

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

TẬP 65, SỐ 6, THÁNG 6 NĂM 2023
VOLUME 65, NUMBER 6, JUNE 2023

TẠP CHÍ **KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ** Vietnam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Tập 65 - Số 6 - Tháng 6 năm 2023



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

Nghiên cứu phân loại hang động núi lửa Tây Nguyên

Đặng Thị Hải Yến^{1,*}, Phạm Đình Sắc^{1,2}, Nguyễn Trung Minh^{1,2}

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

²Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 6/2/2023; ngày chuyển phản biện 9/2/2023; ngày nhận phản biện 28/2/2023; ngày chấp nhận đăng 3/3/2023

Tóm tắt:

Hang động trong đá basalt (hay gọi là hang động núi lửa) ở Tây Nguyên mới được xác lập năm 2007 [1, 2]. Đây là hệ thống hang động núi lửa có quy mô, độ dài và tính độc đáo bậc nhất Đông Nam Á. Kết quả phát hiện này đã mở ra nhiều hướng nghiên cứu mới (chuyên ngành, liên ngành khoa học trái đất và khoa học sự sống), với nhiều đề tài khoa học và công nghệ ở các cấp độ khác nhau... Từ khi hệ thống hang động núi lửa ở Tây Nguyên được xác lập cho đến nay chưa có công trình công bố nào về nghiên cứu phân loại học hang động núi lửa Việt Nam. Trong thực tiễn nghiên cứu hang động núi lửa, có nhiều cách phân loại hang tùy theo mục đích, yêu cầu sử dụng như: phân loại theo nguồn gốc, cơ chế thành tạo, đặc điểm phân bố, hình thái hoặc hỗn hợp các phân loại nêu trên. Trong nghiên cứu này, các tác giả phân loại hang động núi lửa Tây Nguyên theo hỗn hợp các phân loại trên và mục đích sử dụng khác như: hang khoa học, hang đại chúng, hang người tiền sử, hang mạo hiểm...

Từ khóa: cơ chế thành tạo, hang động núi lửa, nguồn gốc, phân bố, phân loại, Tây Nguyên.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Mở đầu

Hang động núi lửa (hay còn được gọi là hang ống dung nham) là một trong những tài nguyên di sản địa chất (DSDC) rất có giá trị đã được một số nước quan tâm nghiên cứu và bảo tồn từ cách đây hàng trăm năm. Trong hơn 2 thập niên vừa qua, hang động núi lửa ở nhiều nước trên thế giới như Nhật Bản, Hàn Quốc, Hungary, Mỹ... lại tiếp tục được khám phá, nghiên cứu, quản lý nhằm bảo tồn và phát triển du lịch địa chất trong khuôn khổ hoạt động của các công viên địa chất núi lửa hoặc các khu bảo tồn thiên nhiên [3].

Từ năm 2012 đến nay, các nhà địa chất thuộc Bảo tàng Địa chất Việt Nam và Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam đã hợp tác với Hội Hang động núi lửa Nhật Bản (VSS) tiếp tục khảo sát nghiên cứu hệ thống hang động ở khu vực Krông Nô (Đắk Nông). Kết quả hợp tác nghiên cứu giữa các nhà địa chất Việt Nam và VSS đã xác nhận hệ thống hang động dung nham ở khu vực Krông Nô có quy mô và tính độc đáo bậc nhất Đông Nam Á [4], là những DSDC tiêu biểu, có tầm giá trị nổi bật toàn cầu về khoa học địa chất và là “linh hồn” của Công viên địa chất núi lửa Krông Nô [5-7].

Hiện nay, hệ thống hang động núi lửa ở Krông Nô đã được nghiên cứu trên cơ sở thực hiện 2 đề tài khoa học và công nghệ: “Nghiên cứu, điều tra đánh giá DSDC, xây dựng công viên địa chất khu vực Krông Nô, tỉnh Đắk Nông” của tỉnh Đắk Nông (2016-2018) và đề tài cấp quốc gia “Nghiên cứu giá trị di sản hang động, đề xuất xây dựng bảo tàng bảo tồn tại chỗ ở Tây Nguyên: Lấy thí dụ hang động núi lửa ở Krông Nô, tỉnh Đắk Nông” (2017-2020) thuộc Chương trình Tây Nguyên giai đoạn 2016-2020, đều do TS La Thế Phúc làm chủ nhiệm, Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam là cơ quan chủ trì.

*Tác giả liên hệ: Email: dangthihaiyen8909@gmail.com

Hang động núi lửa và các DSDC - địa mạo liên quan chứa đựng nhiều thông tin khoa học có giá trị cao, phản ánh quá trình hoạt động phun trào núi lửa, tính chất dòng dung nham, cơ chế hình thành hang... Tuy nhiên, việc nghiên cứu về hang động núi lửa ở nước ta vẫn còn khá hạn chế hoặc mới chỉ đang trong giai đoạn bước đầu. Rất nhiều vấn đề, câu hỏi đặt ra liên quan đến hang động núi lửa cần phải có những lời giải một cách đúng đắn, khoa học như: chúng được hình thành như thế nào? điều kiện địa chất, địa hình thế nào thì mới hình thành hang động trong các đá núi lửa? phân loại hang động núi lửa? tại sao ở nước ta mới chỉ tìm thấy hang động núi lửa ở khu vực Tây Nguyên và Đông Nam Bộ? tại sao tìm thấy mộ táng người tiền sử trong hang động núi lửa ở Đắk Nông mà ở Đông Nam Bộ không có?... Xuất phát từ thực tiễn nêu trên, chúng tôi nghiên cứu về các phân loại hang động núi lửa ở Tây Nguyên với mục tiêu: Xác định được cơ chế, nguồn gốc hình thành, quá trình phát triển và đặc điểm phân bố hệ thống hang động trong vùng núi lửa ở Tây Nguyên.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp kế thừa

Đây là phương pháp luận mang tính truyền thống trong nghiên cứu khoa học cũng như trong công tác điều tra địa chất, điều tra tài nguyên. Mục đích của phương pháp này là tổng hợp, kế thừa tài liệu. Nghiên cứu đã thu thập, kế thừa kết quả nghiên cứu về địa chất, địa mạo, đặc biệt là các tài liệu liên quan tới hoạt động núi lửa ở Tây Nguyên, làm cơ sở cho việc nhìn nhận rõ nét hơn về cấu trúc địa chất, địa hình và các dạng tài nguyên tự nhiên có tính đặc thù, đặc sắc của hang động núi lửa. Kết quả tổng hợp được vị trí phân bố của hàng trăm điểm biểu hiện địa chất lý thú như các miệng núi lửa, hang động núi

Research for the classification of volcanic caves in the Central Highlands

Thi Hai Yen Dang^{1,2*}, Dinh Sac Pham^{1,2},
Trung Minh Nguyen^{1,2}

¹Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,

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

²Vietnam National Museum of Nature, Vietnam Academy of Science and Technology,

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

Received 6 February 2023; revised 28 February 2023; accepted 3 March 2023

Abstract:

Volcanic caves in Central Highlands have been discovered since 2007. This is a volcanic cave system with the largest scale, length and uniqueness in Southeast Asia. The discovery has opened up many new research directions (specialised, interdisciplinary earth science and life science), with many scientific and technological projects at different levels... Since the volcanic cave system in the Central Highlands was discovered, there have not had any publications on the taxonomy of Vietnamese volcanic caves. In the practice of studying volcanic caves, there are many methodologies to classify caves depending on the purpose and requirements of use, such as origin, formation mechanism, distribution characteristics, morphology, or a mixture of the above classifications. In this study, the authors classified the Central Highlands volcanic caves according to the mixture of the above classifications and other uses, such as scientific caves, mass caves, prehistoric caves, adventure cave, etc.

Keywords: Central Highlands, classification, distribution, formation mechanism, origin, volcanic caves.

Classification number: 1.5

lửa, thác nước, đá basalt cột, basalt bột, hóa thạch... phân bố rải rác trên 5 tỉnh Tây Nguyên. Đây là một trong các nguồn tài liệu định hướng điều tra nghiên cứu ngoài thực địa để xác lập và định danh di sản.

2.2. Phương pháp viễn thám

Nghiên cứu đã thu thập các tài liệu ảnh viễn thám (ảnh vệ tinh, ảnh máy bay, ảnh google map...) trên diện phân bố đá núi lửa, đặc biệt là các khu vực có các biểu hiện địa chất lý thú (theo kết quả tổng hợp kế thừa) để phân tích, giải đoán ảnh. Kết quả giải đoán ảnh viễn thám đã chỉ ra đặc điểm địa hình, địa mạo, vị trí các miệng núi lửa, hang động núi lửa, thác nước cũng như diện phân bố đá núi lửa, cấu trúc - kiến tạo... Đây là nguồn tài liệu tốt, phục vụ trực tiếp cho công tác điều tra khảo sát thực địa. Phương pháp này kết hợp với phương pháp điều tra xã hội học (thu thập thông tin phiếu điều tra, phỏng vấn

người dân) đã mang lại hiệu quả cao trong quá trình khảo sát thực địa, xác lập di sản.

2.3. Phương pháp khảo sát thực địa

Khảo sát điều tra theo diện rộng: Sau khi tổng hợp, kế thừa tài liệu về các biểu hiện địa chất lý thú, phiếu điều tra, luận giải tài liệu viễn thám, nghiên cứu đã tiến hành khảo sát theo diện rộng trên toàn vùng Tây Nguyên. Công tác điều tra khảo sát thực địa đã kiểm chứng được mức độ tin cậy/chính xác của các nguồn tài liệu được định hướng trước thực địa. Kết quả khảo sát điều tra theo diện rộng đã xác lập được cụ thể các DSDC, các di sản kép/hỗn hợp (DSDC và di sản văn hóa - DSVH); xác lập được các kiểu hang (hang thực thụ, hang mái che, hang hàm ếch) và độ tập trung phân bố của các DSDC.

Khảo sát điều tra nghiên cứu chi tiết: Được tiến hành sau khi có kết quả khảo sát theo diện rộng. Kết quả khảo sát thực địa theo diện rộng đã xác định được hang núi lửa thực thụ ở Tây Nguyên chỉ phân bố tập trung ở Krông Nô (Đắk Nông); ở Krông Ana (Đắk Lắk) có 1-2 hang nhưng đã bị ngập nước do thủy điện Buôn Kuốp. Hang hàm ếch phân bố hầu hết trên các thác nước chảy trên đá basalt ở Tây Nguyên. DSVH trong hang động núi lửa chủ yếu là di tích tiền sử, còn hang mái che chủ yếu là di tích lịch sử. Chúng tôi đã tập trung điều tra nghiên cứu chi tiết trên cả 3 lĩnh vực di sản (DSDC, đa dạng sinh học - ĐDSH và DSVH) trong hang động núi lửa Krông Nô (Đắk Nông).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân loại theo nguồn gốc thành tạo

Theo nguồn gốc thành tạo, hang động ở Tây Nguyên được chia ra thành nhóm hang nguyên sinh và thứ sinh [8].

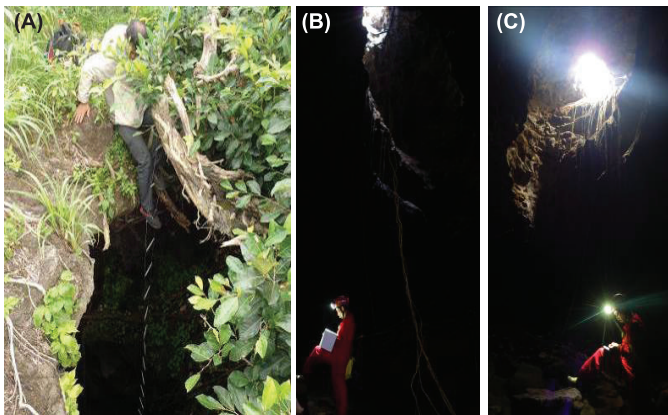
Nhóm hang nguyên sinh: Đây là những hang được thành tạo đồng thời với quá trình hình thành đá gốc/đá mẹ, tiêu biểu là hệ thống hang động núi lửa ở Krông Nô. Có thể nói cho đến nay, nhóm hang nguyên sinh chỉ được tìm thấy trong đá basalt, không thấy trong các đá núi lửa khác cũng như tất cả các loại đá khác ở Tây Nguyên. Đá basalt ở Tây Nguyên có nhiều loại, được hình thành chủ yếu qua hàng chục đợt phun trào trong giai đoạn Neogen - Đệ tứ, nhưng hang động núi lửa chỉ được tìm thấy phân bố trong đá basalt của hệ tầng Xuân Lộc (tuổi Pleistocen giữa 774.000-129.000 năm BP) - loại đá núi lửa/phun trào basalt trẻ của Tây Nguyên, không tìm thấy hang trong các đá basalt cổ hơn (như Neogen). Việc không tìm thấy hang trong các thành tạo phun trào basalt Neogen có 2 lý do:

Thứ nhất, do tính chất hóa lý của dòng dung nham và môi trường không thuận lợi cho việc thành tạo hang. Muốn thành tạo được hang, dung nham basalt phải có độ nhớt thấp, chứa nhiều chất bốc (các khí CO₂, SO₂, H₂S, H₂O...) như basalt của hệ tầng Xuân Lộc với các pha có tuổi 700.000-200.000 năm BP (tiêu biểu ở khu vực núi lửa Chư B'Luk). Về lý thuyết, các dung nham basalt Neogen cũng có thể hình thành hang nguyên sinh, nhưng phải có điều kiện môi trường thích hợp, đó là: địa hình

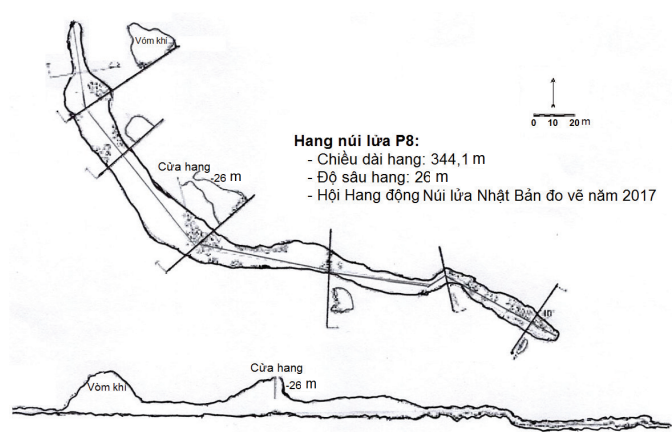
phải đủ dốc, dung nham phải được chảy theo các khe trũng địa hình có độ dốc lớn và zích zắc. Khi dòng dung nham phun lên mặt đất, tuôn chảy theo địa hình này sẽ tạo nên dòng chảy rồi và chảy xoắn, tạo nên khoảng trống ở giữa để hình thành hang khi nguội lạnh/đông cứng. Thực tế tìm kiếm hang động của nghiên cứu chưa thấy loại hang này trên các đá basalt Neogen.

Thứ hai, hang động trong đá basalt Neogen cũng có thể đã được hình thành ở những pha phun trào basalt có độ nhớt thấp (tương tự như basalt hệ tầng Xuân Lộc) [9], nhưng đã bị sập lở và phong hóa, không còn được bảo tồn. Thực tế tìm kiếm DSĐC liên quan tới phun trào basalt ở Tây Nguyên đã cho thấy một dấu hiệu tuyệt vời cho tìm kiếm hang động là có sự hiện diện phổ biến của đá basalt bọt với đá basalt pahoe-hoe (thực chất đây là minh chứng cho dòng dung nham có độ nhớt rất thấp). Các đá basalt đặc xít hay ít lỗ rỗng (nghèo chất bốc) không có dấu hiệu thành tạo hang. Một số nơi có basalt bọt như ở thác Pa Sĩ (Kon Tum), Phú Cường, Thác 50 (Gia Lai), thác Pren, Đam B'ri, Hang Gió/thác Voi (Lâm Đồng)... không tìm thấy hang. Tại thác hang Dơi (K'Bang, Gia Lai), chúng tôi thấy có đá basalt bọt, basalt pahoe-hoe và thấy cả giếng trời trên trần của hang hàm ếch... giống như một phần của hang động ở Krông Nô. Nhưng khi mở rộng diện khảo sát tìm kiếm ra khu vực xung quanh thác, kết hợp với phỏng vấn người dân sở tại (thường xuyên đi bắt dơi) để tìm kiếm hang, kết quả đều cho không có hang nào khác ngoài hang Dơi ở đây.

Theo cơ chế thành tạo cửa hang, nhóm hang nguyên sinh có thể được phân chia thành 2 kiểu. Kiểu thứ nhất, hang có cửa nguyên sinh, thường phân bố ở độ sâu lớn (vài chục mét), cửa hang thường dốc đứng và có độ sâu hàng chục mét, được hình thành do thoát khí liên tục trong quá trình thành tạo hang nguyên sinh. Điển hình cho hang kiểu này là hang P8 và P20 có cửa hang sâu dựng đứng 25-26 m (hình 1). Kiểu thứ 2, hang có cửa thứ sinh, hang thường phân bố ở độ sâu không lớn (<10 m), tại cửa hang thường xuất hiện đồng đồ lở lớn án ngữ, gồm các tầng đá basalt xếp chồng hỗn độn do hiện tượng sập trần hang tại các vị trí xung yếu/vòm tụ khí tạo ra.



Hình 1. Hang P8. (A) Cửa hang; (B, C) Miệng hang nguyên sinh sâu 25 m [4].



Hình 2. Sơ đồ hang núi lửa P8 ở Krông Nô, Đắk Nông [10].

Các vị trí xung yếu của hang núi lửa được hình thành ngay trong quá trình thành tạo hang, bao gồm: các vòm tụ khí (hình 2), giếng trời, nơi phân nhánh hang (ngã ba hang). Sau khi hang được thành tạo và dung nham đông cứng hoàn toàn, trần hang tại các vòm khí, giếng trời hay ngã ba hang thường có diện tích rộng và mỏng hơn những chỗ khác, nên có kết cấu yếu và bị sập lở trong quá trình ngoại sinh, tạo nên cửa hang thứ sinh (hình 3-5). Phần lớn hang động (>80%) trong tổng số hang núi lửa ở Krông Nô có cửa hang thứ sinh.

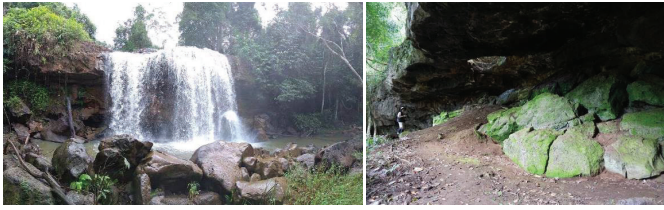


Hình 3. Cửa hang thứ sinh (C0) nhìn từ trong ra.

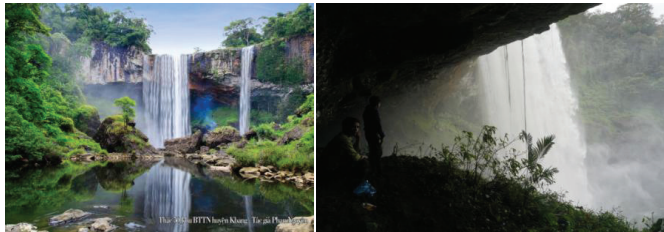
Hình 4. Cửa hang thứ sinh tại ngã 3 hang C6'.

Hình 5. Giếng trời trong hang P3.

Nhóm hang thứ sinh: Đây là những hang được thành tạo trong quá trình ngoại sinh. Kết quả điều tra nghiên cứu, khảo sát thực địa nhận thấy, quá trình hoạt động núi lửa có nhiều pha phun trào khác nhau với các đặc điểm khác nhau và thời gian xảy ra khác nhau. Phun trào thường có sự đan xen: có những đợt phun trào là basalt thực thụ, nhưng cũng có những đợt chỉ là tro vụn núi lửa. Thậm chí ngay trong một đợt, lúc đầu là phun tro vụn núi lửa, sau đó là phun trào basalt thực thụ, hoặc giữa các pha phun trào xảy ra cách nhau hàng triệu năm, khi mà đá của pha trước đã bị phong hóa cho lớp bột sét laterit khá dày, pha sau phủ lên lớp vỏ phong hóa. Vì thế đã xảy ra hiện tượng các thực thể tro vụn núi lửa hay lớp vỏ phong hóa (có kết cấu yếu) nằm xen kẽ trong đá basalt (có kết cấu vững chắc). Trong quá trình ngoại sinh, nước sẽ xâm thực, rửa trôi các phần có kết cấu yếu, tạo nên các khoảng trống rỗng và hình thành hang trong đá basalt theo cơ chế bào mòn - rửa trôi. Các hang hàm ếch rất phổ biến trên các thác nước ở Tây Nguyên là điển hình cho loại hình thành tạo này (hình 6 và 7). Các hang (như Chùa Hang) ở đảo Lý Sơn, tỉnh Quảng Ngãi cũng được hình thành theo phương thức này, nước biển xâm thực vào nơi có kết cấu yếu của tập đá phun trào tạo nên hang.



Hình 6. Hang hàm ếch ở thác hang Dơi, K'Bang, Gia Lai.



Hình 7. Hang hàm ếch ở thác 50/thác Hang Én Khu bảo tồn thiên nhiên Kon Chư Răng, K'Bang, Gia Lai.

3.2. Phân loại theo cơ chế thành tạo

Theo cơ chế thành tạo, hang động được phân chia thành các loại: tụ khí và co rút thể tích, chảy rôi, chảy xoắn, bào mòn rửa lũa/xâm thực, đá xếp chồng/mái che [8].

