality of white had grown at the North of Vietnam black garlic fermentation", *Journal of Forestry Science and Technology*, **1**, pp.32-37.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI BÁO ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

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

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

Bài báo gửi qua Hệ thống gửi bài trực tuyến tại địa chỉ https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/about/submissions hoặc có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacaongnghevietnam@most.gov.vn.

Cấu trúc của các loại bài báo khác nhau có thể thay đổi tùy theo loại hình nghiên cứu và nội dung của bài báo. Sau đây là chi tiết các thành phần chính của bài báo.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, in đậm, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số ^(1,2,...) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.
- Khi liệt kê cơ quan công tác của tác giả, cần nêu rõ tên cơ quan và địa chỉ cơ quan (số nhà, tên đường, phường, quận, thành phố, quốc gia) bằng tiếng Việt và tiếng Anh.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh (khoảng 160-250 từ). Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khóa bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

1. Đặt vấn đề/Dẫn nhập/Mở đầu

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

2. Đối tượng/Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

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

3. Kết quả

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

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

4. Bàn luận (phần này có thể gộp với phần kết quả)

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài. Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài. Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

5. Kết luận

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

LỜI CẢM ƠN (nếu có)

Tác giả cảm ơn các tổ chức/cá nhân đã tài trợ kinh phí hoặc hỗ trợ cho nghiên cứu.

Phụ lục (nếu có)

Đăng tải bảng số liệu, thông tin để hỗ trợ thêm cho nội dung bài báo.

Chú thích và tài liệu tham khảo

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

- Lưu ý:
- Đối với trích dẫn trong bài báo: tài liệu tham khảo có nhiều hơn một tác giả chỉ để tên tác giả đầu tiên và cộng sự, viết tắt là cs, ví dụ: T.V. Nguyen và cs (năm xuất bản) [thứ tự trong danh mục tài liệu tham khảo].
 - Đối với danh mục tài liệu tham khảo cuối bài: tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu không phải tiếng Anh cần được dịch sang tiếng Anh và chú thích ở cuối câu, ví dụ: (in Vietnamese), (in French)...
 - Tài liệu tham khảo là các đường link cần bổ sung ngày truy cập.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập(số)**, trang/số trang/trang đầu-trang cuối (nếu có), số DOI (nếu có), URL (nếu có), ngày truy cập (ghi rõ ngôn ngữ nào nếu không phải tài liệu bằng tiếng Anh).

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả (chữ viết tắt đưa lên trước) với những tài liệu tham khảo có ≤3 tác giả; liệt kê 3 tác giả đầu tiên và theo sau là "et al." khi có từ 4 tác giả trở lên.

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

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách... (chỉ viết hoa chữ cái đầu, trừ tên riêng và sau dấu hai chấm), viết trong ngoặc kép.

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*), viết hoa chữ cái đầu tiên của mỗi từ chính.

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

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

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng tác giả đầu tiên và cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a, 1986b...).

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

Chi tiết vui lòng xem thêm tại: https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/quy-dinh-bai-viet.

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

Quy định này áp dụng từ năm 2022 trở đi.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

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

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

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

3. Khoa học y - dược

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

4. Khoa học nông nghiệp

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

5. Khoa học xã hội và nhân văn

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

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 65 - Number 3 - March 2023

Xây dựng giải pháp đảm bảo tính bí mật và quyền riêng tư dựa trên Blockchain sử dụng công nghệ mật mã.

Hoàng Sỹ Tương, Đỗ Quang Trung, Lục Như Quỳnh

Tổng hợp và đặc trưng tính chất điện, điện hóa của màng graphene pha tạp đồng clorua.

Cao Thị Thanh, Phan Nguyễn Đức Dược, Nguyễn Thị Huyền, Phạm Văn Trinh, Nguyễn Duy Long, Cao Tuấn Anh, Nguyễn Xuân Nghĩa, Trần Đại Lâm, Phan Ngọc Minh, Elena D. Obratsova, Nguyễn Văn Chúc

Tổng hợp 5-hydroxymethylfurfural từ cellulose sử dụng xúc tác silica-amorphous carbon và choline chloride:CrCl₃.

Phan Bích Hà, Nguyễn Khánh Thy, Nguyễn Diệu Linh, Nguyễn Thị Thiên Hằng, Trần Hoàng Phương

Tối ưu hóa điều kiện chiết fucoidan từ rong nâu *Tubinaria decurrens* bằng phương pháp chiết có hỗ trợ của sóng siêu âm.

Nguyễn Ngọc Anh, Ngô Văn Quang, Quách Thị Minh Thu, Hồ Đức Cường, Nguyễn Quang Tâm, Thành Thị Thu Thủy

Định tính thành phần hóa học và phân lập saponin từ lá loài *Weigela florida* (Bunge) A. DC.