Hang được hình thành do tụ khí và co rút thể tích: Kết quả khảo sát, nghiên cứu đến nay cho thấy, hang núi lửa thực thụ ở Tây Nguyên chỉ phân bố trong đá basalt bọt. Đây là đá basalt rất giàu chất bốc (khí/gaz) nên có độ nhớt rất thấp. Khi dòng dung nham có độ nhớt thấp, giàu chất bốc phun trào và tuôn chảy trên bề mặt địa hình, bề mặt tiếp xúc với không khí (ở phía trên) và tiếp xúc với đất (ở phía dưới) sẽ nguội lạnh, đông cứng trước và tạo thành vòm khuôn cứng dạng ống. Trong khi đó, lượng khí trong dòng dung nham được tách ra và bốc lên phía trên bị ngăn bởi vòm cứng không thoát ra được khỏi ống dung nham và tích tụ ở phần dưới vòm cứng bên trong vòm ống dung nham tạo nên trong ống dung nham có hai thể riêng biệt (thể khí và thể lỏng). Thể khí luôn có xu hướng gia tăng, bốc lên và thoát ra khỏi thể dung nham. Thể lỏng/dung nham trong lòng ống vẫn tuôn chảy trong khuôn ống dung nham. Sự gia tăng của thể khí chính là sự gia tăng áp suất (tăng áp) trong ống dung nham làm cho thể lỏng/dòng dung nham trong ống chảy nhanh và mạnh hơn. Lượng khí bốc thoát ra từ dòng dung nham luôn được gia tăng bởi lượng khí sinh ra do tương tác nhiệt giữa dung nham và môi trường trên mặt đất (thảm thực vật, bùn đất...). Minh chứng cho sự tăng áp của thể khí trong ống dung nham là các vòm tụ khí, giếng trời/miệng hang nguyên sinh. Trong trường hợp lượng khí tích tụ trong vòm ống dung nham có áp suất đủ lớn thì vòm khí mở rộng và dâng cao, phá vỡ trần hang để thoát khí lên trên/ra ngoài, tạo nên những cửa hang nguyên sinh với miệng dốc đứng. Khi núi lửa ngừng phun trào, nguồn cung cấp dung nham và nguồn nhiệt sẽ bị ngắt, khi đó sẽ xảy ra hiện tượng co rút thể tích, cân bằng trọng lực và nguội lạnh toàn bộ, tạo thành hang ống dung nham. Đây cũng chính là nguyên nhân/nguyên lý tạo nên miệng núi lửa của phun trào trung tâm có hình phễu và khe thoát dòng. Hang có sự phân nhánh, phân tầng, phụ thuộc vào bề mặt địa hình cổ. Bề mặt địa hình cổ càng bằng phẳng

thì độ phân nhánh hang càng mở rộng. Ngược lại, địa hình cổ càng nghiêng, dốc thì độ phân nhánh của hang càng ít, thậm chí không phân nhánh như hang C1, C9... Những hang được thành tạo theo cơ chế này chính là những hang thuộc nhóm hang nguyên sinh hay nội sinh, được thành tạo ngay trong quá trình phun trào và nguội lạnh của dòng dung nham [11].

Hang hình thành do dòng dung nham chảy rôi, chảy xoắn: Tại các khu vực có nền địa hình cổ phân cắt phức tạp và dốc, khi dòng dung nham tuôn chảy theo các khe dốc và zích zắc sẽ bị chảy rôi, chảy xoắn. Chính hiện tượng chảy rôi, chảy xoắn đã tạo nên các khoảng không giữa dòng dung nham, khi nguội lạnh/đông cứng cũng tạo thành hang. Với cơ chế thành tạo kiểu này thì hang núi lửa có thể được hình thành trong tất cả các đá phun trào basalt ở Tây Nguyên, nhưng thực tế điều tra nghiên cứu loại hang này chưa được phát hiện, chưa tìm thấy các dấu hiệu đặc trưng.

Hang hình thành do bào mòn xâm thực: Đây chính là loại hang thuộc nhóm hang thứ sinh đặc trưng như nêu trên. Dựa vào hướng xâm thực ngang hay dọc so với địa hình, hang có những kiểu khác nhau. Hang hàm ếch rất phổ biến ở các thác nước chảy trên đá basalt Tây Nguyên, được thành tạo do quá trình xâm thực ngang tại ranh giới địa tầng hay ranh giới giữa các đợt phun trào basalt (hình 6 và 7). Hiện tượng xâm thực dọc theo địa hình/dòng chảy basalt cũng có nhưng chưa đủ điều kiện để hình thành hang. Để hình thành hang thực thụ theo cơ chế này cần phải có nước chảy - nước rửa lũa, bào mòn xâm thực các lớp tro vụn núi lửa để tạo nên đầy đủ cả hai điều kiện “cần” và “đủ”. Điều kiện cần là có sự xen kẽ giữa các tập đá basalt với các tập tro vụn núi lửa hoặc tầng phong hóa, điều kiện đủ là phải có nước rửa lũa/xâm thực để tạo thành hang. Thực tế khảo sát ở Tây nguyên cho thấy chưa xác lập được hang thành tạo theo kiểu này, chỉ mới thấy một số biểu hiện (không điển hình) cho cơ chế này với quy mô nhỏ, được quan sát thấy ở một số suối chảy trên đá basalt - đó là các mạch/ống chảy ngầm nhỏ ở suối Đắc Tít, Gia Nghĩa, Đắc Nông (hình 8).



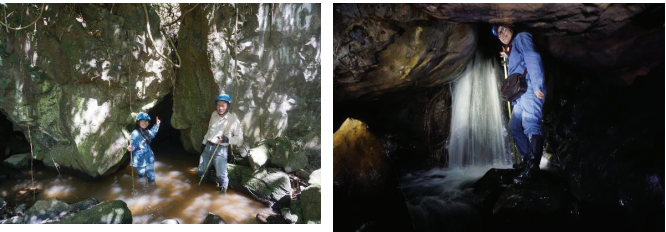
Hình 8. Bào mòn rửa trôi đá basalt bởi dòng chảy ngầm theo các khe nứt ở suối Đắc Tít, Gia Nghĩa, Đắc Nông.

Hang được hình thành do đá xếp chồng tự nhiên: Tại các đới đứt gãy kiến tạo, các rãnh xâm thực sâu của địa hình, các khe/sườn dốc... thường có sự trượt lở, chồng lấp/xếp chồng tự nhiên của các khối tảng đá gốc đã tạo nên các khe hở và khoang trống. Các khoang trống liên thông với nhau tạo nên hang, các hang này được chúng tôi gọi là hang mái che - do sự che chắn/xếp chồng của các khối tảng tạo thành hang. Với cơ chế này, hang mái che phân bố rải rác ở các khe dốc, sườn dốc của các núi đá magma và đá biến chất (có độ bền vững cao), khá phổ biến ở Tây Nguyên. Điển hình cho loại hang này là các hang: Bộ Đội/hang H5 (hình 9) và Đắc Tua

(hình 10) ở Krông Bông (Đắk Lắk); hang Dơi (hình 11) ở Di Linh và hang Thoát Y (hình 12 và 13) ở Vườn quốc gia Cát Tiên (Lâm Đồng)... Quy mô của hang phụ thuộc vào kích thước các khối tảng, độ dốc địa hình/khe dốc và quy mô xếp chồng/xếp đồng của các khối tảng. Cấu tạo của hang mái che thường phức tạp, muôn hình muôn vẻ, phân nhánh, phân tầng lộn xộn, không rõ ràng và không có quy luật bởi sự thành tạo rất ngẫu nhiên từ sự lăn, trượt lở, xếp chồng của các khối tảng đá gốc.



Hình 9. Một khoang trong hang Bộ Đội (H5) ở Krông Bông. Hình 10. Một khoang hang Đắk Tua. Hình 11. Cửa hang Dơi ở Di Linh.



Hình 12. Cửa hang Thoát Y ở Vườn quốc gia Cát Tiên, Lâm Đồng do xếp chồng khối tảng basalt. Hình 13. Thác nước nhỏ trong hang Thoát Y được chảy qua khe các khối tảng đá basalt.

Trên cơ sở kết quả điều tra nghiên cứu, kết quả phân loại về hang núi lửa được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Phân loại hang núi lửa ở Tây Nguyên.

Nguồn gốc	Cơ chế thành tạo	Đặc trưng phân bố	Ví dụ điển hình
Nguyên sinh/ nội sinh	Co rút thể tích	- Chỉ có trong các đá basalt bọt/basalt lỗ hổng. - Có đủ các loại: hang lộ thiên, hang ngầm, hang khô, hang ướt với đa dạng các loại cửa hang. - Mức độ phân nhánh, phân tầng phụ thuộc vào địa hình cổ. - Quy mô phân bố phụ thuộc vào quy mô và số lần/số pha phun trào.	Hệ thống hang động núi lửa Chư B'Luk ở Krông Nô, Đắk Nông; hang C (C1-C9), hang P (từ P1-P20) và hang T (T1-T10)
	Chảy rối, chảy xoắn	- Có thể có trong các đá basalt. - Phân bố trên địa hình cổ dốc, phức tạp, có nhiều rãnh dốc và zích zắc.	Chưa tìm thấy ở Tây Nguyên
Thứ sinh/ ngoại sinh	Bào mòn xâm thực	- Phân bố ở các vách kiến tạo, lộ ra các ranh giới địa tầng hoặc pha phun trào và có tác động của nước. - Có 2 loại hang chủ yếu: hang hàm ếch (xâm thực ngang) và cổng ngầm (xâm thực dọc so với hướng dốc địa hình). - Cấu tạo đơn giản, không phân nhánh phân tầng. - Quy mô hang phụ thuộc vào quy mô và đặc điểm của đối tiếp xúc, quy mô và cường độ xâm thực.	Hang hàm ếch ở rất nhiều thác: Thác 50, hang Dơi, Phú Cường (Gia Lai); thác Buôn Nui, Dray Nur (Đắk Lắk); thác Dray Sáp, Lưu Ly, Liêng Lung (Đắk Nông); thác Đam Bri, Pren, Voi (Lâm Đồng)...
	Xếp chồng	- Phân bố ở các khe suối, rãnh phân cắt địa hình, sườn dốc địa hình, đối đáp vô kiến tạo... trên tất cả các loại đá gốc. - Cấu tạo rất phức tạp, phân nhánh, phân tầng không rõ ràng, hiếm có khoảng lối hoàn toàn. - Quy mô hang phụ thuộc vào số lượng, kích thước và quy mô lăn trượt các khối tảng đá gốc.	Hang Dơi ở Đắk Glei (Kon Tum), Bộ Đội (H5), Đắk Tua, Jang Reh (Đắk Lắk); hang Dơi ở Di Linh, Thoát Y ở Vườn quốc gia Cát Tiên (Lâm Đồng)...

3.3. Phân loại theo đặc điểm phân bố

Theo đặc điểm phân bố, hang được phân loại một cách tương đối so với mực nước ngầm hiện tại và sự xuất lộ của cửa hang.

Theo sự phân bố của hang so với mực nước ngầm hiện tại: Hang có thể được chia ra 2 loại: hang khô và hang ướt/hang nước. Hang khô là hang nằm trên mực nước ngầm hiện tại. Hang ướt/hang nước là hang nằm dưới mực nước ngầm hiện tại, luôn bị ngập nước (hình 14). Hệ thống hang động núi lửa Chư B'Luk ở Krông Nô (Đắk Nông) có tới trên 50 hang, trong đó có những hang bị ngập nước. Hang nước là nguồn lưu trữ và cung cấp nước trong vắt quanh năm cho thác Lụa và hồ Tắm Tiên ở khu vực đầu nguồn suối nước trong, góp phần tạo nên phong cảnh ngoạn mục cho khu du lịch Dray Sáp. Những hang nước liên thông với sông Sêrêpôk rất có thể còn là nơi cư ngụ của loài cá lăng quý hiếm, vì thế thi thoảng trên dòng sông nhỏ này, người dân lại bắt được những con cá lăng nặng 30-50 kg. Sau khi có hồ thủy điện, số lượng hang nước ở lưu vực hồ có thể tăng lên, trong đó có thể có cả những hang chứa di tích tiền sử và các di sản khác đã bị ngập nước, chưa được tìm kiếm, xác lập. Loại hang này còn ẩn chứa nhiều điều bí ẩn, nhưng rất tiếc chưa được điều tra nghiên cứu trong khuôn khổ đề tài này.



Hình 14. Cửa hang nguyên sinh và dao động mực nước ngầm theo mùa trong năm của hang nước ở Dray Sáp.

Theo sự xuất lộ của cửa hang: Hang có thể được chia ra hang lộ thiên và hang ngầm. Hang lộ thiên là hang có cửa lộ ra trên mặt địa hình (cửa lộ thiên), con người có thể ra vào được để khảo cứu. Hang ngầm là hang không có cửa, con người không thể ra vào được. Có thể trước đây, khi thành tạo hang đã từng có cửa, nhưng vì một lý do nào đó, cửa hang đã bị lấp kín như sập trần lấp kín cửa hang (do ngoại sinh), hoặc dung nham pha sau chôn lấp cửa hang (do nội sinh)... Hang động núi lửa thường có độ kết cấu kém, dễ bị sập trần, mặt khác, hoạt động phun trào thường có nhiều giai đoạn và nhiều pha phù chum lên nhau. Vì thế, trong hệ thống hang động núi lửa ở Krông Nô, các yếu tố ngoại sinh và nội sinh đều có thể hình thành các hang ngầm. Để tìm kiếm hang động ngầm cần phải tiến hành một số phương pháp địa vật lý, không nằm trong khuôn khổ đề tài này.

3.4. Phân loại khác

Ngoài 3 cách phân loại nêu trên, hang động còn có thể được phân loại theo các mục đích khác nhau. Để khai thác bền vững, hiệu quả và an toàn các giá trị di sản hang động, hang núi lửa ở Tây Nguyên nói chung và ở Krông Nô (Đắk Nông) nói riêng được phân chia theo mục đích sử dụng chủ yếu như: hang khoa học, đại chúng, người tiền sử, mạo hiểm...

Hang khoa học: Là những hang còn bảo tồn các tư liệu quan trọng, có ý nghĩa lớn cho nghiên cứu khoa học nhưng lại rất nhạy cảm, dễ biến đổi và bị phá hủy bởi sự hiện diện của con người. Những hang này chỉ dùng cho nghiên cứu khoa học, phục vụ chủ yếu cho đối tượng là các nhà khoa học, nghiên cứu, sinh viên chuyên ngành về địa chất và sinh học - những người đã được trang bị và hiểu biết những kiến thức liên quan để bảo tồn. Tại hệ thống hang động ở khu vực núi lửa Chư B'Luk (Krông Nô), chỉ có 2 hang là C7 và P20 được xếp vào loại hang này.

Hang người tiền sử: Là những hang còn bảo tồn các tư liệu/di tích của người tiền sử (như các di tích: cư trú, công xưởng, mộ táng, trại săn tạm thời...). Đặc biệt là những hang chứa di tích mộ táng đã được khai quật và trưng bày bảo tồn tại chỗ. Những hang này mang yếu tố tâm linh, di vật trưng bày tại chỗ có di cốt của người tiền sử (hộp sọ, xương chân tay, ma nơ canh...), vì thế trong công chúng không phải ai cũng thích thưởng ngoạn. Cho nên, cần có sự phân loại này để có phương thức bảo tồn phù hợp, cảnh báo trước để cộng đồng du khách tham quan chuẩn bị tốt về mặt tâm thế. Hệ thống hang động núi lửa Chư B'Luk có tới 10 hang chứa di tích tiền sử, nhưng hang có di cốt người tiền sử mới chỉ được phát hiện ở hang C6.1.

Hang mạo hiểm: Là những hang núi lửa có cửa vào dốc đứng (sâu hàng chục mét), rất nguy hiểm, người bình thường không thể vào hay ra một cách tự nhiên mà phải dùng thiết bị chuyên dụng như: dây leo chuyên dụng, thang/thang dây... Những hang này phục vụ cho các đối tượng/du khách ưa thích cảm giác mạnh và có kỹ năng leo chèo. Thuộc loại hang này, trong hệ thống hang động núi lửa Krông Nô có 2 hang là P8 và P20 với miệng sâu thẳng đứng 25-26 m.

Hang đại chúng: Là hang phục vụ mọi đối tượng du khách, đại đa số công chúng ưa thích khám phá, thưởng ngoạn hang động. Phần lớn hệ thống hang động núi lửa ở Krông Nô đều phục vụ đại đa số công chúng, nhưng trước khi mở cửa đón khách tham quan, các nhà đầu tư phải xử lý chống sập lở trần hang, đảm bảo độ an toàn tuyệt đối cho du khách.

4. Kết luận

Cho đến nay, kết quả tìm kiếm hang động núi lửa ở Tây Nguyên đã xác lập hang động núi lửa nói chung mới chỉ được tìm thấy phân bố trong các đá phun trào bazơ (basalt), không có trong các đá phun trào axit và trung tính; hang động núi lửa thực thụ chỉ phân bố trong các đá basalt bọt/lỗ hồng thuộc hệ tầng Xuân Lộc (tuổi 774.000-129.000 năm BP).

Qua kết quả điều tra nghiên cứu, hang động núi lửa Tây Nguyên được phân loại theo nguồn gốc thành tạo, cơ chế thành tạo, phân loại theo đặc điểm phân bố và theo mục đích sử dụng chủ yếu, như hang khoa học, hang đại chúng, hang người tiền sử và hang mạo hiểm.

Hang động núi lửa đã trở thành điểm đến du lịch của nhiều quốc gia trên thế giới, song ở Việt Nam mới được chú ý trong thời gian gần đây. Việc nghiên cứu về hang động núi lửa ở nước ta vẫn còn khá hạn chế hoặc mới chỉ đang trong giai đoạn bước đầu. Phân loại đúng loại hình, mục đích sử dụng có ý nghĩa khoa học (dựa trên quá trình hình thành, đặc điểm địa chất, địa mạo...) và làm cơ sở cho hoạt động phát triển kinh tế, xã hội tại địa phương.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn TS La Thế Phúc - chủ nhiệm đề tài TN17/T06, nhiệm vụ Hỗ trợ nghiên cứu viên cao cấp mã số NCVCC33.01/22-23, nhiệm vụ KH&CN cấp cơ sở chọn lọc mã số CSCL33.01/22-23, Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup (VINIF) đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L.T. Phuc (2008), *Report on The Topic "Investigation and Research of Geological Heritage to Build a Geopark and Protect The Environment in The Trinh Nu Waterfall Area, Cujut District, Dak Nong Province, Vietnam"*, Bao Museum of Geology (in Vietnamese).
- [2] L.T. Phuc, H. Tachihara, T. Honda, et al. (2015), "Unique volcanic cave geological heritage in Dak Nong has been discovered and set a record", *The Journal of Geology*, **349**, pp.28-38 (in Vietnamese).
- [3] B. Korbely (2014), "Diverse volcanic features as dominant landscape elements and pillars of geotourism in Bakony-Balaton Geopark, Hungary", *Workshop Geoparks in Volcanic Regions - Sustainable Development Strategies*, 73pp.
- [4] H. Tachihara, T. Honda, L.T. Phuc, et al. (2014), *Press Release "Announcement of Survey Results of Volcanic Caves in Krong No Area, Dak Nong province, Central Highlands, Vietnam"*, General Department of Geography Vietnamese Minerals and Substances (in Vietnamese).
- [5] H. Tachihara (2012), *Vietnam Volcanic Cave Project Preliminary Report*, NPO Vulcano Speleological Society, Japan.
- [6] H. Tachihara (2014), *Vietnam Volcanic Cave Project Intermediate Report*, NPO Vulcano Speleological Society, Japan.
- [7] H. Tachihara, T. Honda (2015), *Volcanic Cave Project Intermediate Report*, NPO Vulcano Speleological Society, Japan.
- [8] L.T. Phuc (2020), *Report on The Topic "Research on Cave Heritage Values, Proposal to Build an On-Site Conservation Museum in The Central Highlands: Taking The Example of Volcanic Caves in Krong No, Dak Nong Province" (Code TN17/T06)*, Vietnam Academy of Science and Technology (in Vietnamese).
- [9] L.T. Phuc, L.T. Tuat, T.Q. Hai, et al. (2015), "Caves in basalts in Krong No area, Dak Nong province, Vietnam", *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, **31(2)**, pp.36-46.
- [10] H. Tachihara, Y. Chikano (2018), *Vietnam Volcanic Cave 2017 Survey Report*, NPO Vulcano Speleological Society, Japan.
- [11] Commission on Volcanic Caves (2021), *UIS Commission on Volcanic Caves Newsletter No.77*, 85pp.

Bổ sung loài *Primulina sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang cho khu hệ thực vật Việt Nam

Hoàng Thị Thao¹, Lữ Thị Ngân², Đỗ Văn Trường^{2*}

¹Trường Đại học Nông - Lâm Bắc Giang, Thị trấn Bích Động, huyện Việt Yên, tỉnh Bắc Giang, Việt Nam

²Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/2/2022; ngày chuyển phản biện 14/2/2022; ngày nhận phản biện 8/3/2022; ngày chấp nhận đăng 11/3/2022

Tóm tắt:

Trong phạm vi bài báo này, các tác giả bổ sung loài thực vật *Primulina sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang thuộc họ Tai voi (*Gesneriaceae*) cho khu hệ thực vật Việt Nam; mô tả chi tiết đặc điểm hình thái, minh họa đặc điểm hình thái đặc trưng kèm theo các thông tin về phân bố, đặc điểm sinh học, sinh thái học và phân loại. Loài này trước đây được phát hiện và mô tả ở khu vực núi đá vôi tỉnh Quảng Tây, Trung Quốc. Các mẫu vật của loài này thu được từ các quần thể ghi nhận ở Việt Nam ít có sự biến đổi về hình thái do điều kiện lập địa và khí hậu là tương đối đồng nhất ở các khu vực phân bố. Hơn nữa, so với mẫu chuẩn thu được ở Trung Quốc, các mẫu thu được ở Việt Nam có số lượng hoa xim ở mỗi cây và số lượng hoa trên mỗi xim ít hơn, kích thước lá bắc dài hơn, tràng hoa dài hơn.

Từ khóa: khu hệ thực vật Việt Nam, loài bổ sung, núi đá vôi, *Primulina*, *Primulina sinovietnamica*.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Mở đầu

Chi *Primulina* Hance được mô tả là một chi đơn loài (*Primulina tabacum* Hance) trong họ Tai voi [1]. Chi này có đặc điểm hình thái đặc trưng như bao hoa dạng ống với các cánh môi đều, trái thành mặt phẳng dạng đĩa. Nghiên cứu sau đó, một số tác giả đã đặt loài *P. tabacum* thuộc chi *Chirita* (Buch.-Ham.) do chúng có các đặc điểm hình thái tương tự nhau như: vôi nhụy xẻ, cây gần như không có thân, lá tập trung ở gốc và gần như mọc đối. Hình thái hoa của loài *P. tabacum* có hình dạng bất thường so với các loài trong chi *Chirita* có thể là do kết quả của quá trình thay đổi tác nhân thụ phấn từ ong sang bướm [2, 3].

Nghiên cứu mối quan hệ phát sinh dựa trên dữ liệu phân tử chỉ ra rằng, loài *P. tabacum* nằm trong nhánh *Chirita* sect. *Gibbosaccus*, trong khi chi *Chirita* là đa phát sinh dòng [3-5]. Dựa trên kết quả nghiên cứu mối quan hệ phát sinh chủng loại, A. Weber và cs (2011) [5] đã chuyển các loài thuộc chi *Chiritopsis* W.T. Wang, *Wentsaiboea* D. Fang & H.D. Qin và phần lớn các loài thuộc *Chirita* sect. *Gibbosaccus* sang chi *Primulina* do nguyên tắc ưu tiên danh pháp trong phân loại học. Chi *Chirita* sau đó đã bị loại bỏ. Chi *Primulina* hiện nay được xem là một trong những chi lớn của họ Tai voi. Chi này bao gồm khoảng 230 loài và phân bố rộng khắp khu vực núi đá vôi của phía nam Trung Quốc và phía Bắc Việt Nam. Các loài trong chi này dạng thân thảo lâu năm, lá thường dày, lá và hoa có hình dạng và màu sắc đẹp nên là nguồn tài nguyên cây cảnh tiềm năng [3, 5].

Chi *Primulina* đã được quan tâm nghiên cứu khá chi tiết và đầy đủ ở Trung Quốc, tuy nhiên ít được quan tâm nghiên cứu về tính đa dạng và phân loại ở Việt Nam, đặc biệt là nghiên cứu khám phá ở các khu vực núi đá vôi hẻo lánh. Trong *Thực vật chí Việt Nam*, V.X. Phương (2018) [6] đã đề cập đến 18 loài trong nhóm *Chirita* sect. *Gibbosaccus* thuộc họ Tai voi, tuy nhiên danh pháp của các loài này cần được thay đổi để phù hợp với kết quả nghiên cứu gần đây. Trong quá trình điều tra và nghiên cứu tính đa dạng họ Tai voi ở Việt Nam, các tác giả đã thu thập được một vài mẫu của một loài *Primulina* ở khu vực núi đá vôi của tỉnh Lạng Sơn. Sau khi so sánh mẫu vật với các mẫu chuẩn và bản mô tả gốc của các loài *Primulina* đã biết, các mẫu trên được định loại là loài *P. sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang thuộc họ Tai voi, loài này trước đây mới chỉ ghi nhận cho khu vực núi đá vôi tỉnh Quảng Tây, Trung Quốc, giáp với khu vực biên giới Việt Nam - Trung Quốc [7]. Như vậy, nghiên cứu này đã bổ sung loài *P. sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang cho khu hệ thực vật Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Mẫu vật được thu thập từ nghiên cứu ngoài thực địa ở khu vực núi đá vôi huyện Bắc Sơn và Hữu Lũng, tỉnh Lạng Sơn trong giai đoạn 2020-2021. Các đặc điểm hình thái của cơ quan sinh dưỡng và sinh sản (hình dạng và màu sắc của lá, bao hoa, đài, tràng...) được quan sát, mô tả và chụp ảnh bằng máy ảnh kỹ thuật số Pentax Optio W80 trong suốt quá trình nghiên cứu ngoài thực địa.

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

Primulina sinovietnamica W.H. Wu & Q. Zhang, a new record for flora of Vietnam

Thi Thao Hoang¹, Thi Ngan Lu², Van Truong Do^{2*}

¹Bac Giang Agriculture and Forestry University,

Bich Dong Town, Viet Yen District, Bac Giang Province, Vietnam

²Vietnam National Museum of Nature, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 10 February 2022; revised 8 March 2022; accepted 11 March 2022

Abstract:

Primulina sinovietnamica W.H. Wu & Q. Zhang (Gesneriaceae), a previously known species from Guangxi province, southern China, is newly reported for the flora of Vietnam. Detailed morphological descriptions together with colour illustrations, information on phenology, ecology, distribution, and taxonomic notes are also provided. In comparison to the populations found in China, specimens of this species obtained from populations recorded in Vietnam have little morphological variation, because the site and climatic conditions are relatively homogeneous in the distribution areas. Furthermore, compared with the type specimens in China, the specimens newly collected in Vietnam have less number of cymes and a number of flowers per each cyme, longer bracts, and longer corolla.

Keywords: flora of Vietnam, limestone, new record, *Primulina*, *Primulina sinovietnamica*.

Classification number: 1.6

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp hình thái so sánh được sử dụng để định loại mẫu vật thu thập được. Các đặc điểm hình thái trên được so sánh với các mẫu chuẩn và bản mô tả gốc của các loài *Primulina* đã biết cũng như các mẫu nghiên cứu thuộc chi *Primulina* hiện đang lưu giữ tại các phòng tiêu bản: Vườn Thực vật nhiệt đới Xishuangbana, Trung Quốc (HITBC), Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Việt Nam (HN), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam (HNU), Viện Thực vật Quảng Tây, Trung Quốc (IBK), Vườn Thực vật Hoa Nam, Trung Quốc (IBSC), Viện Thực vật Côn Minh, Trung Quốc (KUN), Viện Thực vật Bắc Kinh, Trung Quốc (PE) và Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam (VNMN).

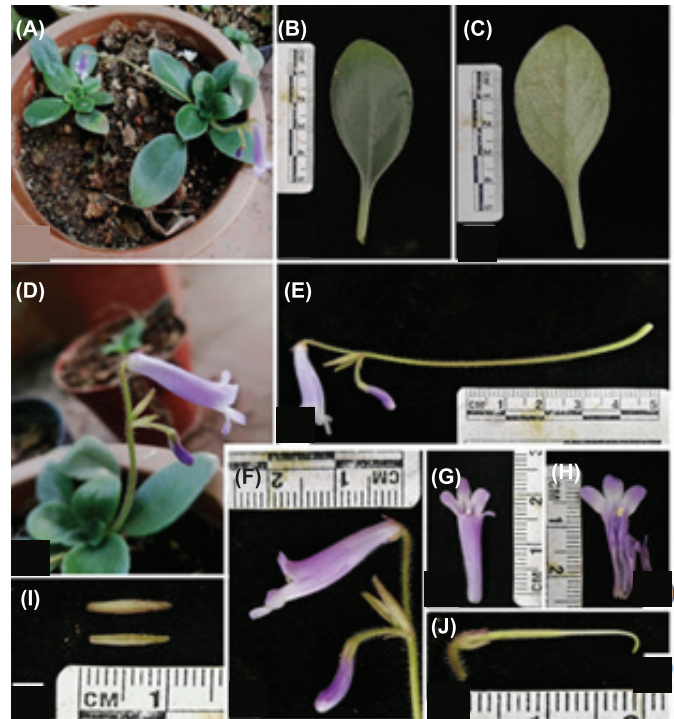
3. Kết quả và bàn luận

Hình thái của loài *P. sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang, Phytotaxa 60: 36. 2012 được thể hiện ở hình 1 và 2.

Type: China. Guangxi: Longzhou County, Longgang National Nature Reserve. 595 m, 22°30'54.03" N, 106°52'14.29" E, 30 October 2010, Wang-Hui Wu W0321 (holotype IBK!, isotype IBK!).



Hình 1. Mẫu tiêu bản của loài *P. sinovietnamica* ghi nhận ở Lạng Sơn.



Hình 2. Hình thái của loài *P. sinovietnamica*. (A) Dạng sống; (B) Lá mặt trên; (C) Lá mặt dưới; (D) Cụm hoa xim ở nách lá; (E) Hình thái cụm hoa; (F) Hoa xim và mặt bên hoa; (G) Mặt trước hoa; (H) Cấu trúc bên trong hoa; (I) Hình thái lá bắc; (J) Hình thái quả.

Mô tả: Cây thân thảo sống lâu năm, lá tập trung ở phần gốc sát đất. Cuống lá dẹt, dài 1-3 cm, rộng 1,5-3 mm, có nhiều lông nằm áp sát. Phiến lá hình elip, trứng, hay trứng - ngọn giáo, kích thước 2-6×1,2-3 cm, phiến lá dày, có nhiều lông nằm áp sát trên cả 2 mặt lá, mặt trên màu xanh thẫm, mặt dưới màu xám trắng; gốc lá hình nêm, đầu lá tù hay gần nhọn, mép lá nguyên; gân chính nổi rõ, gân bên 2-4 đôi, khó quan sát. Cụm hoa hình xim, mang 2-6 xim ở nách lá, trục cụm hoa đơn hay chia nhánh, mỗi xim mang 2-5(-8) hoa; cuống cụm hoa dài 5-11 cm, có lông tơ thưa và ít lông dính; lá bắc 2, hình ngọn giáo thuôn, kích thước 3-8×1-2 mm, có nhiều lông màu xám nằm áp sát trên cả 2 mặt, mép nguyên. Cuống hoa dài 1,5-2 cm, rộng 1 mm, có ít lông tơ và lông dính thưa. Đài 5, xẻ tới gần gốc, thùy đài hình ngọn giáo thuôn hay hình đường, kích thước 1-3×0,5 mm, bên ngoài có ít lông nằm áp sát, bên trong nhẵn, mép nguyên, đầu có mũi nhọn. Tràng hoa hình ống, màu trắng phớt tím hay màu tím nhạt, dài 1,2-2,2 cm, bên ngoài có lông mịn, bên trong có ít lông thưa; ống tràng dạng phễu hẹp, dài 0,8-1,7 cm, phần miệng rộng 4-6 mm, phần gốc rộng 2,5-3 mm; cánh môi gồm 2 phần: 2 thùy môi trên hình thuôn, kích thước 3-4×3 mm, 3 thùy môi dưới hình thuôn, lớn hơn 2 thùy môi trên, kích thước 4-5×4 mm. Nhị hữu thụ 2, dính ở phía trên gốc của ống tràng khoảng 5 mm; chỉ nhị dài 5-6 mm, thường uốn cong ở vị trí 3,5 mm, màu tím, có ít lông thưa; bao phấn dài 2 mm, nhẵn. Nhị lép 3, 2 nhị bên dài khoảng 3-4 mm, dính ở phía trên gốc của ống tràng khoảng 5 mm, màu tím nhạt, nhẵn; nhị giữa dài khoảng 0,4-0,5 mm, dính ở phía trên gốc của ống tràng khoảng 5 mm, màu tím nhạt, nhẵn. Đầu mật cao khoảng 1 mm, hình tròn, nhẵn. Bộ nhụy dài 0,8-1,2 cm, bầu hình đường, kích thước 4-5×1 mm, có lông mịn và ít lông dính; vòi nhụy dài 4-6 mm; núm nhụy hình tim, phần đầu mở rộng, có 2 thùy. Quả nang, hình đường, kích thước 16-20×2 mm, có ít lông mịn (hình 1 và 2).

Đặc điểm sinh học, sinh thái: Loài này mọc rải rác ở các khu vực khe, vách núi đá vôi ẩm, giàu mùn, hay ở khu vực miệng hang núi đá vôi. Cây thường ra hoa tháng 10 đến tháng 11, ra quả tháng 12 đến tháng 1 năm sau.

Phân bố: Ghi nhận mới cho Việt Nam (Lạng Sơn: Bắc Sơn, Hữu Lũng); Trung Quốc (Quảng Tây).

Mẫu nghiên cứu: Lạng Sơn: Bắc Sơn, Vũ Sơn, 9/11/2020, Đỗ Văn Trường ĐVT398 (VNMN); Hữu Lũng, Hữu Liên, 16/10/2021, Đỗ Văn Trường ĐVT519 (VNMN).

Chú ý về phân loại: Loài *P. sinovietnamica* có đặc điểm hình thái tương tự với 2 loài: *P. pungentisepala* (W.T. Wang) Mich. Möller & A. Weber và *P. ningmingensis* (Yan Liu & W.H. Wu) W.B. Xu & K.F. Chung, cả 2 loài phân bố ở phía nam Trung Quốc, nhưng *P. sinovietnamica* có thể dễ dàng

phân biệt với 2 loài kể trên bởi các đặc điểm hình thái của lá, lá bắc, đài, nhị lép và núm nhụy [7]. Các quần thể ghi nhận ở Trung Quốc có hình thái lá biến đổi tương đối nhiều, lá có thể có lớp lông ngắn nằm áp sát hay lá có lớp lông dài, màu xám hay màu tím, mặt trên lá có nhiều vết đốm màu tím. Sự biến đổi trên là do ảnh hưởng của các yếu tố của môi trường sống. Tuy nhiên, các mẫu vật của loài này thu được ở các quần thể ghi nhận ở Việt Nam ít có sự biến đổi về hình thái, do điều kiện lập địa và khí hậu là tương đối đồng nhất ở các khu vực phân bố.

So với mẫu chuẩn thu được ở Trung Quốc, các mẫu thu được ở Việt Nam có số lượng hoa xim ở mỗi cây và số lượng hoa trên mỗi xim ít hơn, kích thước lá bắc dài hơn và tràng hoa dài hơn.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã bổ sung loài *P. sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang (*Gesneriaceae*) cho khu hệ thực vật Việt Nam kèm theo các thông tin về mô tả hình thái, đặc điểm sinh học, sinh thái học. Tuy nhiên, cần tiếp tục nghiên cứu thêm về giá trị sử dụng và bảo tồn loài này ở nước ta.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự hỗ trợ kinh phí của đề tài “Nghiên cứu tính đa dạng và bảo tồn họ Tai voi (*Gesneriaceae*) trên núi đá vôi của Việt Nam” (mã số: 106.03-2019.308) do Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia tài trợ. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.F. Hance (1883), “*Primulina tabacum* Hance”, *Journal of Botany*, **21**, DOI: 10.11646/phytotaxa.197.4.6.
- [2] W.T. Wang, K.Y. Pan, Z.Y. Li, et al. (1998), *Flora of China*, Science Press, **18**, pp.244-401.
- [3] Z.Y. Li, Y.Z. Wang (2004), *Plants of Gesneriaceae in China*, Henan Science and Technology Publishing House, **1**, pp.1-721.
- [4] Y.Z. Wang, R.B. Mao, Y. Liu, et al. (2011), “Phylogenetic reconstruction of *Chirita* and allies (*Gesneriaceae*) with taxonomic treatments”, *Journal of Systematics and Evolution*, **49(1)**, pp.50-64, DOI: 10.1111/j.1759-6831.2010.00113.x.
- [5] A. Weber, D.J. Middleton, A. Forrest, et al. (2011), “Molecular systematics and remodelling of *Chirita* and associated genera (*Gesneriaceae*)”, *Taxon*, **60(3)**, pp.767-790, DOI: 10.1002/tax.603012.
- [6] V.X. Phuong (2018), *Vietnamese Botanical Journal*, Natural Science and Technology Publishing House, **18**, pp.15-21 (in Vietnamese).
- [7] W.H. Wu, T. Meng, W.B. Xu, et al. (2012). “*Primulina sinovietnamica* (*Gesneriaceae*), a new species identified by both morphological and molecular characters from the limestone area in Guangxi, China”, *Phytotaxa*, **60**, pp.32-40.

Phân tích sự phức tạp về phân loại của các loài tảo thuộc nhánh *Chlorella* (*Chlorellaceae*)

Nguyễn Minh Lý^{1*}, Võ Bá Duy¹, Mai Xuân Cường²

¹Khoa Sinh - Môi trường, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng, 459 Tôn Đức Thắng, phường Hòa Khánh Nam, quận Liên Chiểu, Đà Nẵng, Việt Nam

²Trường Đại học Chang Gung, Đào Viên, Đài Loan, 259 Wenhua 1, quận Quy Sơn, TP Đào Viên, Đài Loan

Ngày nhận bài 27/9/2022; ngày chuyển phân biên 30/9/2022; ngày nhận phân biên 25/10/2022; ngày chấp nhận đăng 28/10/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, 253 trình tự vùng gen 18S rDNA, 155 trình tự vùng gen ITS2, 63 trình tự đoạn gen *rbcL* và 23 trình tự đoạn gen *tufA* được thu thập trên GenBank để đánh giá và phân tích mức độ phức tạp về phân loại của nhánh *Chlorella*. Kết quả phân tích các cây phát sinh loài cho thấy, *C. vulgaris* và *C. sorokiniana* với số lượng trình tự mã vạch DNA trên GenBank lớn có thể được chia thành 2-3 nhóm nhỏ với sự khác biệt về mặt di truyền. Ngoài ra, nghiên cứu cũng đã nhận thấy các trình tự của các loài cùng chi hoặc khác chi phân bố trong một nhóm phân loại trên cây phát sinh loài. Ví dụ, *Actinastrum hantzschii*, *C. chlorelloides*, *C. singularis*, *C. sorokiniana*, *C. thermophila*, *C. volutis*, *C. vulgaris*, *Micractinium pusillum* và *M. reisseri* cùng thuộc một nhóm trên cây phát sinh loài 18S rDNA. Điều đó cho thấy sự phức tạp trong phân loại nhánh *Chlorella* không những đến từ các loài khó xác định mà còn trong mối quan hệ di truyền của các loài còn lại. Như vậy, việc định danh và xác định mối quan hệ của các loài thuộc nhánh *Chlorella* còn gặp nhiều khó khăn, gây ra bởi sự phức tạp về cơ sở dữ liệu trên GenBank cũng như hệ thống phân loại chưa được hoàn thiện. Việc làm rõ mối quan hệ di truyền là cần thiết nhằm mục đích cải thiện hệ thống phân loại và định danh các chủng phân lập mới thuộc nhánh *Chlorella*.

Từ khóa: *Chlorella*, ITS2, mã vạch DNA, *rbcL*, vi tảo, 18S rDNA.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Nhánh *Chlorella* (*Chlorellaceae*) là tập hợp các chi có độ tương đồng cao về hình thái và di truyền, bao gồm: *Actinastrum*, *Closteriopsis*, *Dictyosphaerium*, *Didymogenes*, *Hegewald*, *Meyerella*, *Micractinium* và *Chlorella*. Đây là một trong những nhánh vi tảo đa dạng trên thế giới, dễ nuôi cấy và có nhiều ứng dụng thực tiễn [1-3]. Cụ thể, các loài vi tảo này được coi là nguồn nguyên liệu sản xuất nhiên liệu sinh học như diesel, phát triển năng lượng bền vững do khả năng tích lũy lớn các chất béo của chúng [4]; có giá trị kinh tế cao trong sản xuất thực phẩm chức năng và thức ăn chăn nuôi [5]. Ở một số quốc gia, chúng được sử dụng trong ngành y tế bởi khả năng điều hòa miễn dịch và chống ung thư [6]. Bên cạnh đó, tảo thuộc nhánh *Chlorella* cũng có thể ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường [7].

Việc định danh các loài vi tảo thuộc nhánh *Chlorella* gặp nhiều khó khăn do sự tương đồng về mặt hình thái cũng như di truyền cao giữa các chi với nhau và giữa các loài thuộc cùng một chi [3, 8]. Các nghiên cứu trước đây tập chung vào phân tích các đặc điểm hình thái, cấu trúc tế bào và các đặc điểm sinh lý, sinh hoá để xác định loài thuộc nhánh *Chlorella* [3]. Tuy nhiên, hình thái và kích thước tế bào của các loài tảo này thay đổi trong quá trình nuôi trồng, dẫn tới sự khác biệt về đặc điểm sinh lý, sinh hoá qua từng giai đoạn phát triển [6]. Điều này gây ra sự nhầm lẫn về hệ

thống phân loại của các loài thuộc nhánh *Chlorella* và dẫn đến sự xuất hiện của các loài khó xác định (cryptic species).

Mã vạch DNA (DNA barcoding) được xem là phương pháp hữu hiệu trong việc phân biệt loài dựa vào sự khác biệt về trình tự DNA của một số vùng gen [9]. Tuy nhiên, việc ứng dụng mã vạch DNA trong định danh các loài thuộc nhánh *Chlorella* chưa đạt hiệu quả cao do sự tương đồng về các trình tự mã vạch DNA. Do đó, cho đến nay công cụ này chỉ được sử dụng để phân tích quá trình phát sinh loài của nhánh *Chlorella* [10, 11]. Gần đây, S. Zou và cs (2018) [12] đã đánh giá khả năng kết hợp các trình tự đoạn gen *rbcL* (ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase large subunit), *tufA* (encoding elongation factor), 18S rDNA và ITS2 trong định danh loài thuộc chi *Chlorella*, đây là các loài chiếm số lượng lớn trong nhánh *Chlorella*. Kết quả cho thấy, việc kết hợp giữa các trình tự mã vạch DNA hiệu quả hơn so với việc phân tích từng trình tự riêng rẽ trong quá trình xây dựng cây phát sinh loài.

Hiện nay, số lượng lớn dữ liệu mã vạch DNA của nhánh *Chlorella* được công bố trên GenBank nhưng chưa được phân tích rõ ràng để xác định mối quan hệ của các loài vi tảo đã được phân lập. Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi tập chung phân tích dữ liệu mã vạch DNA của các loài tảo thuộc nhánh *Chlorella* từ 4 vùng/đoạn gen là 18S rDNA, ITS2, *rbcL* *tufA* với mục đích làm rõ mối quan hệ di truyền và đánh giá sự phức tạp trong phân loại tảo của nhánh *Chlorella*.

*Tác giả liên hệ: Email: nmly@ued.udn.vn

Taxonomic complexity analysis of the *Chlorella* clade (*Chlorellaceae*)

Minh Ly Nguyen^{1*}, Ba Duy Vo¹, Xuan Cuong Mai²

¹Faculty of Biology and Environmental Science, The University of Education, Danang University, 459 Ton Duc Thang Street, Hoa Khanh Nam Ward, Lien Chieu District, Da Nang City, Vietnam

²Chang Gung University, Taoyuan, Taiwan, 259 Wenhua 1 Street, Guishan District, Taoyuan City, Taiwan

Received 27 September 2022; revised 25 October 2022; accepted 28 October 2022

Abstract:

In this study, 253 of 18S rDNA sequences, 155 of ITS2 sequences, 63 of *rbcL* sequences, and 23 of *tufA* sequences were collected on GenBank to evaluate and analyse the taxonomic complexity of the *Chlorella* clade. *C. vulgaris* and *C. sorokiniana* had the most collected sequences of DNA barcoding. Analysis of phylogenetic tree results showed that the strains of these two species were divided into 2 to 3 small groups with genetic differences. In addition, different species belonging to the same clade in phylogenetic trees were observed. For example, *Actinastrum hantzschii*, *C. chlorelloides*, *C. singularis*, *C. sorokiniana*, *C. thermophila*, *C. volutis*, *C. vulgaris*, *Micractinium pusillum*, and *M. reisseri* belonged to the same group of the 18S rDNA phylogenetic tree. This showed the complexity in the taxonomy of the *Chlorella* clade came not only from the cryptic species, but also from the genetic relationships of the remaining species. Therefore, identifying and determining the relationship of *Chlorella* clade species have been still challenging, because of the complexity of the database on GenBank as well as the incomplete taxonomic system. Clarification of the genetic relationship is needed to improve the taxonomy and identification of new isolates of the *Chlorella* clade.

Keywords: *Chlorella*, DNA barcoding, ITS2, microalgae, *rbcL*, 18S rDNA.