Nguyễn Đức Hùng, Từ Quang Tân, Chu Hoàng Mậu

Tối ưu cập nhật bản đồ cục bộ trong môi trường động sử dụng phương pháp nhận dạng vật thể.

Nguyễn Ngọc Tú, Nguyễn Văn Thường, Trần Xuân Thịnh

Nghiên cứu chế tạo vỏ chống cháy ở điều kiện nhiệt độ thấp cho thỏi nhiên liệu ballistit dùng cho động cơ hành trình.

Nguyễn Văn Hùng, Trần Hữu Thành, Phạm Văn Khương, Đoàn Văn Điệp, Nguyễn Đức Long

Nghiên cứu đặc tính vận hành động cơ tua bin phản lực một trục có buồng đốt tăng lực AL-21F.

Nguyễn Lê Thanh, Nguyễn Quốc Quân, Nguyễn Hà Hiệp

Tương quan giữa kháng sinh Ciprofloxacin, Ofloxacin và các thông số chất lượng nước sông Sài Gòn.

Nguyễn Phú Bảo, Phạm Hồng Nhật, Đinh Quốc Túc

Khung đánh giá an ninh nguồn nước Việt Nam.

Hoàng Minh Tuyền, Lương Hữu Dũng, Trần Thanh Xuân

Ảnh hưởng của hàm lượng chì (Pb) trong đất đến sinh trưởng và khả năng hấp thu Pb của cây cỏ Vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Phạm Thị Mỹ Phương, Tô Thị Mai Dung, Đoàn Văn Tú, Nguyễn Ngọc Quý

Nghiên cứu ứng dụng và ước tính chi phí xây dựng hệ thống phao quan trắc biển xa bờ.

Nguyễn Đình Hiền

Nghiên cứu sự biến đổi một số chỉ tiêu hoá lý và hoá sinh của tảo trong quá trình lên men tảo đen.

Nguyễn Thị Hạnh, Tống Xuân Hoa, Nguyễn Văn Hưng, Hoàng Giang

1 Build a Blockchain-based confidentiality and privacy solution using cryptographic techniques.

Sy Tuong Hoang, Quang Trung Do, Nhu Quynh Luc

7 Fabrication and electrical, electrochemical characteristics of copper chloride-doped graphene films.

Thi Thanh Cao, Nguyen Duc Duoc Phan, Thi Huyen Nguyen, Van Trinh Pham, Duy Long Nguyen, Tuan Anh Cao, Xuan Nghia Nguyen, Dai Lam Tran, Ngoc Minh Phan, Elena D. Obratsova, Van Chuc Nguyen

12 Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose using silica-amorphous carbon and choline chloride:CrCl₃.

Bich Ha Phan, Khanh Thy Nguyen, Dieu Linh Nguyen, Thi Thien Hang Nguyen, Hoang Phuong Tran

18 Optimisation of ultrasound-assisted extraction conditions of fucoidan from brown seaweed *Tubinaria decurrens*.

Ngoc Anh Nguyen, Van Quang Ngo, Thi Minh Thu Quach, Duc Cuong Ho, Quang Tam Nguyen, Thi Thu Thuy Thanh

23 Phytochemical screening and isolation of saponin from the leaves of *Weigela florida* (Bunge) A. DC.

Duc Hung Nguyen, Quang Tan Tu, Chu Hoang Mau

30 Optimising local map updates in a dynamic environment using an object detection method.

Ngoc Tu Nguyen, Van Thuong Nguyen, Xuan Thinh Tran

34 Research and development of a fireproof coating under low-temperature conditions for ballistite fuel for a main rocket engine.

Van Hung Nguyen, Huu Thanh Tran, Van Khuong Pham, Van Diep Doan, Duc Long Nguyen

39 Research on operating characteristics of single-spool turbojet engine with the afterburner AL-21F.

Le Thanh Nguyen, Quoc Quan Nguyen, Ha Hiep Nguyen

46 Correlation between Ciprofloxacin, Ofloxacin antibiotics and basic quality parameters in the water of Saigon river.

Phu Bao Nguyen, Hong Nhat Pham, Quoc Tuc Dinh

53 Framework for assessing water security of Vietnam.

Minh Tuyen Hoang, Huu Dung Luong, Thanh Xuan Tran

60 Study on the effect of lead (Pb) content in soil on the growth and lead (Pb) absorption of Vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* L.).

Thi My Phuong Pham, Thi Mai Dung To, Van Tu Doan, Ngoc Quy Nguyen

64 Research on application and cost estimate for building a buoys system for monitoring offshore sea environment.

Dinh Hien Nguyen

68 The changes in physicochemical properties of various garlic cultivars during the fermentation of black garlic.

Thi Hanh Nguyen, Xuan Hoa Tong, Van Hung Nguyen, Giang Hoang