Classification number: 1.6

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thu thập dữ liệu

Trình tự vùng/đoạn gen ITS2, 18S rDNA, *rbcL* và *tufA* của các loài thuộc nhánh *Chlorella* được thu thập từ GenBank (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>). Trong đó, 253 trình tự vùng gen 18S rDNA, 155 trình tự vùng gen ITS2, 63 trình tự đoạn gen *rbcL* và 23 trình tự đoạn gen *tufA* đã được thu thập bao gồm: 165 chủng *C. vulgaris*, 79 chủng *C. sorokiniana*, 8 chủng *A. hantzschii*, 1 chủng *C. chlorelloides*, 1 chủng *C. coloniales*, 1 chủng *C. elongata*, 1 chủng *C. heliozoae*, 1 chủng *C. gloriosa*, 5 chủng *C.*

lewinii, 1 chủng *C. miniata*, 2 chủng *C. pituita*, 3 chủng *C. pulchelloides*, 2 chủng *C. regularis* var. *minima*, 1 chủng *C. rotunda*, 2 chủng *C. salina*, 2 chủng *C. singularis*, 1 chủng *C. stigmatophora*, 2 chủng *C. thermophila*, 19 chủng *C. variabilis*, 1 chủng *C. volutis*, 4 chủng *C. vulgaris* var. *vulgaris*, 3 chủng *Closteriopsis acicularis*, 23 chủng *Dictyosphaerium ehrenbergianum*, 4 chủng *D. lacustre*, 2 chủng *D. libertatis*, 2 chủng *D. anomala*, 2 chủng *D. palatina*, 2 chủng *Hegewald parvula*, 7 chủng *Meyerella planktonica*, 1 chủng *M. conductrix*, 3 chủng *M. inermum*, 23 chủng *M. pusillum*, 5 chủng *M. reisseri* và 1 chủng *M. simplicissimum*.

Hình thái của các loài vi tảo thuộc nhánh *Chlorella* được tham khảo, so sánh với nhau dựa trên cơ sở dữ liệu Algaebase (<https://www.algaebase.org/>) và các bộ sưu tập mẫu tảo như: CCAP (Culture collection of algae and protozoa: <https://www.ccap.ac.uk/>), UTEX (Culture collection of algae at the university of Texas at Austin: <https://utex.org/>) và SAG (The culture collection of algae at the University of Göttingen, Germany: <http://sagdb.uni-goettingen.de/>).

2.2. Sắp xếp và căn chỉnh trình tự

Sau khi thu thập dữ liệu, các trình tự được sắp xếp và căn chỉnh bằng cách sử dụng công cụ ClustalW của phần mềm MEGA 7. Sau khi hoàn thành, 4 tệp dữ liệu của 4 vùng/đoạn gen đã được tải lên kho lưu trữ có thể truy cập công khai (<https://figshare.com/>) với mã số nhận dạng (DOI): <https://dx.doi.org/10.6084/m9.figshare.19766854>.

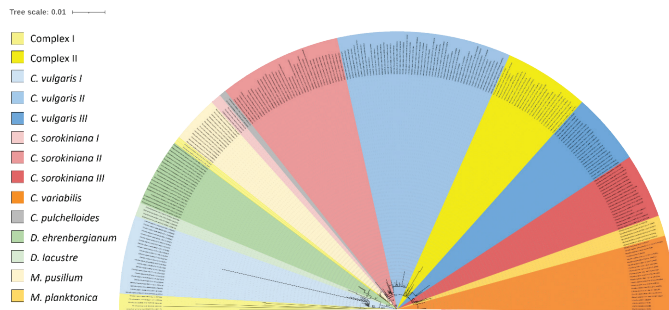
2.3. Phân tích cây phát sinh loài

Các trình tự vùng/đoạn gen 18S rDNA, *rbcL*, ITS2 và *tufA* được phân tích dựa trên khoảng cách di truyền, do đó cây phát sinh loài Neighbor-Join (NJ) đã được thiết lập [13]. Khoảng cách tiến hóa được tính bằng phương pháp Tamura-Nei [14]. Các cây gốc được xây dựng theo phương pháp heuristic. Khoảng cách di truyền được tính dựa vào sự khác biệt giữa các trình tự bằng thuật toán NJ và BioNJ, được xác định khoảng cách tiến hoá thông qua phương pháp Maximum Composite Likelihood [14]. Chỉ số Bootstrap 1.000 lần lặp lại được áp dụng để xác định độ tin cậy của cấu trúc liên kết [15]. Tất cả các thuật toán trên được tích hợp và phân tích trong MEGA 7 [16]. Sau cùng, cây phát sinh loài được xử lý và ghi nhận thông qua phần mềm iTOL (<https://itol.embl.de/>) [17].

3. Kết quả

3.1. Phân tích cây phát sinh loài với trình tự thuộc vùng gen 18S rDNA

Sự phức tạp của các chủng vi tảo thuộc nhánh *Chlorella* được thể hiện rõ qua cây phát sinh loài của vùng gen 18S rDNA (hình 1). Ba vấn đề chính trong phân loại của các loài thuộc nhánh *Chlorella* đã được ghi nhận:



Hình 1. Cây phát sinh loài NJ với 253 trình tự thuộc vùng gen 18S rDNA.

(1) Các trình tự thuộc vùng gen 18S rDNA của cùng một loài nằm ở các nhánh khác nhau trên cây phát sinh loài. Cụ thể, 114 trình tự *C. vulgaris* được chia thành 3 nhóm (*C. vulgaris* I, *C. vulgaris* II, *C. vulgaris* III) nằm cách xa nhau trên cây phát sinh loài. Tương tự, 45 trình tự *C. sorokiniana* cũng được chia thành 3 nhóm (*C. sorokiniana* I, *C. sorokiniana* II, *C. sorokiniana* III). Điều đó cho thấy sự khác biệt về mối quan hệ và khoảng cách di truyền giữa các chủng thuộc cùng một loài.

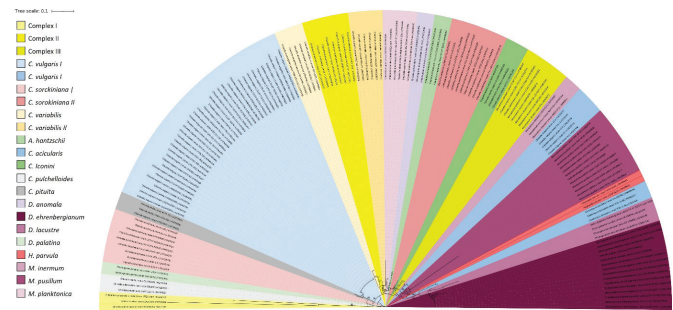
(2) Các trình tự thuộc vùng gen 18S rDNA của các loài khác nhau nằm trong cùng một nhánh của cây phát sinh loài. Sự xuất hiện của 2 nhóm: Complex I (7 trình tự) và Complex II (25 trình tự) đã cho thấy sự khó hiểu về phân loại giữa các loài thuộc nhánh *Chlorella*. Trong đó, Complex I bao gồm 6 loài: *A. hantzschii*, *C. gloriosa*, *C. stigmatophora*, *C. vulgaris*, *D. anomala* và *D. palatina* có sự khác biệt về di truyền rõ ràng so với các nhánh còn lại. Complex II gồm 9 loài: *A. hantzschii*, *C. chlorelloides*, *C. singularis*, *C. sorokiniana*, *C. thermophila*, *C. volutis*, *C. vulgaris*, *M. pusillum* và *M. reisseri* có mối quan hệ gần gũi với nhánh *C. vulgaris* II và *C. vulgaris* III.

(3) Các trình tự thuộc vùng gen 18S rDNA của cùng một loài thuộc cùng một nhánh bao gồm các loài sau đây: *D. ehrenbergianum* (19 trình tự), *D. lacustre* (4 trình tự), *M. planktonica* (5 trình tự), *M. pusillum* (14 trình tự). Như vậy, các loài này có tính ổn định về mặt di truyền được thể hiện qua cây phát sinh loài.

3.2. Kết quả phân tích cây phát sinh loài với trình tự vùng gen ITS2

Tương tự với vùng gen 18S rDNA, sự phức tạp của các chủng vi tảo thuộc nhánh *Chlorella* cũng được thể hiện rõ qua cây phát sinh loài của vùng gen ITS2 (hình 2). Cụ thể:

(1) Các trình tự vùng gen ITS2 của cùng một loài nằm ở các nhánh khác nhau trên cây phát sinh loài. Cụ thể, 45 trình tự *C. vulgaris* được chia thành 2 nhóm (*C. vulgaris* I, *C. vulgaris* II) nằm cách xa nhau trên cây phát sinh loài. Còn lại, loài *C. sorokiniana* được chia thành 3 nhóm (*C. sorokiniana* I, *C. sorokiniana* II, *C. sorokiniana* III). Điều đó cho thấy sự khác biệt về mối quan hệ và khoảng cách di truyền giữa các chủng thuộc cùng một loài.

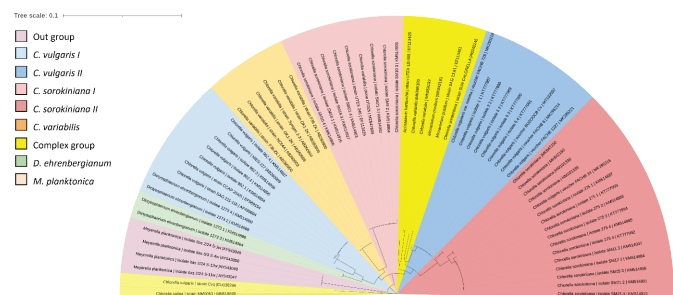


Hình 2. Cây phát sinh loài NJ với 155 trình tự thuộc vùng gen ITS2.

(2) Các trình tự vùng gen ITS2 của các loài khác nhau thuộc cùng một nhánh. Sự xuất hiện của 3 nhóm: Complex I (3 trình tự), Complex II (8 trình tự) và Complex III (8 trình tự) đã cho thấy sự khó hiểu về phân loại giữa các loài thuộc nhánh *Chlorella*. Trong đó, Complex I bao gồm 3 loài: *C. regularis* var. *minima*, *C. salina* và *C. pulchelloides* có sự khác biệt về di truyền rõ ràng so với các nhánh còn lại. Complex II gồm 4 loài: *C. sorokiniana*, *C. singularis*, *C. rotunda* và *C. heliozoae* có mối quan hệ gần gũi với nhánh *C. variabilis* I và *C. variabilis* II. Còn lại, nhóm Complex III gồm 5 loài: *C. sorokiniana*, *C. vulgaris*, *M. pusillum*, *M. conductrix* và *M. reisseri* có mối quan hệ gần gũi với nhánh *C. lewinii* và *M. inermum*.

(3) Các trình tự vùng gen ITS2 của cùng một loài thuộc cùng một nhánh bao gồm các loài: *A. hantzschii* (19 trình tự), *C. acicularis* (4 trình tự), *C. lewinii* (5 trình tự), *C. pulchelloides* (14 trình tự), *C. pituita* (2 trình tự), *D. anomala* (2 trình tự), *D. ehrenbergianum* (12 trình tự), *D. lacustre* (3 trình tự), *D. palatina* (2 trình tự), *H. parvula* (2 trình tự), *M. inermum* (3 trình tự), *M. pusillum* (10 trình tự), *M. planktonica* (4 trình tự). Nhận thấy rằng, số lượng và thành phần loài giữ được sự ổn định về mặt di truyền khi so sánh giữa các cây phát sinh loài ITS2 và 18S rDNA có sự khác biệt.

3.3. Kết quả phân tích cây phát sinh loài với trình tự đoạn gen rbcL



Hình 3. Cây phát sinh loài NJ với 63 trình tự thuộc đoạn gen rbcL.

Cây phát sinh loài của đoạn gen *rbcL* cho thấy kết quả tương đồng với 2 vùng gen 18S rDNA và ITS2 (hình 3).

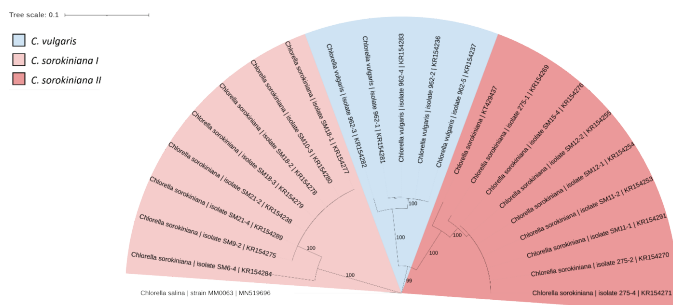
(1) Các trình tự đoạn gen *rbcL* của cùng một loài nằm ở các nhánh khác nhau trên cây phát sinh loài. Cụ thể, 16 trình tự *C. vulgaris* được chia thành 2 nhóm (*C. vulgaris* I, *C. vulgaris* II) nằm cách xa nhau trên cây phát sinh loài. Tương tự, 24 trình tự *C. sorokiniana* cũng chia thành 2 nhóm (*C. sorokiniana* I, *C. sorokiniana* II). Điều đó cho thấy sự khác biệt về mối quan hệ và khoảng cách di truyền giữa các chủng thuộc cùng một loài.

(2) Các trình tự đoạn gen *rbcL* của các loài khác nhau thuộc cùng một nhánh. Sự xuất hiện của 2 nhóm: Complex I (2 trình tự) và Complex II (6 trình tự) đã cho thấy sự khó hiểu về phân loại giữa các loài thuộc nhánh *Chlorella*. Trong đó, Complex I bao gồm 2 loài: *C. vulgaris* và *C. salina* có sự khác biệt về di truyền rõ ràng so với các nhánh còn lại. Complex II gồm 4 loài: *A. hantzschii*, *C. variabilis*, *C. sorokiniana* và *M. pusillum* có mối quan hệ gần gũi với nhánh *C. sorokiniana* I và *C. vulgaris* II.

(3) Các trình tự đoạn gen *rbcL* của cùng một loài thuộc cùng một nhánh bao gồm các loài: *C. variabilis* (6 trình tự), *D. ehrenbergianum* (4 trình tự) và *M. planktonica* (4 trình tự).

3.4. Kết quả phân tích cây phát sinh loài với trình tự đoạn gen *tufA*

Đối với đoạn gen *tufA*, sự phân nhánh của các loài *C. sorokiniana* được quan sát thấy (hình 4). Cụ thể, 17 trình tự *C. sorokiniana* được chia thành 2 nhánh riêng biệt và tách biệt bởi các loài *C. vulgaris*. Mặc dù dữ liệu về trình tự đoạn *tufA* thu được còn hạn chế nhưng vẫn cho thấy sự khác biệt về di truyền của các chủng thuộc cùng một loài.



Hình 4. Cây phát sinh loài NJ với 23 trình tự thuộc đoạn gen *tufA*.

4. Bàn luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã phân tích sự phức tạp về phân loại của các loài vi tảo thuộc nhánh *Chlorella* từ dữ liệu thuộc 4 vùng/đoạn gen 18S rDNA, ITS2, *rbcL* và *tufA*. S. Zou và cs (2018) [12] đã chứng minh rằng, vùng gen 18S rDNA có khả năng bảo tồn và thường được sử dụng trong phân tích phát sinh loài của vi tảo. Ngoài ra, so với *rbcL*, *tufA*, ITS và 16S rDNA thì 18S rDNA còn có khả năng phân biệt giữa các loài và đã được ứng dụng trong việc định danh tảo *Chlorella* và *Scenedesmus* [12]. Hơn thế nữa, cây phát sinh loài 18S rDNA trong nghiên cứu trên còn cho thấy sự phân

nhóm giữa các chủng của 2 loài *C. vulgaris* và *C. sorokiniana*. Cụ thể, mỗi loài trên được chia thành 2 nhóm riêng biệt [12]. Kết quả này cũng đã được quan sát thấy trong nghiên cứu này (hình 1). Bên cạnh đó, các loài *C. vulgaris* phân lập từ nghiên cứu của H.J. Lee và cs (2012) [18] được ghi nhận có sự khác biệt về di truyền với 2 nhóm *C. vulgaris* còn lại (hình 1). Ngoài ra, các chủng *C. sorokiniana* với số đăng ký KJ616754, KJ616755, KJ616757 thuộc cùng một nhóm và khác biệt với 2 nhóm *C. sorokiniana* được ghi nhận bởi S. Zou và cs (2018) [12]. Như vậy, nghiên cứu này đã ghi nhận sự xuất hiện của 3 nhóm *C. vulgaris* và 3 nhóm *C. sorokiniana*. Việc phân tích toàn bộ dữ liệu trình tự 18S rDNA của các loài thuộc nhánh *Chlorella* đã ghi nhận những kết quả tương đồng với các nghiên cứu trước đây, đồng thời làm rõ mối quan hệ giữa các dữ liệu thu được. Việc truy xuất thông tin của các chủng vi tảo từ các bộ sưu tập có thể giải thích một số ví dụ về sự phức tạp trong phân loại dựa vào đặc điểm hình thái. Cụ thể, 2 chủng vi tảo *C. vulgaris* CCAP211/11F và *C. sorokiniana* SAG 211-40a thuộc nhánh Complex II (hình 1) đã được xác định lần lượt là *Micractinium* sp. và *Lewinosphaera symbiontica* dựa vào hình thái trên cơ sở dữ liệu CCAP và SAG. Điều đó cho thấy, nhiều chủng vi tảo mặc dù đã được định danh lại nhưng thông tin lưu trữ trên GenBank vẫn chưa được thay đổi, gây ra sự phức tạp về cơ sở dữ liệu.

Đối với cây phát sinh loài của vùng ITS2 và *rbcL*, các chủng của 2 loài *C. vulgaris* và *C. sorokiniana* đều được chia thành 2 nhóm riêng biệt tương đồng với kết quả của các nghiên cứu trước đây [19, 20]. J.N. Rosenberg và cs (2014) [19] cũng đã đưa ra nhận xét về sự phức tạp trong di truyền của các loài *C. vulgaris* thông qua việc phân tích vùng gen ITS2. Các chủng *C. vulgaris* và *C. sorokiniana* thuộc các nhóm khác nhau có sự khác biệt lớn về mặt di truyền (hình 2 và 3), điều đó cho thấy sự khó hiểu về phân loại của 2 loài này. Ngoài ra, các chủng *C. variabilis* cũng được chia thành 2 nhóm trên cây phát sinh loài của vùng gen ITS2 (hình 2). Nhóm *C. variabilis* bao gồm các chủng được phân lập tại Ấn Độ (JX839966, JX839967, JX839969, JX839972), nhóm còn lại bao gồm các chủng *C. variabilis* ở Nhật Bản (AB162912, AB162913, AB162914, AB162915, AB162916) với thông tin được ghi nhận trên GenBank thông qua số đăng ký của các chủng. Vì vậy, việc xác định mối quan hệ của các chủng phân lập ở các quốc gia khác nhau cần được phân tích và làm rõ.

Các chủng vi tảo thuộc nhóm Complex III trên cây phát sinh loài NJ của vùng gen ITS2 có sự tương đồng cao về hình thái được tham khảo từ trang CCAP, bao gồm các chủng: *M. pusillum* CCAP 231/1, *C. vulgaris* CCAP 211/11F và *M. conductrix* CCAP 211/83. Trong đó, chủng *C. vulgaris* CCAP 211/11F đã được thay đổi thành *Micractinium* sp. cùng chi với 2 chủng còn lại. Như vậy, các chủng có độ tương đồng cao về trình tự vùng gen ITS2 dẫn đến sự tương đồng cao về hình thái. Kết quả tương tự cũng được quan sát thấy ở các chủng vi tảo thuộc nhóm *M. pusillum*.

Mặc dù S. Zou và cs (2016) [20] đã đề xuất *tufA* là mã vạch DNA có tiềm năng trong việc phân loại các loài tảo thuộc nhánh *Chlorella*, nhưng cho tới nay dữ liệu trình tự đoạn gen *tufA* trên GenBank còn hạn chế. 23 trình tự đoạn gen *tufA* chủ yếu thuộc 2 loài *C. vulgaris* và *C. sorokiniana* đã được thu thập và đánh giá. *C. sorokiniana* được chia thành 2 nhóm và tách biệt bởi các chủng *C. vulgaris* (hình 4).

E.S. Krivina và cs (2020) [3] đã chỉ ra rằng, việc phân tích cây phát sinh loài dựa vào vùng gen 18S rDNA, 5,8S rDNA, ITS1 và ITS2 cho thấy sự phức tạp về phân loại của nhánh *Chlorella*. Chính vì lý do đó, các tác giả đã ghi nhận sự khác biệt về cấu trúc bậc 2 của vùng gen ITS2 nhằm phân biệt các loài khó hiểu đối với hầu hết các loài thuộc nhánh *Chlorella* [10]. Phương pháp này cho thấy tiềm năng trong việc định danh và làm rõ hệ thống phân loại các loài thuộc nhánh *Chlorella*.

Căn cứ vào các kết quả thu được, hệ thống phân loại các loài tảo thuộc nhánh *Chlorella* hiện nay vẫn còn là một thách thức. Chính vì vậy, việc tiến hành đưa ra nhiều nghiên cứu mới để cải thiện hệ thống phân loại của nhánh *Chlorella* là điều cần thiết. Trong đó, điều quan trọng nhất chính là tìm ra phương pháp định danh chính xác các loài tảo.

5. Kết luận

Kết quả thu được từ việc phân tích cây phát sinh loài của 4 vùng/đoạn gen 18S rDNA, ITS2, *rbcL* và *tufA* cho thấy sự phức tạp về dữ liệu mã vạch DNA trên GenBank cũng như sự chưa rõ ràng trong phân loại của các loài thuộc nhánh *Chlorella*. 3 trường hợp phân nhóm chính được quan sát thấy trên các cây di truyền bao gồm: (1) Các trình tự của cùng một loài nằm ở các nhánh khác nhau trên cây phát sinh loài; (2) Các trình tự của các loài khác nhau thuộc cùng một nhánh; (3) Các trình tự của cùng một loài thuộc cùng một nhánh. Việc phân tích số lượng lớn các trình tự mã vạch DNA đã chỉ ra những bất cập trong việc nghiên cứu định danh và phân loại của các loài thuộc nhánh *Chlorella* từ trước tới nay. Do đó, việc nghiên cứu tìm ra phương pháp giúp định danh chính xác các loài thuộc nhánh *Chlorella* là thực sự cần thiết và làm tiền đề để hiểu rõ mối quan hệ di truyền của các loài này.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài được thực hiện dưới sự tài trợ của Văn phòng hợp tác giữa Hội động vật học Frankfurt và Khoa Sinh - Môi trường, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] J. Liu, F. Chen (2014), "Biology and industrial applications of *Chlorella*: Advances and prospects", *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, **153**, DOI: 10.1007/10_2014_286.

[2] J. Singh, R.C. Saxena (2015), "An introduction to microalgae: Diversity and significance", *Handbook of Marine Microalgae*, Academic Press, DOI: 10.1016/B978-0-12-800776-1.00002-9.

[3] E.S. Krivina, A.D. Temraleeva (2020), "Identification problems and cryptic diversity of *Chlorella*-clade microalgae (*Chlorophyta*)", *Microbiology*, **89**, pp.720-732, DOI: 10.1134/S0026261720060107.

[4] N.H. Tran, J.R. Bartlett, G.S.K. Kannangara, et al. (2010), "Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae", *Fuel*, **89**(2), DOI: 10.1016/j.fuel.2009.08.015.

[5] M. Schiavon, A. Ertani, S. Parrasia, et al. (2017), "Selenium accumulation and metabolism in algae", *Aquatic Toxicology*, **189**, DOI: 10.1016/j.aquatox.2017.05.011.

[6] C. Safi, B. Zebib, O. Merah, et al. (2014), "Morphology, composition, production, processing and applications of *C. vulgaris*: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **35**, pp.265-278.

[7] L. Wang, M. Min, Y. Li, et al. (2010), "Cultivation of green algae *Chlorella* sp. in different wastewaters from municipal wastewater treatment plant", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **162**, pp.1174-1186, DOI: 10.1007/s12010-009-8866-7.

[8] C. Bock, L. Krienitz, T. Pröschold (2011), "Taxonomic reassessment of the genus *Chlorella* (*Trebouxiophyceae*) using molecular signatures (barcodes), including description of seven new species", *Fottea*, **11**(2), pp.293-312.

[9] C. Chakraborty, C.G.P. Doss, B.C. Patra, et al. (2014), "DNA barcoding to map the microbial communities: Current advances and future directions", *Applied Microbiology and Biotechnology*, **98**(8), pp.3425-3436, DOI: 10.1007/s00253-014-5550-9.

[10] L. Krienitz, C. Bock, K. Kotut, et al. (2012), "Genotypic diversity of Dictyosphaerium-morphospecies (*Chlorellaceae*, *Trebouxiophyceae*) in African inland waters, including the description of four new genera", *Fottea*, **12**(2), pp.231-253.

[11] W. Luo, T. Pröschold, C. Bock, et al. (2010), "Generic concept in *Chlorella*-related coccoid green algae (*Chlorophyta*, *Trebouxiophyceae*)", *Plant Biology*, **12**(3), pp.545-553, DOI: 10.1111/j.1438-8677.2009.00221.x.

[12] S. Zou, C. Fei, W. Yang, et al. (2018), "High-efficiency 18S microalgae barcoding by coalescent, distance and character-based approaches: A test in *Chlorella* and *Scenedesmus*", *Journal of Oceanology and Limnology*, **36**(5), pp.1771-1777, DOI: 10.1007/s00343-018-7201-y.

[13] N. Saitou, M. Nei (1987), "The neighbor-joining method: A new method for reconstructing phylogenetic trees", *Molecular Biology and Evolution*, **4**(4), pp.406-425, DOI: 10.1093/oxfordjournals.molbev.a040454.

[14] K. Tamura, M. Nei (1993), "Estimation of the number of nucleotide substitutions in the control region of mitochondrial DNA in humans and chimpanzees", *Molecular Biology and Evolution*, **10**(3), pp.512-526, DOI: 10.1093/oxfordjournals.molbev.a040023.

[15] J. Felsenstein (1985), "Confidence limits on phylogenies: An approach using the bootstrap", *Evolution*, **39**(4), pp.783-791, DOI: 10.1111/j.1558-5646.1985.tb00420.x.

[16] S. Kumar, G. Stecher, K. Tamura (2016), "MEGA7: Molecular evolutionary genetics analysis version 7.0 for bigger datasets", *Molecular Biology and Evolution*, **33**(7), pp.1870-1874, DOI: 10.1093/molbev/msw054.

[17] I. Letunic, P. Bork (2021), "Interactive tree of life (iTOL) v5: An online tool for phylogenetic tree display and annotation", *Nucleic Acids Research*, **49**(W1), pp.W293-W296, DOI: 10.1093/nar/gkab301.

[18] H.J. Lee, S.B. Hur (2012), "Comparison between phylogenetic relationships based on 18S rDNA sequences and growth by salinity of *Chlorellalike* species (*Chlorophyta*)", *Fisheries and Aquatic Sciences*, **15**(2), pp.125-135.

[19] J.N. Rosenberg, N. Kobayashi, A. Barnes, et al. (2014), "Comparative analyses of three *Chlorella* species in response to light and sugar reveal distinctive lipid accumulation patterns in the microalga *Chlorella sorokiniana*", *PLOS ONE*, **9**(4), DOI: 10.1371/journal.pone.0092460.

[20] S. Zou, C. Fei, J. Song, et al. (2016), "Combining and comparing coalescent, distance and character-based approaches for barcoding microalgae: A test with *Chlorella-like* species (*Chlorophyta*)", *PLOS ONE*, **11**(4), DOI: 10.1371/journal.pone.0153833.

Hoạt tính sinh học của các flavonoid phân lập từ cặn chiết ethyl acetate của lá cây Xén mủ *Garcinia mackeaniana*

Nguyễn Thị Thu Hà^{1,2*}, Nguyễn Thanh Trà^{1,2}, Lê Thị Tú Anh^{1,2}, Bá Thị Châm^{1,2},
Ninh Thế Sơn^{1,2}, Nguyễn Thị Thùy Linh^{1,2}, Lê Thị Hải Yến³

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

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Cao đẳng Y tế Hà Nội, 35 Đoàn Thị Điểm, phường Quốc Tử Giám, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/9/2022; ngày chuyển phản biện 23/9/2022; ngày nhận phản biện 17/10/2022; ngày chấp nhận đăng 20/10/2022

Tóm tắt:

Bảy hợp chất flavonoid phân lập từ cặn chiết ethyl acetate (EtOAc) của lá cây Xén mủ *Garcinia mackeaniana* bao gồm 2'',6''-di-*O*-acetyl vitexin (1), 2''-*O*-acetyl vitexin (2), vitexin (3), amentoflavone (4), apigenin (5), kaempferol (6) và quercetin (7) đã được đánh giá các hoạt tính sinh học. Kết quả cho thấy, 2 hợp chất (6) và (7) đều thể hiện hoạt tính chống oxy hóa mạnh với giá trị IC_{50} lần lượt là $9,5 \pm 0,38$ và $7,4 \pm 0,30$ $\mu\text{g/ml}$. Hợp chất (6) có tác dụng ức chế sản sinh nitric oxide (NO) trên tế bào RAW 264.7 ở mức khá (IC_{50} là $63,86 \pm 2,86$ $\mu\text{g/ml}$) với tỷ lệ sống sót 81,84% ở nồng độ 128 $\mu\text{g/ml}$. Hợp chất (3) có hoạt tính gây độc trên các dòng tế bào ung thư MCF7 và LU-1 với giá trị IC_{50} lần lượt là $8,0 \pm 0,2$ và $9,68 \pm 0,5$ $\mu\text{g/ml}$. Hợp chất (5) và (7) có hoạt tính mạnh trên KB và HepG2 với giá trị IC_{50} lần lượt là $8,5 \pm 0,35$ và $6,79 \pm 0,2$ $\mu\text{g/ml}$. Các hợp chất (1-7) đều không gây độc trên dòng tế bào lành HEK-293 và không có hoạt tính trên các chủng vi sinh vật kiểm định gram dương.

Từ khóa: flavonoid, *Garcinia mackeaniana*, hoạt tính chống oxy hóa, hoạt tính gây độc tế bào, hoạt tính kháng viêm, hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Chi *Garcinia* là một trong những chi lớn thuộc họ *Clusiaceae*, gồm 390 loài và phân bố rộng rãi ở châu Á và châu Phi. Chi *Garcinia* bao gồm nhiều cây thuốc có chứa các hoạt chất chữa bệnh tiềm năng và được sử dụng trong y học cổ truyền của nhiều nước trên thế giới [1, 2]. Các nghiên cứu về hóa thực vật cho thấy, chi *Garcinia* bao gồm nhiều loại hợp chất như axit hữu cơ, benzophenones, phloroglucinols, axit béo và terpenoid, nhưng chủ yếu là những xanthone và flavonoid. Những loài trong chi này cung cấp một nguồn tự nhiên phong phú các hợp chất hoạt tính sinh học với tác dụng chống viêm, khả năng chống ung thư, chống oxy hóa, kháng u, kháng nấm, kháng histaminic, các đặc tính kháng sinh, kháng vi khuẩn, kháng vi rút, bảo vệ tim mạch... [3]. Cho đến nay, đã có nhiều loài trong chi *Garcinia* được tiến hành nghiên cứu, hướng tới việc khám phá các công dụng truyền thống của chúng, phân lập các phân tử mới, khuyến khích nghiên cứu tiền lâm sàng và để hiểu cơ chế hoạt động, từ đó giúp phát triển các ứng cử viên thuốc mới với ít tác dụng phụ hơn [3, 4]. Ngoài ra, các biện pháp phải được thực hiện để tăng cường bảo tồn loài *Garcinia* đặc hữu có nguy cơ tuyệt chủng. Ở Việt Nam, chi *Garcinia* bao gồm khoảng 31 loài, trong đó loài *G. mackeaniana* phân bố ở vùng núi

Sa Pa (Lào Cai) và Thuận Châu (Sơn La) [5]. Trong quá trình tìm kiếm các hợp chất hoạt tính sinh học từ loài thực vật này, chúng tôi đã công bố một số báo cáo về hóa thực vật với nhiều hoạt tính sinh học thú vị [6-12]. Bài báo này tập trung vào việc đánh giá các hoạt tính sinh học của các hợp chất flavonoid phân lập được bao gồm hoạt tính kháng viêm, gây độc tế bào, chống oxy hóa và kháng vi sinh vật kiểm định.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Lá cây Xén mủ *G. mackeaniana* thu hái tại tỉnh Sơn La vào tháng 1/2018 và được giám định bởi TS Nguyễn Quốc Bình - Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật. Mẫu tiêu bản (VN-1641) lưu giữ tại Phòng Hóa sinh Ứng dụng, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Từ cặn EtOAc đã phân lập và xác định cấu trúc của 7 hợp chất flavonoid dựa trên dữ liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), phổ khối lượng (MS) và so sánh với các tài liệu tham khảo công bố trước đó [6]. 7 hợp chất flavonoid bao gồm 2'',6''-di-*O*-acetyl vitexin (1), 2''-*O*-acetyl vitexin (2), vitexin (3), amentoflavone (4), apigenin (5), kaempferol (6) và quercetin (7) (hình 1).

*Tác giả liên hệ: Email: thuha.vast@gmail.com

Biological activity evaluation of flavonoids from the EtOAc extract of the leaves of *Garcinia mackeaniana*

Thi Thu Ha Nguyen^{1,2*}, Thanh Tra Nguyen^{1,2},
Thi Tu Anh Le^{1,2}, Thi Cham Ba^{1,2}, The Son Ninh^{1,2},
Thi Thuy Linh Nguyen^{1,2}, Thi Hai Yen Le³

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

²Graduate University of Science and Technology, VAST,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Hanoi Medical College,
35 Doan Thi Diem Street, Quoc Tu Giam Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

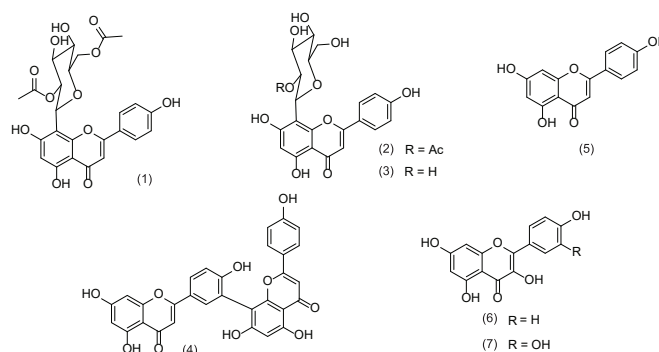
Received 20 September 2022; revised 17 October 2022; accepted 20 October 2022

Abstract:

Seven flavonoid compounds isolated from the EtOAc extract of *Garcinia mackeaniana* leaves include 2'',6''-di-*O*-acetyl vitexin (1), 2''-*O*-acetyl vitexin (2), vitexin (3), amentoflavone (4), apigenin (5), kaempferol (6), and quercetin (7) were evaluated for biological activities. Results showed that both compounds (6) and (7) exhibited strong antioxidant activity with IC₅₀ values of 9.5±0.38 and 7.4±0.30 µg/ml, respectively. Compound (6) had a moderate inhibitory effect on NO production on RAW 264.7 cells (IC₅₀ of 63.86±2.86 µg/ml) with a survival rate of 81.84% at 128 µg/ml. Compound (3) exhibited cytotoxic activity against cancer cell lines MCF7 and LU-1 with IC₅₀ values of 8.0±0.2 and 9.68±0.5 µg/ml, respectively. Compounds (5) and (7) demonstrated strong activity on KB and HepG2 with IC₅₀ values of 8.5±0.35 and 6.79±0.2 µg/ml. Compounds (1-7) were non-toxic on normal cell lines HEK-293 and were inactive against gram-positive test strains.

Keywords: antibacterial, anti-inflammatory, antioxidant, cytotoxicity, flavonoid, *Garcinia mackeaniana*.

Classification number: 1.6



Hình 1. Các hợp chất flavonoid phân lập từ lá cây Xén mủ *G. mackeaniana*.

Các hợp chất thử nghiệm được hòa tan bằng dimethyl sulfoxide (DMSO) và nước deion để tạo thành một dãy các nồng độ (128, 32, 8, 2 và 0,5 µg/ml) trước khi tiến hành các phép thử sinh học. Nồng độ DMSO ở các mẫu thử nhỏ hơn 1% trong các thí nghiệm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hoạt tính ức chế sản sinh NO: Tế bào RAW 264.7 (ATCC® TIB-71™) được nuôi trong môi trường Dulbecco's modified eagle medium (DMEM), bổ sung 10% huyết thanh, 1% kháng sinh ở 37°C, 5% CO₂. Trên đĩa 96 giếng, tế bào có nồng độ 3×10⁴ tế bào/giếng, được ủ trong đĩa 96 giếng qua đêm. Các nồng độ khác nhau của các mẫu được thêm vào các giếng trước khi bị kích thích với Lipopolysaccharide (LPS) trong 24 giờ. Dung dịch huyền phù tế bào được sử dụng để đánh giá khả năng ức chế NO bằng bộ thuốc thử Griess [13]. Độ hấp thụ được xác định bằng máy quang phổ ở bước sóng 540 nm. Số tế bào còn lại được sử dụng để kiểm tra khả năng sống bằng thuốc thử 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) theo mô tả của T. Mosmann (1983) [14]. N^G-Methyl-L-arginine acetate (L-NMMA) được sử dụng làm chất tham khảo.

Hoạt tính gây độc tế bào: Phép thử MTT [14] được sử dụng để đánh giá độc tính tế bào trên các dòng ung thư biểu mô (KB, ATCC CCL-17™), ung thư gan (HepG2, ATCC HB-8065™), ung thư phổi (SK-LU-1, ATCC HTB-57™), ung thư vú (MCF7, ATCC HTB-22™) và dòng tế bào lành thận phôi người (HEK-293, ATCC CRL-1573™). Trên đĩa 96 giếng, 190 µl tế bào có nồng độ 3×10⁴ tế bào/ml được ủ với 10 µl mẫu thử ở các nồng độ khác nhau trong 72 giờ. Sau đó, mỗi giếng thử được bổ sung 10 µl dung dịch MTT (5 mg/ml) và ủ tiếp trong 4 giờ. 100 µl DMSO được thêm vào mỗi giếng để hòa tan các tinh thể formazan. Máy quang phổ Biotek Epoch 2 được sử dụng để xác định độ hấp thụ của mỗi giếng thử ở bước sóng 540 nm. Phần trăm ức chế sự phát triển tế bào được xác định bằng sự giảm độ hấp thụ của giếng thử so với giếng đối chứng. Ellipticine được sử dụng là chất tham khảo. Giá trị IC₅₀ được tính dựa trên số liệu phần trăm ức chế và phần mềm máy tính Rawdata.

Hoạt tính bắt gốc tự do DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl): Khả năng chống oxy hóa của các hợp chất được đánh giá bằng thử nghiệm loại bỏ gốc tự do DPPH [11]. Dung dịch DPPH pha trong methanol (MeOH) có nồng độ 1 mM và kết hợp với các nồng độ khác nhau của mẫu thử. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trên đĩa 96 giếng. Sau 30 phút, độ hấp thụ của phản ứng được đọc trên máy quang phổ Biotek Epoch 2 ở bước sóng 517 nm. Giá trị IC_{50} được tính toán dựa trên số liệu đo độ hấp thụ của dung dịch sau phản ứng. Phép thử được lặp lại 3 lần. Sai số thực nghiệm tính bằng phần mềm Excel. Resveratrol được sử dụng làm chất tham khảo.

Hoạt tính kháng vi sinh vật: Khả năng kháng các chủng vi sinh vật được đánh giá theo phương pháp pha loãng trên môi trường lỏng [12]. Các chủng vi sinh vật gram dương bao gồm *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* và *Lactobacillus fermentum* được lưu giữ ở nhiệt độ $-80^{\circ}C$. Trước khi thử nghiệm, chúng được hoạt hóa bằng môi trường nuôi cấy và điều chỉnh nồng độ đạt 5×10^5 CFU/ml cho thử nghiệm sinh học. Trên đĩa 96 giếng, 10 μ l mẫu thử ở các nồng độ được ủ với 190 μ l dung dịch vi khuẩn ở $37^{\circ}C$ trong thời gian 16-20 giờ. Đối chứng dương là giếng có vi khuẩn sinh trưởng và đối chứng âm là giếng chỉ có môi trường nuôi cấy. Ampicillin được sử dụng là chất tham khảo. Giá trị IC_{50} được tính toán dựa trên số liệu đo độ đục tế bào bằng máy quang phổ Biotek Epoch 2 ở bước sóng 595 nm và phần mềm Rawdata.

3. Kết quả và bàn luận

Gốc tự do NO được sản sinh ở nhiều loại tế bào khác nhau. Dạng NO có mặt ở các tế bào như đại thực bào, nguyên bào sợi hay tế bào gan thường được sản sinh với lượng lớn khi xuất hiện các đáp ứng viêm [15]. Một phương pháp được sử dụng để xác định gián tiếp NO là đo màu các thành phần sản phẩm của nó là nitrate và nitrite. Cặn chiết EtOAc và các hợp chất (1-7) được đánh giá tác dụng kháng viêm dựa trên khả năng ức chế sản sinh NO trên dòng tế bào đại thực bào chuột Raw 264.7 được kích thích bởi LPS. L-NMMA được sử dụng là chất đối chứng trong thí nghiệm này. IC_{50} của các hợp chất được trình bày ở bảng 1. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các hợp chất thử nghiệm và chất đối chứng không ảnh hưởng nhiều đến khả năng sống sót của tế bào RAW 264.7. Tỷ lệ tồn tại lên đến 100% ở nồng độ thử cao nhất là 128 μ g/ml. Ở nồng độ này, cặn chiết EtOAc có khả năng ức chế sản sinh NO đạt 48,46% và tỷ lệ tế bào sống sót đạt 75,21%. Trong số các chất thử nghiệm, hợp chất (6) cho thấy hoạt tính kháng viêm tốt nhất với giá trị IC_{50} là $63,86 \pm 2,86$ μ g/ml, trong đó tỷ lệ ức chế lên đến 81,23% và khả năng tế bào sống sót là 81,84%. Tiếp đó là hợp chất (3) có giá trị IC_{50} là $90,69 \pm 3,5$ μ g/ml, với 54,64% ức chế NO và 80,03% khả năng sống của tế bào. Hợp chất (5) có giá trị IC_{50} $119,81 \pm 5,17$ μ g/ml, với 51,23% ức chế NO và 89,93% khả năng sống của tế bào. Các hợp chất còn lại không thể hiện tác dụng ở nồng độ nghiên cứu với giá trị $IC_{50} > 128$ μ g/ml.

Bảng 1, Hoạt tính ức chế sản sinh NO trên tế bào RAW 264.7 của các mẫu thử.

Tên mẫu	Nồng độ mẫu (μ g/ml)	Tỷ lệ ức chế sản sinh NO (%)	Tỷ lệ tế bào sống sót (%)	Giá trị IC_{50} (μ g/ml)
Cao EtOAc	128	48,46	75,21	>128
	32	34,52	86,36	
	8	29,56	90,58	
	2	8,46	92,46	
2",6"-di-O-acetyl vitexin (1)	128	35,27	76,14	>128
	32	17,83	81,53	
	8	11,88	95,26	
	2	2,96	96,02	
2"-O-acetyl vitexin (2)	128	44,86	85,90	>128
	32	31,17	87,29	
	8	17,48	91,95	
	2	4,37	94,17	
Vitexin (3)	128	54,64	80,03	$90,69 \pm 3,5$
	32	42,7	80,27	
	8	31,82	98,89	
	2	7,95	99,92	
Amentoflavone (4)	128	25,23	72,80	>128
	32	20,36	75,09	
	8	10,08	83,42	
	2	2,52	93,97	
Apigenin (5)	128	51,23	89,93	$119,81 \pm 5,17$
	32	36,82	91,67	
	8	23,67	97,10	
	2	5,93	98,96	
Kaempferol (6)	128	81,23	81,84	$63,86 \pm 2,86$
	32	34,49	95,72	
	8	13,42	97,92	
	2	3,28	99,30	
Quercetin (7)	128	41,37	100	>128
	32	32,67	100	
	8	19,86	100	
	2	5,02	100	
L-NMMA	100	99,63	89,92	$9,01 \pm 1,17$
	20	75,96	93,14	
	4	23,92	95,25	
	0,8	10,95	96,79	

Polyphenol và các chất chuyển hóa của chúng trong chi *Garcinia* được biết là có đặc tính chống viêm [4]. Alpha-mangostin là một xanthone điển hình trong loài *G. mangostana*. Các tác dụng chống viêm đã được chứng minh bằng việc giảm mức TNF- α và IL-6. Nó cũng cho thấy tác dụng chống tăng đường huyết, chống oxy hóa và chống viêm như cải thiện lưu lượng máu và tính toàn vẹn của võng mạc [4]. Kolaviron, một flavonoid tự nhiên từ hạt

G. kola, làm giảm viêm do LPS ở đại thực bào bằng cách kết hợp ức chế tiết IL-6 và các yếu tố phiên mã gây viêm, ERK1/2, NF- κ B, p38, Akt, p-c-JUN và JNK [16].

Cận chiết EtOAc và các hợp chất flavonoid (1-7) được đánh giá về hoạt tính gây độc trên 4 dòng tế bào ung thư KB Hep G2, LU-1, MCF-7 và dòng tế bào lành HEK-293 (bảng 2) bằng phương pháp MTT. Kết quả cho thấy, ở nồng độ nghiên cứu cận chiết EtOAc có tác dụng ức chế mạnh các dòng tế bào ung thư với giá trị IC_{50} trong khoảng 5,40 $\pm$ 0,5 đến 8,76 $\pm$ 1,0 μ g/ml, nhưng có tác dụng yếu trên dòng tế bào lành với giá trị IC_{50} là 45,95 $\pm$ 3,6 μ g/ml. Hợp chất (3) có hoạt tính mạnh trên 2 dòng tế bào ung thư vú MCF7 và ung thư phổi LU-1, với giá trị IC_{50} lần lượt là 8,0 $\pm$ 0,2 và 9,68 $\pm$ 0,5 μ g/ml. Hợp chất (7) có tác dụng trên cả 4 dòng tế bào ung thư, nhưng hoạt tính mạnh nhất trên dòng tế bào ung thư gan HepG2 với giá trị IC_{50} là 6,79 $\pm$ 0,2 μ g/ml và trên 3 dòng còn lại ở mức khá đến trung bình với IC_{50} từ 11,2 $\pm$ 0,5 đến 56 $\pm$ 1,2 μ g/ml. Tương tự, hợp chất (5) cũng có tác dụng trên cả 4 dòng tế bào ung thư và thể hiện mạnh nhất trên dòng ung thư biểu mô KB với giá trị IC_{50} là 8,5 $\pm$ 0,35 μ g/ml, giá trị IC_{50} trên 3 dòng tế bào còn lại trong khoảng 12,57 $\pm$ 0,9 đến 86,58 $\pm$ 7,3 μ g/ml. Hợp chất (2) có tác dụng mạnh trên dòng MCF7 với giá trị IC_{50} là 5,9 $\pm$ 0,5 μ g/ml, tác dụng yếu hơn trên dòng ung thư phổi LU-1 với IC_{50} là 44,23 $\pm$ 2,5 μ g/ml. Các hợp chất 1, 4 và 6 có tác dụng yếu hoặc không có tác dụng trên các dòng tế bào thử nghiệm. Điều đặc biệt là các hợp chất flavonoid (1-7) không gây độc trên dòng tế bào lành ở nồng độ nghiên cứu với giá trị IC_{50} >128 μ g/ml. Chất tham khảo Ellipticine thể hiện hoạt tính mạnh trên cả 4 dòng ung thư với giá trị IC_{50} từ 0,30 $\pm$ 0,02 đến 0,6 $\pm$ 0,05 μ g/ml.

Bảng 2. Hoạt tính gây độc tế bào của cận chiết và các hợp chất 1-7.

Mẫu thử	Giá trị IC_{50} (μ g/ml)				
	KB	HepG2	Lu-1	MCF	HEK-293
Cận EtOAc	7,54 $\pm$ 0,5	5,40 $\pm$ 0,5	6,52 $\pm$ 0,5	8,76 $\pm$ 1,0	45,95 $\pm$ 3,6
2"-6"-di-O-acetyl vitexin (1)	50,9 $\pm$ 2,85	>128	>128	>128	>128
2"-O-acetyl vitexin (2)	>128	>128	44,23 $\pm$ 2,5	5,9 $\pm$ 0,5	>128
Vitexin (3)	>128	>128	9,68 $\pm$ 0,5	8,0 $\pm$ 0,2	>128
Amentoflavone (4)	57,45 $\pm$ 2,5	40 $\pm$ 1,8	86,7 $\pm$ 6,9	>128	>128
Apigenine (5)	8,5 $\pm$ 0,35	86,58 $\pm$ 7,3	47,5 $\pm$ 5,0	12,57 $\pm$ 0,9	>128
Kaempferol (6)	>128	21,3 $\pm$ 0,82	>128	>128	>128
Quercetin (7)	11,2 $\pm$ 0,5	6,79 $\pm$ 0,2	13,9 $\pm$ 0,5	56 $\pm$ 1,2	>128
Ellipticine	0,30 $\pm$ 0,02	0,35 $\pm$ 0,01	0,45 $\pm$ 0,05	0,6 $\pm$ 0,05	1,51 $\pm$ 0,1

Bên cạnh các hợp chất flavonoid, các hợp chất xanthone cũng đã được phân lập và xác định cấu trúc từ loài Xén mù *G. mackeaniana* [7, 8]. Kết quả thử nghiệm hoạt tính sinh học cho thấy, các hợp chất xanthone có khả năng là thành phần chính tạo nên hoạt tính gây độc tế bào ung thư của loài thực vật này. Các nghiên cứu sâu về cơ chế cho thấy,

hợp chất bannaxanthone E có hoạt tính chống tăng sinh tiềm năng do khả năng bắt giữ tế bào ở pha G2/M, có khả năng thay đổi hình thái tế bào, hoạt hóa enzyme caspase 3/7 và làm gia tăng quá trình chết theo chương trình trên tế bào ung thư phổi LU-1 [9]. Trong một nghiên cứu khác, 3 hợp chất xanthone là garcinone E, bannaxanthone D và bannaxanthone E thể hiện tác dụng chống tăng sinh đối với tế bào trên 2 dòng tế bào ung thư vú là MDA-MB-231 và MDA-MB-468 bằng cách bắt giữ chu kỳ tế bào ở pha G2/M, gây ra quá trình apoptosis và ức chế hoạt động của con đường tín hiệu nội bào PI3k/Akt/mTOR [10]. Những kết quả nghiên cứu này chứng minh hoạt tính chống ung thư đầy hứa hẹn và cung cấp cơ sở khoa học cho sự phát triển các hợp chất phân lập từ *G. mackeaniana* như là tác nhân phòng ngừa và hỗ trợ điều trị ung thư.

Khả năng bắt giữ gốc tự do DPPH của các chất thử nghiệm được xác định bằng cách khử màu dung dịch phản ứng. DPPH tạo ra màu tím trong dung dịch metanol và nhạt dần thành màu vàng khi có mặt chất chống oxy hóa. Bảng 3 thể hiện hoạt tính thu dọn gốc tự do của hợp chất (1-7) và chất tham khảo Resveratrol. Kết quả chỉ ra rằng, cận chiết EtOAc có hoạt tính chống oxy hóa tốt với giá trị IC_{50} là 10,6 $\pm$ 0,85 μ g/ml, tương đương với chất tham khảo Resveratrol (IC_{50} là 9,7 $\pm$ 0,4 μ g/ml). Một số flavonoid được biết đến là những hợp chất có tiềm năng trong việc sử dụng làm chất chống oxy hóa. Trong số các hợp chất flavonoid phân lập từ cận này, quercetin (7) và kaempferol (6) được biết đến là hợp chất có khả năng chống oxy hóa mạnh với giá trị IC_{50} lần lượt là 7,4 $\pm$ 0,30 và 9,5 $\pm$ 0,38 μ g/ml. Tiếp đến là các hợp chất (2) và (3) thể hiện khả năng oxy hóa ở mức khá với giá trị IC_{50} lần lượt là 31,8 $\pm$ 1,5 và 25,6 $\pm$ 1,5 μ g/ml. Các hợp chất còn lại không có hoạt tính ở nồng độ nghiên cứu.

Bảng 3. Hoạt tính bắt gốc tự do DPPH và kháng các chủng vi sinh vật kiểm định.

Hợp chất	Giá trị IC_{50} (μ g/ml)			
	DPPH	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Lactobacillus fermentum</i>
Cận EtOAc	10,6 $\pm$ 0,85	36,26 $\pm$ 2,42	51,52 $\pm$ 3,5	>128
2"-6"-di-O-acetyl vitexin (1)	>128	92,5 $\pm$ 4,5	>128	>128
2"-O-acetyl vitexin (2)	31,8 $\pm$ 1,5	>128	>128	>128
Vitexin (3)	25,6 $\pm$ 1,5	>128	>128	>128
Amentoflavon (4)	>128	>128	>128	>128
Apigenine (5)	>128	>128	>128	>128
Kaempferol (6)	9,5 $\pm$ 0,38	>128	>128	>128
Quercetin (7)	7,4 $\pm$ 0,30	>128	>128	>128
Chất tham khảo	Resveratrol: 9,7 $\pm$ 0,4	Ampicillin: 0,1 $\pm$ 0,05	Ampicillin: 3,21 $\pm$ 0,15	Ampicillin: 1,13 $\pm$ 0,1

Các hợp chất (1-7) cũng được đánh giá hoạt tính kháng vi sinh vật kiểm định trên các chủng vi sinh vật gram dương. Kết quả cho thấy, chỉ có hợp chất (1) có tác dụng ức chế chủng vi khuẩn *S. aureus* ở mức yếu với giá trị IC_{50} là $92,5 \pm 4,5$ $\mu\text{g/ml}$. Các chất còn lại cũng không thể hiện hoạt tính ở nồng độ nghiên cứu với giá trị $IC_{50} > 128$ $\mu\text{g/ml}$. Các hợp chất xanthon được phân lập từ cặn chiết EtOAc thể hiện hoạt tính khá tốt khi thử nghiệm với các chủng vi khuẩn trên, trong đó các hợp chất allanxanthone C và garcinone E có hoạt tính mạnh trên chủng *S. aureus* với giá trị IC_{50} lần lượt là 5,41 và 4,29 $\mu\text{g/ml}$ [12].

4. Kết luận

Từ dịch chiết EtOAc của lá cây Xén mủ *G. mackeaniana* thu được 7 hợp chất flavonoid. Kết quả đánh giá hoạt tính sinh học cho thấy, hợp chất (6) và (7) đều thể hiện hoạt tính chống oxy hóa mạnh, tương đương với chất tham khảo Resveratrol. Hợp chất (6) có tác dụng kháng viêm ở mức khá, tỷ lệ ức chế ức chế sản sinh NO lên đến 81,23% và khả năng tế bào sống sót là 81,84%. Về khả năng gây độc tế bào ung thư, hợp chất (3) có hoạt tính mạnh trên 2 dòng MCF7 và LU-1 với giá trị IC_{50} lần lượt là $8,0 \pm 0,2$ và $9,68 \pm 0,5$ $\mu\text{g/ml}$. Hợp chất (5) và (7) có hoạt tính gây độc tế bào ung thư KB và HepG2 với giá trị IC_{50} lần lượt là $8,5 \pm 0,35$ và $6,79 \pm 0,2$ $\mu\text{g/ml}$. Đáng chú ý là các hợp chất này đều không gây độc với tế bào lành HEK-293 và không có hoạt tính trên các chủng vi sinh vật kiểm định gram dương.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã cấp kinh phí cho nhiệm vụ KH&CN cấp cơ sở giao đột xuất năm 2022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] M. Hemshekhar, K. Sunitha, M.S. Santhosh, et al. (2011), "An overview on genus *Garcinia*: Phytochemical and therapeutical aspects", *Phytochem. Rev.*, **10**(3), pp.325-351, DOI: 10.1007/s11101-011-9207-3.

[2] D. Obolskiy, I. Pischel, N. Siriwatanametanon, et al. (2009), "*Garcinia mangostana* L.: A phytochemical and pharmacological review", *Phytother. Res.*, **23**(8), pp.1047-1065, DOI: 10.1002/ptr.2730.

[3] A. Paul, M.K. Zaman (2022), "A comprehensive review on ethnobotany, nutritional values, phytochemistry and pharmacological attributes of ten *Garcinia* species of south-east Asia", *South African Journal of Botany*, **148**, pp.39-59, DOI: 10.1016/j.sajb.2022.03.032.

[4] B.L.S.D.E. Santo, L.F. Santana, W.H.K. Junior, et al. (2020), "Medicinal potential of *Garcinia* species and their compounds", *Molecules*, **25**(19), DOI: 10.3390/molecules25194513.

[5] P.H. Ho (1999), *Vietnamese Plants*, Tre Publishing House, **1**, pp.457-461 (in Vietnamese).

[6] N.T.T. Ha, V.T. Nguyen, P.V. Cuong, et al. (2022a), "A new flavonoid from the leaves of *Garcinia mackeaniana* craib and α -glucosidase and acetylcholinesterase inhibitory activities", *Natural Product Research*, **36**(19), pp.5074-5080, DOI: 10.1080/14786419.2021.1916019.

[7] N.T.T. Ha, N.V. Tuyen, N.T. Tra, et al. (2021a), "Garcimckean A-C, three new xanthones from the stems of *Garcinia mackeaniana*, and their cytotoxic activity", *Natural Product Research*, **37**(1), DOI: 10.1080/14786419.2021.1950717.

[8] N.T.T. Ha, Q.M. Pham, C.V. Pham, et al. (2021b) "Cytotoxic and α -glucosidase inhibitory xanthones from *Garcinia mackeaniana* leaves and molecular docking study", *Chemistry Biodiversity*, **18**(1), DOI: 10.1002/cbdiv.202100396.

[9] N.H. Thanh, N.T.T. Ha, P.V. Kiem, et al. (2021), "Bannaxanthone E induced cell-cycle arrest and apoptosis on human lung cancer cell line", *Natural Product Communications*, **16**(11), pp.1-6, DOI: 10.1177/1934578X21105901.

[10] N.T.T. Ha, Z. Qu, V.T. Nguyen, et al. (2022b), "Natural prenylated xanthones as potential inhibitors of PI3k/Akt/mTOR pathway in triple negative breast cancer cells", *Planta Medica*, **88**(13), DOI: 10.1055/a-1728-5166.

[11] N.T.T. Ha, P.V. Cuong, N.T. Tra, et al. (2020a), "Chemical constituents from methanolic extract of *Garcinia mackeaniana* leaves and their antioxidant activity", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **58**(4), pp.411-418, DOI: 10.15625/2525-2518/58/4/14680 (in Vietnamese).

[12] N.T.T. Ha, P.V. Cuong, L.T.T. Anh, et al. (2020), "Antimicrobial xanthones from *Garcinia mackeaniana* leaves", *Vietnam Journal of Chemistry*, **58**(3), pp.343-348, DOI: 10.1002/vjch.2019000183 (in Vietnamese).

[13] Promega Corporation (2009), *Griess Reagent System G2930*.

[14] T. Mosmann (1983), "Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays", *J. Immunol. Methods*, **65**(1-2), pp.55-63, DOI: 10.1016/0022-1759(83)90303-4.

[15] C. Nathan (1992), "Nitric oxide as a secretory product of mammalian cells", *FASEB Journal*, **6**(12), pp.3051-3064, DOI: 10.1096/fasebj.6.12.1381691.

[16] S.O. Abarikwu (2014) "Kolaviron, a natural flavonoid from the seeds of *Garcinia kola*, reduces LPS-induced inflammation in macrophages by combined inhibition of IL-6 secretion, and inflammatory transcription factors, ERK1/2, NF- κ B, p38, Akt, p-cJUN and JNK", *Biochi. Biophys. Acta*, **1840**(7), pp.2373-2381, DOI: 10.1016/j.bbagen.2014.03.006.

Đánh giá hiệu quả của RNA silencing ở nấm sợi *Aspergillus niger* sử dụng vector nhị thể tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway

Trần Văn Tuấn^{1,2*}, Đỗ Thị Bình Xuân Lộc², Bùi Thị Khánh Linh², Đinh Thị Mùi², Lê Hồng Diệp¹, Mai Thị Đàm Linh¹, Trần Thị Thanh Huyền¹, Phạm Đức Ngọc¹

¹Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Enzyme và Protein, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/4/2023; ngày chuyển phản biện 24/4/2023; ngày nhận phản biện 15/5/2023; ngày chấp nhận đăng 18/5/2023

Tóm tắt:

Nấm sợi *Aspergillus niger* được sử dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp axit citric và một số enzyme quan trọng như phytase, glucoamylase, glucose oxidase. Một số công cụ về cải biến di truyền đã được phát triển và ứng dụng ở loài nấm này, tuy nhiên, kỹ thuật RNA silencing vẫn còn ít được sử dụng ở *A. niger*. Trong nghiên cứu này, một vector nhị thể tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway được sử dụng để đánh giá hiệu quả của RNA silencing ở *A. niger*. Việc tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway trong vector nhị thể giúp tạo nhanh cấu trúc RNA kiểu kẹp tóc (RNA hairpin) cho phép đánh giá sự ức chế biểu hiện gen mục tiêu thông qua phân hủy mRNA. Cấu trúc ức chế biểu hiện gen theo cơ chế RNA silencing được chuyển thành công vào nấm *A. niger* nhờ vi khuẩn *Agrobacterium tumefaciens*. Kết quả cho thấy, các cấu trúc có hiệu quả trong việc ức chế sự biểu hiện của gen huỳnh quang *DsRed* và gen điều hòa *stuA*. Đặc biệt, ức chế sự biểu hiện của gen *stuA* nhờ RNA silencing đã tạo ra các chủng đột biến suy giảm mạnh về khả năng hình thành bào tử. Nghiên cứu này cho thấy, vector nhị thể RNA silencing tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway là công cụ tiềm năng phục vụ cho nghiên cứu chức năng gen ở *A. niger*.

Từ khóa: *Agrobacterium tumefaciens*, *Aspergillus niger*, gen *DsRed*, gen *stuA*, RNA silencing, tái tổ hợp Gateway.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

A. niger là một trong những loài phổ biến và quan trọng nhất thuộc chi *Aspergillus*. Loài nấm này phân bố rộng rãi trong tự nhiên, như trong đất, thức ăn, các sản phẩm nông nghiệp và ngay cả trong không khí. *A. niger* đã được Cục Quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Hoa Kỳ (FDA) công nhận là vi sinh vật an toàn và được sử dụng phổ biến trong công nghiệp thực phẩm và đồ uống [1]. *A. niger* có khả năng tiết nhiều loại enzyme vào môi trường nuôi cấy, do đó loài nấm này được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất các axit hữu cơ và enzyme ngoại bào, điển hình là axit citric, axit gluconic, các enzyme quan trọng như phytase, amylase, protease, α -galactosidase và hàng loạt các enzyme khác. *A. niger* được sử dụng làm “nhà máy tế bào” để sản xuất nhiều loại enzyme phục vụ công nghiệp chế biến thực phẩm. Tuy nhiên, năng lực sinh tổng hợp các sản phẩm trao đổi chất như enzyme, axit hữu cơ của các chủng *A. niger* phân lập từ tự nhiên thường khá thấp. Do đó, để tăng cường khả năng sinh tổng hợp sản phẩm ở *A. niger*, nhiều kỹ thuật gây đột biến hoặc cải biến di truyền đã được phát triển và áp dụng [1, 2].

Hiện nay, cải biến di truyền nấm sợi nói chung và nấm *A. niger* nói riêng vẫn chủ yếu dựa trên kỹ thuật như xóa gen theo cơ chế tái tổ hợp tương đồng, CRISPR/Cas9 và RNA silencing (hay RNA interference-RNAi) [1-3]. RNA silencing là kỹ thuật cho phép ức chế sự biểu hiện của một gen thông qua việc phân hủy các phân tử mRNA của gen đó mà không ảnh hưởng đến trình tự của gen trong hệ

gen nấm. Do đó, vai trò của gen đích có thể được nghiên cứu nhanh chóng ngay cả khi thông tin về trình tự gen bị hạn chế. RNAi đã được chứng minh là có hiệu quả trên nhiều loài nấm sợi khác nhau như *Magnaporthe oryzae*, *Colletotrichum lagenarium*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus fumigatus*, *Neurospora crassa*... [3, 4]. Mặc dù đã có một số công trình báo cáo về hiệu quả của RNA silencing ở nấm sợi *A. niger* thông qua phương pháp chuyển gen sử dụng tế bào trần [5, 6]. Tuy nhiên, kỹ thuật RNA silencing sử dụng vector nhị thể và phương pháp chuyển gen thông qua vi khuẩn *A. tumefaciens* vẫn chưa được ứng dụng ở *A. niger*. Trong nghiên cứu này, vector nhị thể mang cấu trúc RNA silencing tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway bước đầu được sử dụng để đánh giá khả năng ức chế sự biểu hiện của gen chỉ thị huỳnh quang đỏ *DsRed* và gen *stuA* liên quan đến điều hòa hình thành bào tử ở *A. niger*.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Các chủng vi sinh vật gồm *A. niger* N402, *A. niger* N402Red, *A. tumefaciens* AGL1, *E. coli* DB3.1 và vector pGS1-nat, pGS2-nat, pDONR/Zeo được cung cấp bởi Phòng Genomic, Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ Enzyme và Protein, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Các cặp mồi sử dụng trong nghiên cứu này được tổng hợp bởi Công ty IDT (Singapore) và được liệt kê ở bảng 1.

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

Evaluation of the effectiveness of RNA silencing in the filamentous fungus *Aspergillus niger* using a binary vector integrated with Gateway recombination cloning technology

Van Tuan Tran^{1,2*}, Thi Binh Xuan Loc Do²,
Thi Khanh Linh Bui², Thi Mui Dinh², Hong Diep Le¹,
Thi Dam Linh Mai¹, Thi Thanh Huyen Tran¹, Duc Ngoc Pham¹

¹Faculty of Biology, University of Science, Vietnam National University - Hanoi,
334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Key Laboratory of Enzyme and Protein Technology, University of Science, Vietnam National University - Hanoi,
334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 20 April 2023; revised 15 May 2023; accepted 18 May 2023

Abstract:

The filamentous fungus *Aspergillus niger* is widely employed in the production of citric acid and some industrial enzymes such as phytase, glucoamylase, and glucose oxidase. Currently, several genetic modification tools have been developed and applied to this fungal species. However, the RNA silencing technique is less used for *A. niger*. In the present study, an RNA silencing binary vector integrated with the Gateway recombination cloning technology was evaluated in *A. niger*. The integration of Gateway recombination cloning technology in binary vectors for rapid generation of hairpin RNA structure allowed the assessment of inhibition of target gene expression through mRNA degradation. The RNA silencing constructs were successfully transferred into *A. niger* via *Agrobacterium tumefaciens*. Results showed that the RNA silencing vectors were effective in downregulating the expression of the *DsRed* fluorescent reporter gene and the *stuA* regulatory gene. Interestingly, the silenced mutants of *stuA* exhibited a significant reduction in fungal sporulation. This finding revealed that the RNA silencing technique with the examined Gateway binary vector represents a potential genetic tool for functional studies of target genes in *A. niger*.

Keywords: *Agrobacterium tumefaciens*, *Aspergillus niger*, *DsRed* fluorescent reporter gene, Gateway recombination cloning, RNA silencing, *stuA* regulatory gene.

Classification number: 1.6

Bảng 1. Các môi sử dụng trong nghiên cứu.

Tên môi	Trình tự (5'-3')	Kích thước sản phẩm (bp)
DsRed-gwF	GGGGACAAGTTTGTACAAAAAAGCAGGCTTCCGA GGACGTCATCAAGGAG	450
DsRed-gwR	GGGGACCACTTTGTACAAGAAAGTGGGTCCCTCC CAGCCCATAGTCTT	
AnstuA-gwF	GGGGACAAGTTTGTACAAAAAAGCAGGCTTTCAGT AATGGGCACGTTGGAAG	503
AnstuA-gwR	GGGGACCACTTTGTACAAGAAAGTGGGTCTGCTCT TACGGCGCTTGCTATC	
NAT-gpdA-F	AAAGAGCTCACTAGTGACGTCAGCGCTAGATCTT GGCATGCGGAGAGACGG	1500
NAT-gpdA-R	AAATCTAGAAGGCCTCTCGAGGGGCCCGGATCCT CAGGGGCAGGCATGCT	

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Thu bào tử nấm: Các chủng nấm *A. niger* được nuôi cấy trên môi trường thạch Czapek-Dox (CD) ở nhiệt độ 28°C. Sau 5 ngày, bào tử nấm trên bề mặt đĩa được hòa vào nước cất vô trùng và lọc qua màng Miracloth vô trùng. Dịch bào tử được xác định nồng độ nhờ buồng đếm Thoma và pha loãng đến nồng độ bào tử thích hợp để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. Dịch bào tử được sử dụng ngay, hoặc giữ ở 4°C để sử dụng trong vòng 1-2 tuần hoặc được bảo quản lâu dài trong 20% glycerol sau khi được làm đông bằng nitơ lỏng và giữ ở -30°C.

Tách chiết DNA hệ gen nấm: Các chủng nấm được nuôi trong môi trường PDB (Potato dextrose broth) ở điều kiện 28°C và lắc 200 vòng/phút. Sau 3 ngày, dịch nuôi được lọc qua màng Miracloth vô trùng. Phần hệ sợi nấm trên màng lọc được loại bỏ tối đa nước bằng giấy thấm sạch và chuyển vào ống ly tâm 2 ml. Quy trình tách chiết DNA từ hệ sợi nấm được thực hiện theo V.T. Tran và cs (2017) [7].

Tách chiết RNA tổng số: Sau 2 ngày nuôi trên môi trường tối thiểu CD, sợi nấm được thu và nghiền thành bột mịn trong nitơ lỏng dùng cho tách chiết RNA. RNA tổng số được tinh sạch nhờ kit tách chiết RNA của Hãng iNtRON Biotechnology (Hàn Quốc). RNA sau tinh sạch được xử lý bổ sung với DNase I trong 20 phút ở 37°C nhằm loại bỏ hoàn toàn DNA hệ gen nấm. Sau đó, enzyme DNase I được bất hoạt ở 75°C trong 15 phút. Sản phẩm RNA tổng số được sử dụng ngay cho tổng hợp cDNA.

Tổng hợp cDNA: RNA tổng số sau khi tinh sạch được sử dụng ngay để tổng hợp cDNA. Một lượng 800-1000 ng RNA tổng số được sử dụng cho một phản ứng tổng hợp cDNA với mỗi oligo dT và enzyme phiên mã ngược reverse transcriptase. Toàn bộ quy trình được thực hiện với ProtoScript® First Strand cDNA Synthesis Kit của Hãng New England Biolabs theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Tạo vector nhệ thể mang cấu trúc ức chế sự biểu hiện của gen đích ở nấm *A. niger*: Đoạn DNA khoảng 450 nucleotide của gen *DsRed* được khuếch đại bằng PCR với khuôn là DNA tổng số của chủng *A. niger* N402Red với cặp mồi *DsRed*-gwF/*DsRed*-gwR (bảng 1). Phản ứng PCR sử dụng enzyme Phusion high-fidelity DNA polymerase của Hãng Thermo Scientific (Mỹ) với quy trình như sau: 94°C - 6 phút; 35 chu kỳ lặp lại các bước 94°C - 30 giây, 60°C - 30 giây, 72°C - 30 giây và 72°C - 10 phút, giữ ở 4°C. Cấu trúc silencing gen *DsRed* ở *A. niger* được tạo bằng cách sử dụng bộ kit gồm 2 phần dùng cho 2 phản ứng là Gateway® BP Clonase™ II Enzyme Mix và Gateway® LR Clonase™ II Enzyme Mix (Invitrogen). Đầu tiên, đoạn gen *DsRed* khuếch đại với cặp mồi *DsRed*-gwF/*DsRed*-gwR mang trình tự tái tổ hợp đặc hiệu *attB1* và *attB2*. Sản phẩm PCR được tích hợp vào vector trung gian pDONR/Zeo nhờ phản ứng BP với sự có mặt của enzyme BP clonase. Sau đó, thực hiện phản ứng LR với sự có mặt của enzyme LR clonase để chuyển đoạn gen *DsRed* từ vector pDONR/Zeo-*DsRed* sang vector nhệ thể pGS1-nat. Kết quả là đoạn gen *DsRed* sẽ thay thế các Gateway cassette trong pGS1 ở cả chiều xuôi và chiều ngược để tạo ra cấu trúc RNA silencing dạng sợi kẹp tóc. Vector nhệ thể pGS1-*DsRed* mang cấu trúc silencing gen *DsRed* được xác nhận bằng cắt kiểm tra với enzyme giới hạn *Pst*I.

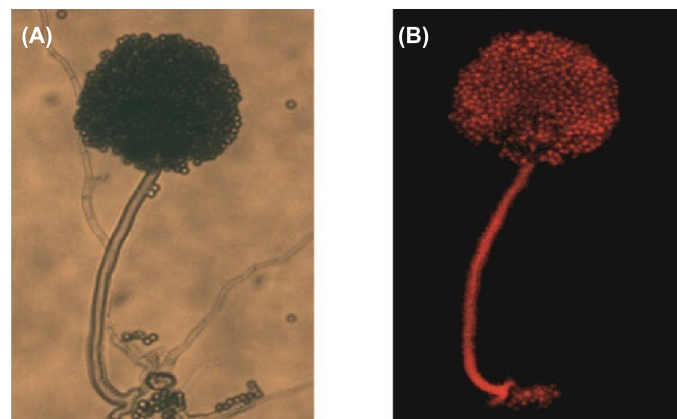
Vector nhệ thể pGS2-*stuA* mang cấu trúc ức chế biểu hiện gen *stuA* được thực hiện tương tự với cặp mồi *AnstuA*-gwF/*AnstuA*-gwR (bảng 1). Sản phẩm PCR của đoạn gen *stuA* được tích hợp vào vector nhệ thể pGS2-nat theo phương pháp như mô tả ở trên. Vector tái tổ hợp được xác nhận bằng cắt kiểm tra với enzyme giới hạn *Avr*II (*Xma*II).

Chuyển gen và xác nhận thể chuyển gen: Vector silencing được biến nạp vào chủng vi khuẩn *A. tumefaciens* AGL1 nhờ hệ thống chuyển gen bằng xung điện Bio-Rad Gene Pulse Xcell™ Electroporation System. Quy trình chuyển gen vào *A. niger* N402Red nhờ vi khuẩn *A. tumefaciens* với nhiệt độ cho bước đồng nuôi cấy là 22°C. Sau 2,5 ngày đồng nuôi cấy, màng chuyển gen được chuyển sang môi trường CD chứa kháng sinh nourseothricin (200 µg/ml) và cefotaxime (300 µg/ml). Sau 5 ngày ở 28°C, các khuẩn lạc nấm sẽ xuất hiện trên môi trường chọn lọc. Đối với gen *DsRed*, các thể chuyển gen được kiểm tra dưới kính hiển vi huỳnh quang Axioplan (Carl Zeiss, Đức) để đánh giá sự biểu hiện của gen này. Đối với gen *stuA*, các thể chuyển gen được nuôi trong môi trường CD và RNA tổng số được tách chiết để phục vụ cho đánh giá sự biểu hiện của gen nhờ reverse transcription - PCR (RT-PCR) với cặp mồi đặc hiệu *AnstuA*-gwF/*AnstuA*-gwR (bảng 1). Để xác định chính xác số lượng bào tử hình thành ở các chủng silencing gen *stuA* so với chủng gốc ban đầu, các chủng được nuôi trên môi trường CD trong 5 ngày. Bào tử nấm được thu từ đĩa nuôi cấy bằng nước cất vô trùng và được lọc qua màng Miracloth vô trùng. Dịch bào tử được đếm dưới kính hiển vi quang học sử dụng buồng đếm Thoma. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần độc lập.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đánh giá sự biểu hiện của gen *DsRed* ở chủng *A. niger* N402Red

Chủng nấm *A. niger* N402Red được tiến hành làm tiêu bản và quan sát dưới kính hiển vi huỳnh quang Axioplan. Kết quả cho thấy, toàn bộ hệ sợi và cấu trúc sinh bào tử của chủng nấm *A. niger* N402Red chứa tín hiệu huỳnh quang đỏ rất rõ nét (hình 1). Gen chỉ thị huỳnh quang đỏ *DsRed* đã được biểu hiện thành công và được coi là một gen chỉ thị hiệu quả ở nhiều loài nấm sợi khác nhau [6, 8]. Nghiên cứu này cũng xác nhận, gen *DsRed* có thể sử dụng làm gen chỉ thị cho nghiên cứu biểu hiện gen ở *A. niger*. Chủng nấm *A. niger* N402Red có thể sử dụng để đánh giá khả năng hoạt động của cấu trúc RNA silencing ức chế biểu hiện gen *DsRed*.



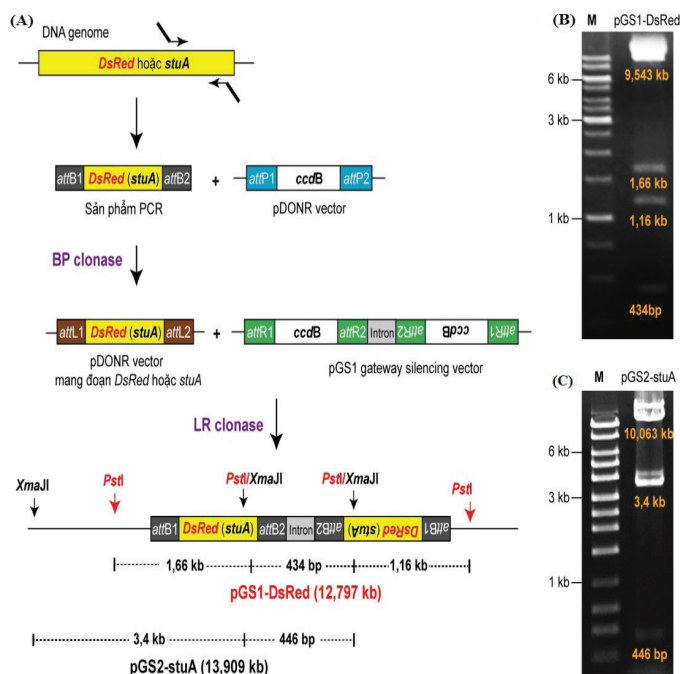
Hình 1. Biểu hiện protein huỳnh quang đỏ *DsRed* ở chủng *A. niger* N402Red. (A) Hình thái nấm dưới kính hiển vi sử dụng ánh sáng thường; (B) Sử dụng ánh sáng huỳnh quang.

3.2. Kết quả tạo vector nhệ thể RNA silencing nhằm ức chế biểu hiện của gen *DsRed* và *stuA*

RNA silencing là quá trình ức chế sự biểu hiện của gen đích thông qua các phân tử RNA ức chế với kích thước nhỏ (siRNA) khoảng 21-22 nucleotide ở trong tế bào. Cơ chế phân tử của quá trình này được chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn 1, phân tử RNA kép (dsRNA) được phân hủy bởi enzyme DICER (một loại enzyme endoribonuclease) thành những đoạn ngắn siRNA có chiều dài khoảng 21-22 nucleotide. Giai đoạn 2, siRNA sẽ kết hợp với phức hệ cảm ứng silencing (RISC) để dò tìm các phân tử mRNA của gen đích để phân hủy chúng [9]. Để thực hiện thành công kỹ thuật RNA silencing, cấu trúc phân hủy mRNA theo cơ chế RNA silencing đối với gen đích cần phải được tạo ra. Một trong những công nghệ hỗ trợ hiệu quả cho việc tạo cấu trúc RNA silencing là công nghệ tái tổ hợp Gateway. Công nghệ này hiệu quả và có độ chính xác cao, đặc biệt trong trường hợp cần gắn đoạn DNA theo trình tự chiều xuôi và chiều ngược để tạo cấu trúc RNA silencing dạng kẹp tóc [10].

Để tạo cấu trúc RNA silencing đối với gen đích *DsRed* hoặc *stuA*, một phần trình tự mã hóa của gen đích được khuếch đại từ DNA tổng số nhờ PCR. Đoạn gen này được chuyển vào

vector trung gian pDONR/Zeo nhờ enzyme BP clonase. Sau đó, đoạn gen *DsRed* (hoặc *stuA*) từ pDONR/Zeo được chuyển sang vector nhĩ thể pGS1-nat (đối với gen *DsRed*) hoặc pGS2-nat (đối với gen *stuA*) nhờ enzyme LR clonase. Hai vector nhĩ thể mang cấu trúc RNA silencing tạo được đều chứa gen kháng nourseothricin để phù hợp cho chuyển gen vào nấm *A. niger* (hình 2A).



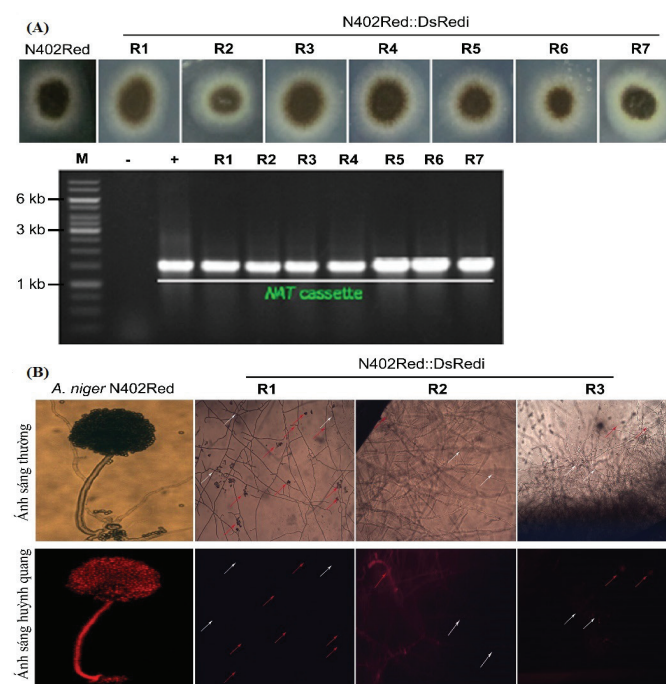
Hình 2. Quy trình tạo và kết quả cắt kiểm tra 2 vector silencing gen *DsRed* và *stuA* bằng enzyme giới hạn. (A) Quy trình tạo vector nhĩ thể mang cấu trúc RNA silencing cho gen *DsRed* và *stuA* theo công nghệ tái tổ hợp Gateway; (B) Kết quả cắt kiểm tra vector pGS1-DsRed bằng enzyme giới hạn *Pst*I; (C) Kết quả cắt kiểm tra vector pGS2-*stuA* bằng enzyme giới hạn *Xma*II; M: 1 kb DNA marker.

Cấu trúc silencing gen *DsRed* là pGS1-DsRed được cắt kiểm tra với enzyme giới hạn *Pst*I. Điện di sản phẩm cắt trên gel agarose 0,7% cho thấy 4 băng DNA với kích thước 434, 1,66, 1,16 và 9,543 kb (hình 2B). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính toán lý thuyết dựa trên trình tự. Do đó có thể khẳng định cấu trúc silencing gen *DsRed* đã được tạo thành công. Tương tự, cấu trúc silencing gen *stuA* là pGS2-*stuA* được cắt kiểm tra với enzyme giới hạn *Xma*II. Kết quả phân tích sản phẩm cắt trên gel agarose cho thấy 3 băng DNA với kích thước 446, 3,4 và 10,063 kb (hình 2C), đúng với tính toán lý thuyết dựa trên trình tự. Như vậy, cấu trúc silencing gen *stuA* đã được tạo thành công. Các cấu trúc trên được chuyển vào chủng nấm *A. niger* N402Red để đánh giá khả năng ức chế sự biểu hiện của gen đích theo cơ chế RNA silencing.

3.3. Chuyển cấu trúc silencing gen *DsRed* vào *A. niger* N402Red thông qua vi khuẩn *A. tumefaciens*

Để thực hiện chuyển cấu trúc silencing gen *DsRed* vào *A. niger* N402Red thông qua vi khuẩn *A. tumefaciens*,

vector nhĩ thể pGS1-DsRed được biến nạp vào chủng vi khuẩn *A. tumefaciens* AGL1 bằng phương pháp xung điện. Vi khuẩn *A. tumefaciens* AGL1 mang vector được sử dụng để chuyển gen vào nấm *A. niger* N402Red. Sau 3 ngày ủ màng giấy lọc cellulose (Hãng Sartorius, Đức) trên môi trường CD có bổ sung kháng sinh nourseothricin (200 µg/ml) để chọn lọc các khuẩn lạc nấm chuyển gen và bổ sung kháng sinh cefotaxime (300 µg/ml) để diệt vi khuẩn *A. tumefaciens*. 7 khuẩn lạc (ký hiệu: R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7) được chọn ngẫu nhiên từ đĩa chuyển gen và được thuần khiết theo phương pháp nuôi cấy bào tử đơn. Kết quả phân tích cho thấy, 7 chủng silencing gen *DsRed* có hình thái hệ sợi tương đồng với chủng gốc N402Red. Phân tích PCR với cặp mồi NAT-gpdA-F/NAT-gpdA-F đặc hiệu cho gen kháng nourseothricin xác nhận cả 7 chủng đều mang cấu trúc RNA silencing trong hệ gen của chúng (hình 3A).



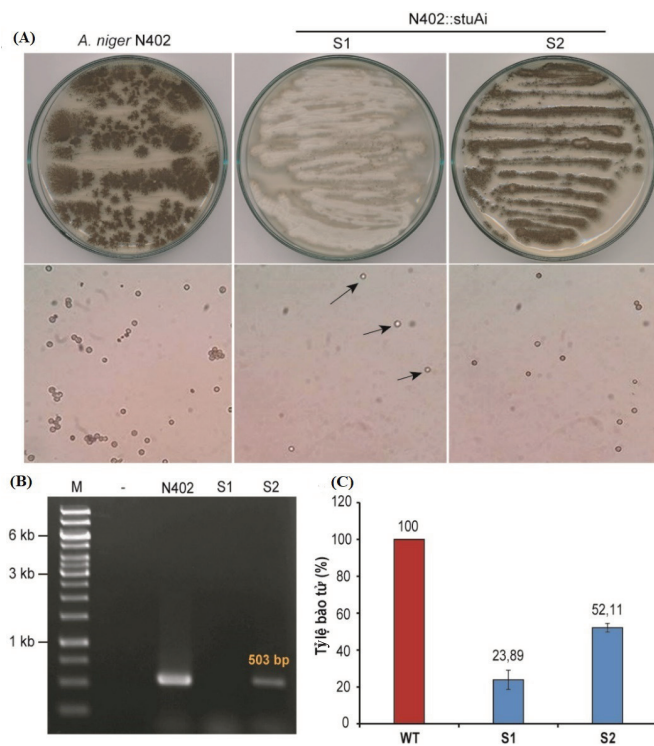
Hình 3. Sự biểu hiện của protein *DsRed* ở chủng nấm *A. niger* N402Red và ở các chủng silencing. (A) Sinh trưởng trên môi trường CD của 7 chủng silencing gen *DsRed* (R1-R7) và chủng gốc N402Red. PCR sử dụng cặp mồi đặc hiệu cho gen kháng nourseothricin (NAT cassette) xác nhận cả 7 chủng đều đã mang cấu trúc RNA silencing trong hệ gen của chúng. Đối chứng dương (+) sử dụng vector pGS1-DsRed, đối chứng âm (-) sử dụng DNA hệ gen từ chủng gốc N402Red. (B) Hình thái hệ sợi và cấu trúc cuống sinh bào tử của 3 chủng chuyển gen đại diện. Các chủng nấm được nuôi trực tiếp trên tiêu bản với môi trường CD trong 3 ngày và được quan sát dưới kính hiển vi huỳnh quang. Mũi tên màu trắng chỉ sợi nấm, mũi tên đỏ chỉ cuống sinh bào tử.

Kết quả đánh giá sự biểu hiện của gen *DsRed* dưới kính hiển vi huỳnh quang Axioplan (Carl Zeiss, Đức) cho thấy, tín hiệu huỳnh quang đỏ giảm mạnh ở cả 7 chủng chuyển gen và được minh họa thông qua 3 chủng độc lập như trong hình 3B. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu trước đây về sự ức chế biểu hiện gen chỉ thị *DsRed* ở nấm sợi

Acremonium chrysogenum nhờ RNA silencing [11]. Như vậy, cấu trúc silencing gen *DsRed* (pGS1-*DsRed*) đã hoạt động ở nấm *A. niger* và tạo ra các chủng đột biến giảm biểu hiện gen *DsRed*. Điều này cho thấy tiềm năng của kỹ thuật RNA silencing trong nghiên cứu chức năng gen ở nấm *A. niger*.

3.4. Chuyển cấu trúc silencing gen *stuA* vào *A. niger* N402 thông qua vi khuẩn *A. tumefaciens*

Tương tự, cấu trúc silencing gen *stuA* (pGS2-*stuA*) được chuyển vào chủng nấm *A. niger* N402 thông qua vi khuẩn *A. tumefaciens*. Kết quả thu được 2 chủng chuyển gen là S1 và S2 có hệ sợi giảm sắc tố màu đen so với chủng gốc ban đầu, có thể do sự suy giảm về khả năng hình thành bào tử (hình 4A).



Hình 4. Kết quả silencing gen *stuA* ở nấm *A. niger* N402. (A) Hình thái hệ sợi và khả năng hình thành bào tử của 2 chủng S1, S2 so với chủng gốc N402. Mỗi tên chỉ ra hình dạng bào tử nấm dưới kính hiển vi. (B) RT-PCR xác nhận sự suy giảm về biểu hiện của gen *stuA* ở chủng silencing S1, S2. (C) Tỷ lệ bào tử hình thành của 2 chủng silencing S1, S2 so với chủng N402; M: 1 kb DNA marker; (-): đối chứng âm.

Trên môi trường đĩa thạch CD, hệ sợi của chủng silencing S1 và S2 giảm rõ rệt về sắc tố đen melanin (sắc tố điển hình tích lũy ở bào tử của *A. niger*), đặc biệt là chủng S1 khi so sánh với chủng tự nhiên N402. Đồng thời, khi quan sát dưới kính hiển vi cho thấy, mật độ bào tử giảm đi đáng kể ở 2 chủng silencing gen *stuA* là S1 và S2 so với chủng gốc N402 (hình 4A). Để kiểm tra mức độ biểu hiện của gen *stuA* ở 2 chủng silencing S1 và S2, RNA tổng số của 2 chủng này và chủng *A. niger* N402 được tách chiết và phiên mã

ngược thành dạng cDNA để dùng cho RT-PCR với cặp mồi AnstuA-gwF/AnstuA-gwR. Kết quả RT-PCR cho thấy, gen *stuA* gần như không được biểu hiện ở chủng S1, trong khi ở chủng S2 thì sự biểu hiện của gen này giảm đi đáng kể khi so với chủng gốc N402 (hình 4B). Kết quả đếm số lượng bào tử dưới kính hiển vi cho thấy, tỷ lệ bào tử của chủng silencing S1 giảm tới 76% và chủng S2 giảm tới 48% khi so với chủng tự nhiên *A. niger* N402 (hình 4C). Việc ức chế biểu hiện gen bằng RNA silencing có thể tạo ra các chủng đột biến ức chế biểu hiện gen đích ở các mức độ khác nhau. Do đó, tình trạng liên quan đến gen bị ức chế cũng sẽ biến đổi ở mức tương ứng [11]. Vai trò quan trọng của gen *stuA* trong điều hòa biệt hóa hình thái và hình thành bào tử đã được điều tra ở nhiều loài nấm sợi khác nhau. Ở nấm *A. nidulans*, đột biến xóa gen *stuA* dẫn đến cuồng sinh bào tử bị ngăn lại, giảm số bong bào tử và thiếu thể bình. Tuy nhiên, đột biến xóa gen *stuA* ở *A. nidulans* vẫn hình thành một số bào tử mọc trực tiếp từ cấu trúc bong [12]. Đột biến xóa gen *stuA* ở *Fusarium oxysporum* làm thay đổi sắc tố và giảm hình thành bào tử ở nấm [13]. Ở nấm *A. fumigatus* và *A. chrysogenum*, gen *stuA* giữ vai trò trung tâm trong điều hòa hình thành bào tử [13, 14]. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy, gen *stuA* ở *A. niger* có chức năng tương đồng với gen *stuA* ở các loài nấm khác trong điều hòa quá trình hình thành bào tử. Ức chế biểu hiện gen đích ở việc ức chế biểu hiện gen *stuA* ở *A. niger* nhờ RNA silencing đã làm suy giảm mạnh khả năng hình thành bào tử ở chủng S1 và S2 (hình 4). Kết quả thu được cũng chỉ ra vai trò của gen *stuA* ở *A. niger* có thể được đánh giá sơ bộ một cách nhanh chóng nhờ kỹ thuật RNA silencing, đặc biệt là khi sử dụng vector nhĩ thể có tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway. Để xác định chính xác vai trò của gen đích ở nấm sợi, các kỹ thuật như xóa gen và phục hồi gen theo cơ chế trao đổi chéo tương đồng thường được sử dụng [11]. Các phương pháp cho phép loại bỏ hoặc phục hồi 100% hoạt tính của gen đích để giúp đánh giá một cách chi tiết chức năng của gen này ở nấm. Do đó, vai trò chi tiết của gen *stuA* ở *A. niger* vẫn cần được làm sáng tỏ trong các nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã bước đầu thành công trong việc đánh giá hiệu quả của kỹ thuật RNA silencing ở nấm sợi *A. niger*. Vector nhĩ thể tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway hỗ trợ tạo nhanh cấu trúc RNA silencing dạng kẹp tóc để ức chế sự biểu hiện gen chỉ thị huỳnh quang *DsRed* và gen điều hòa *stuA* ở *A. niger*.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin chân thành cảm ơn Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài mã số 106.04-2018.36.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.C. Cairns, L. Barthel, V. Meyer (2021), “Something old, something new: Challenges and developments in *Aspergillus niger* biotechnology”, *Essays in Biochemistry*, **65**(2), pp.213-224, DOI: 10.1042/EBC20200139.
- [2] C. Li, J. Zhou, G. Du, et al. (2020), “Developing *Aspergillus niger* as a cell factory for food enzyme production”, *Biotechnology Advances*, **44**, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2020.107630.
- [3] U. Kück, B. Hoff (2010), “New tools for the genetic manipulation of filamentous fungi”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **86**(1), pp.51-62, DOI: 10.1007/s00253-009-2416-7.
- [4] H. Nakayashiki (2005), “RNA silencing in fungi: Mechanisms and applications”, *FEBS Letters*, **579**(26), pp.5950-5957, DOI: 10.1016/j.febslet.2005.08.016.
- [5] S.E. Barnes, M.J. Alcocer, D.B. Archer (2008), “siRNA as a molecular tool for use in *Aspergillus niger*”, *Biotechnology Letters*, **30**(5), pp.885-890, DOI: 10.1007/s10529-007-9614-0.
- [6] X. Sun, H. Wu, G. Zhao, et al. (2018), “Morphological regulation of *Aspergillus niger* to improve citric acid production by *chsC* gene silencing”, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **41**(7), pp.1029-1038, DOI: 10.1007/s00449-018-1932-1.
- [7] V.T. Tran, T.B.X.L. Do, T.K. Nguyen, et al. (2017), “A simple, efficient and universal method for the extraction of genomic DNA from bacteria, yeasts, molds and microalgae suitable for PCRbased applications”, *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **59**(4), pp.66-74, DOI: 10.31276/VJSTE.59(4).66.
- [8] D. Janus, B. Hoff, E. Hofmann, et al. (2007), “An efficient fungal RNA-silencing system using the *DsRed* reporter gene”, *Applied and Environmental Microbiology*, **73**(3), pp.962-970.
- [9] S.M. Elbashir, W. Lendecke, T. Tuschl (2001), “RNA interference is mediated by 21-and 22-nucleotide RNAs”, *Genes & Development*, **15**(2), pp.188-200, DOI: 10.1101/gad.862301.
- [10] S.M. Traore, B. Zhao (2011), “A novel Gateway®-compatible binary vector allows direct selection of recombinant clones in *Agrobacterium tumefaciens*”, *Plant Methods*, **7**(1), pp.1-8, DOI: 10.1186/1746-4811-7-42.
- [11] A. Clutterbuck (1969), “A mutational analysis of conidial development in *Aspergillus nidulans*”, *Genetics*, **63**(2), pp.317-327, DOI: 10.1093/genetics/63.2.317.
- [12] T. Ohara, T. Tsuge (2004), “FoSTUA, encoding a basic helixloop-helix protein, differentially regulates development of three kinds of asexual spores, macroconidia, microconidia, and chlamydospores, in the fungal plant pathogen *Fusarium oxysporum*”, *Eukaryotic Cell*, **3**(6), pp.1412-1422, DOI: 10.1128/ec.3.6.1412-1422.2004.
- [13] D.C. Sheppard, T. Doedt, L.Y. Chiang, et al. (2005), “The *Aspergillus fumigatus* *StuA* protein governs the up-regulation of a discrete transcriptional program during the acquisition of developmental competence”, *Molecular Biology of The Cell*, **16**(12), pp.5866-5879, DOI: 10.1091/mbc.e05-07-0617.
- [14] P. Hu, Y. Wang, J. Zhou, et al. (2015), “AcstuA, which encodes an APSES transcription regulator, is involved in conidiation, cephalosporin biosynthesis and cell wall integrity of *Acremonium chrysogenum*”, *Fungal Genetics and Biology*, **83**, pp.26-40, DOI: 10.1016/j.fgb.2015.08.003.

Một số đặc điểm sinh thái và cấu trúc thảm thực vật tại khu vực phân bố của loài Kim ngân lá to (*Lonicera hildebrandiana*) thuộc dãy Hoàng Liên Sơn

Trần Văn Tiến¹, Nguyễn Hùng Mạnh^{2*}, Lại Thị Thu Hằng³

¹Học viện Hành chính Quốc gia, 77 Nguyễn Chí Thanh, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Môi trường Nông nghiệp, Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam, phường Phú Đô, quận Nam Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 5/12/2022; ngày chuyển phản biện 8/12/2022; ngày nhận phản biện 29/12/2022; ngày chấp nhận đăng 3/1/2023

Tóm tắt:

Kim ngân lá to (*Lonicera hildebrandiana*) là nguồn gen quý (thuộc nhóm rất nguy cấp trong Sách đỏ Việt Nam 2007) và là một trong số các loài lá thuốc tầm quan trọng của đồng bào dân tộc Dao đỏ sinh sống tại thị xã Sa Pa, Lào Cai - nơi phát triển du lịch tầm lá thuốc đặc trưng của vùng giúp đem lại thu nhập và lợi ích xã hội lớn cho người dân sở tại. Tuy nhiên, đây cũng là nguyên nhân làm suy giảm nghiêm trọng số lượng cá thể và quần thể loài Kim ngân lá to nên cần được nghiên cứu, bảo tồn. Một số đặc điểm sinh học, sinh thái và cấu trúc thảm thực vật tại khu vực phân bố của loài Kim ngân lá to đã được nghiên cứu và xác định, trong đó: nhiệt độ môi trường dao động trong khoảng 4,9-25,5°C, độ ẩm 70-92%, lượng mưa 26-780 mm, số giờ nắng trung bình 92-230 giờ, giá trị pH 3,94±0,02, K tổng số 9411,93±261,25 mg/kg, K dễ tiêu 88,99±13,76 mg/kg, Ca trao đổi 5,33±0,397 Cmol+/kg, hàm lượng Fe²⁺ 30310,61±1956,122 mg/kg, P tổng số 2,07±1,76%, P dễ tiêu 0,03±0,003%, Mg trao đổi 1,90±0,122 Cmol+/kg, N tổng số 3,85±0,289%, N dễ tiêu 0,27±0,015%, NO₂ dễ tiêu 0,30±0,034 mg/g, hàm lượng mùn 4,84±0,27%. Kim ngân lá to được phát hiện dưới tán thảm thực vật hỗn giao cây lá rộng á nhiệt đới ở độ cao 1200-1600 m, độ dốc 12-16%, nơi có mật độ các loài thực vật khoảng 1460 cây/ha, trong đó bao gồm các loài có chỉ số giá trị quan trọng IVI>5% như: Dẻ sần (*Castanopsis* sp.), Ô đước đuôi (*Lindera caudata*), Dẻ lá nhỏ (*Lithocarpus fordianus*), Chân chim (*Schefflera pauciflora*), Vối thuốc (*Schima wallichii*) và Xoan đào (*Prunus arborea*). Đây được xem là những dữ liệu quan trọng về sinh học, sinh thái và khu vực phân bố đặc trưng của loài Kim ngân lá to, là cơ sở để nghiên cứu, xây dựng và đề xuất các giải pháp bảo tồn, khai thác và phát huy nguồn gen quý hiếm này ở Việt Nam.

Từ khóa: dãy Hoàng Liên Sơn, đặc điểm sinh thái, Kim ngân lá to.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Loài Kim ngân lá to còn có tên thường gọi khác là Kim ngân nhẵn (tên tiếng Anh là Giant burmese honeysuckle) thuộc họ Kim ngân (*Caprifoliaceae*). Theo Sách đỏ Việt Nam (2007) [1], hiện tại mới phát hiện được loài này ở 3 địa điểm (Lai Châu, Lào Cai, Hà Giang), ước tính diện tích nơi sống không quá 10 km² với số cá thể rất ít, thậm chí còn bị chặt phá do mọc ở chân núi là bờ nương rẫy (Phó Bảng, Hà Giang). Loài Kim ngân lá to có nguy cơ tuyệt chủng cao nếu không có biện pháp bảo vệ kịp thời (phân hạng rất nguy cấp: CR B1+2b,c, C2a). Hiện chưa có công bố nào về nhân trồng loài Kim ngân lá to, tuy nhiên, do cây có hoa vàng to và thơm nên loài này được người dân bán giống trồng làm cây cảnh.

Thực tế trên cho thấy, nghiên cứu sinh thái của loài Kim ngân lá to phân bố tự nhiên (nơi có quần thể phát triển tốt nhất) tại dãy Hoàng Liên Sơn chính là cơ sở quan trọng và cần thiết trong việc nghiên cứu bảo tồn nguồn gen quý hiếm

này ở Việt Nam; góp phần từng bước làm chủ và phát triển nguồn nguyên liệu dược phẩm từ loài này nhằm khai thác hiệu quả giá trị y học và kinh tế. Hơn nữa, việc bảo tồn loài Kim ngân lá to còn góp phần giảm thiểu tình trạng đốt rừng làm nương rẫy, bảo vệ và phát triển hệ sinh thái núi cao - Hoàng Liên Sơn ở nước ta.

Trong các điểm ghi nhận quần thể Kim ngân lá to ngoài tự nhiên ở Lai Châu, Lào Cai, Hà Giang và căn cứ vào số lượng cá thể, sự ra hoa của chúng thì tại Sapa, Lào Cai là khu vực có điều kiện sinh thái cho loài này phát triển tốt nhất. Do vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu đặc điểm sinh thái nơi loài Kim ngân lá to phân bố tự nhiên tại Sapa, Lào Cai.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Đối tượng và địa điểm nghiên cứu là loài Kim ngân lá to phân bố tại Sa Pa, Lào Cai (hình 1 và 2).

*Tác giả liên hệ: Email: nh.manhiebr@gmail.com

Ecological characteristics and vegetation structures of the *Lonicera hildebrandiana* species in the Hoang Lien Son range

Van Tien Tran¹, Hung Manh Nguyen^{2*},
Thi Thu Hang Lai³

¹National Academy of Public Administration,

77 Nguyen Chi Thanh Street, Lang Thuong Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Ecology and Biological Resources, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Institute for Agricultural Environment, Vietnam Academy of Agricultural Sciences,
Phu Do Ward, Nam Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 5 December 2022; revised 29 December 2022; accepted 3 January 2023

Abstract:

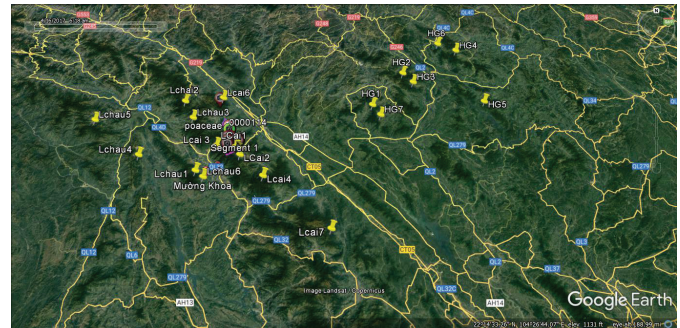
Lonicera hildebrandiana, a precious genetic resource, belongs to the critically endangered in the Vietnam Red Data Book 2007. It is one of the significant herbal baths of the Red Dao ethnic minority group living in the Sa Pa district, Lao Cai province - where the region's typical medicinal leaf bath tourism is developed, bringing high income and social benefits to local people. However, this is also the cause of the serious decline in the number of individuals and populations, so it is necessary for research and conservation. A number of biological, ecological characteristics, and vegetation structures in the distribution area of this species have been studied and determined. In details, the ambient temperature ranges from 4.9-25.5°C, humidity about 70-92%, rainfall 26-780 mm, sunshine hours 92-230 hours, soil pH value 3.94 ± 0.02 , total K 9411.93 ± 261.25 mg/kg, easily digestible K 88.99 ± 13.76 mg/kg, Ca^{2+} 5.33 ± 0.397 Cmol+/kg, Fe^{2+} 30310.61 ± 1956.122 mg/kg, total P $2.07 \pm 1.76\%$, easily digestible P $0.03 \pm 0.003\%$, Mg^{2+} 1.90 ± 0.11 Cmol+/kg, total N $3.85 \pm 0.289\%$, easily digestible N $0.27 \pm 0.015\%$, easily digestible NO_2 $0.3 \pm 0.034\%$, and total humus content $4.84 \pm 0.27\%$. *L. hildebrandiana* is found under the canopy of subtropical broadleaf mixed vegetation from an altitude of 1200-1600 m, with a slope of 12-16%, where the density of plant species is about 1460 trees/ha, which includes species with an importance value index $>5\%$ such as *Castanopsis* sp., *Lindera caudata*, *Lithocarpus fordianus*, *Schefflera pauciflora*, *Schima wallichii*, and *Prunus arborea*. These are considered important data on biology, ecology and specific distribution area of *L. hildebrandiana*, which is the basis for researching, developing and proposing solutions to conserve, exploit and promote this rare genetic resource in Vietnam.

Keywords: ecological characteristics, Giant burmese honeysuckle, Hoang Lien Son range.

Classification number: 1.6



Hình 1. Cảnh mang lá và hoa loài Kim ngân lá to (nguồn: Nguyễn Hùng Mạnh).



Hình 2. Khu vực nghiên cứu loài Kim ngân lá to.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp xác định các yếu tố môi trường: Các yếu tố môi trường như nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa và số giờ nắng trong năm từ năm 2015 đến 2019 của khu vực nghiên cứu được cung cấp bởi Trạm khí tượng Sa Pa (ở độ cao 1000-1800 m). Ngoài ra, chúng tôi dùng máy đo cường độ ánh sáng (lux), máy đo nhiệt độ không khí và độ ẩm không khí cầm tay để xác định các yếu tố môi trường tại khu vực phân bố tự nhiên của Kim ngân lá to (khu vực ghi nhận phát triển tốt nhất).

Phương pháp thu thập và phân tích đặc tính của thổ nhưỡng: Thực hiện thu thập ngẫu nhiên khoảng 30 mẫu đất ở khu vực quần thể Kim ngân lá to phân bố ở Vườn quốc gia Hoàng Liên thuộc dãy Hoàng Liên Sơn, thị xã Sa Pa, tỉnh Lào Cai. Mẫu phân tích được lấy theo phương pháp ô tiêu chuẩn với kích thước 20x20 m. Trong đó, mỗi ô tiêu chuẩn thu thập 3 mẫu đất với thể tích 1.000 cm³/mẫu được lấy từ bề mặt đất rừng xuống độ sâu 30 cm (tầng A) bằng dụng cụ chuyên dụng của Đức. Các mẫu trong mỗi ô lấy mẫu được trộn đều với nhau, đựng trong túi ni lông, sau đó chuyển đến phòng thí nghiệm để sàng (2 mm) và sấy khô (50°C) trước khi phân tích. Các phương pháp phân tích các chỉ tiêu của mẫu đất được tổng hợp ở bảng 1.

Bảng 1. Các phương pháp phân tích đặc tính của thổ nhưỡng.

STT	Chỉ tiêu	Phương pháp	Đơn vị tính
1	K tổng	TCVN 8660:2011	mg/kg
2	K dễ tiêu	TCVN 8662:2011	mg/kg
3	P tổng số	TCVN 8940:2011	% P ₂ O ₅
4	P dễ tiêu	TCVN 5256:2009	% P ₂ O ₅
5	N dễ tiêu	TCVN 5255:2009	mg/100 g
6	N tổng	TCVN 6498:1999	%
7	NO ₃ dễ tiêu	TCVN 10682:2015	mg/g
8	pH (KCl)	TCVN 5979:2007	-
9	Fe trao đổi	TCVN 8246:2009	mg/kg
10	Mg trao đổi	TCVN 6646:2000 ISO 11260:1994	Cmol+/kg
11	Ca trao đổi	TCVN 6646:2000 ISO 11260:1994	Cmol+/kg
12	% mùn	TCVN 8941:2011	%

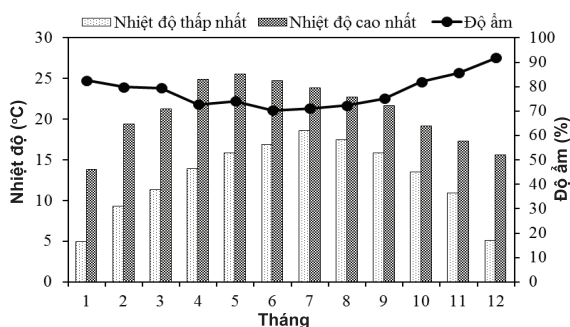
Phương pháp phân tích cấu trúc và thành phần thảm thực vật: Do địa hình bị chia cắt và độ dốc tương đối lớn nên kích thước ô tiêu chuẩn được sử dụng là 20x20 m, số lượng ô tiêu chuẩn được xác định là 30 ô. Thảm thực vật được xác định về độ phong phú của loài, mật độ và tính đa dạng của tất cả các ô theo các phương pháp tiêu chuẩn [2, 3], trong đó mức độ phong phú của loài là số loài trên một số cá thể cụ thể, đó là loài đa dạng liên quan [4]. Diện tích gốc cây được tính bằng cách sử dụng chu vi ngang ngực với công thức πr^2 , trong đó r là bán kính được xác định ở vị trí chiều cao 1,3 m. Diện tích gốc cây của một loài được tính bằng cách nhân mật độ với diện tích gốc cây trung bình, từ đó tính được tổng diện tích gốc cây của tất cả các loài hiện có trong ô tiêu chuẩn. Sự ưu thế tương đối của một loài được xác định thông qua diện tích gốc cây. Tổng các giá trị tần suất, độ phong phú và giá trị ưu thế tương đối là chỉ số tầm quan trọng (IVI) [3, 5].

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Kết quả nghiên cứu được trình bày dưới dạng trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn (SD). Phân tích thống kê được thực hiện bằng phần mềm Microsoft Excel 2016 và SPSS 22. Giá trị trung bình được tính theo các công thức sau:

$$\bar{a} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

trong đó $\bar{a}$ là trung bình cộng; $a_1, a_2, \dots, a_n$ là các giá trị xác định tương ứng lần thứ 1, 2, ..., n; n là số các số hạng.

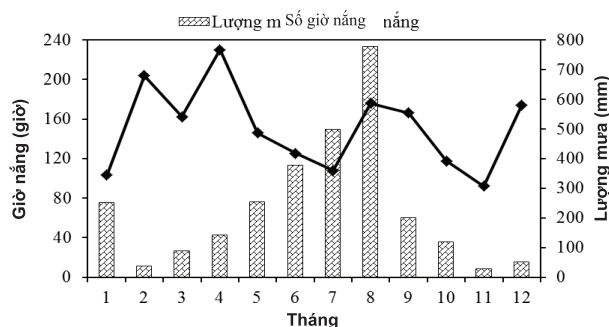


Hình 3. Đặc điểm nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa và số giờ nắng của khu vực nghiên cứu.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm thời tiết, khí hậu của khu vực nghiên cứu

Sự biến đổi của các yếu tố môi trường như nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa và số giờ nắng của khu vực nghiên cứu từ tháng 1 đến 12 của 5 năm (2015-2019) tại Trạm khí tượng Sa Pa được mô tả ở hình 3. Nhìn chung, các yếu tố môi trường khác nhau biến đổi khác nhau trong quá trình nghiên cứu. Nhiệt độ môi trường có xu hướng gia tăng từ 4,9°C (tháng 1) đạt giá trị cao nhất 25,5°C (tháng 5), sau đó giảm dần xuống 5,1°C vào tháng 12. Sự chênh lệch nhiệt độ giữa ngày và đêm từ tháng 1 đến tháng 6 và 12 dao động trong khoảng 7,8-11°C, trong khi đó, khoảng cách giữa nhiệt độ thấp nhất và cao nhất của tháng 7-11 là 5,2-6,4°C. Độ ẩm không khí ở khu vực nghiên cứu tương đối cao, biến động trong khoảng 70-92%, đây là điều kiện thích hợp cho sự phát triển của các loài thực vật, đặc biệt là những loài cây sinh sống dưới tán rừng. Đáng chú ý, lượng mưa có xu hướng gia tăng từ 36,7 mm (tháng 2) đến 778,5 mm (tháng 8), sau đó lại giảm dần xuống 26,8 mm (tháng 11); riêng tháng 1 và 12 có lượng mưa lần lượt là 251,2 và 50,6 mm. Đối với số giờ nắng trong năm, có sự khác nhau về tổng số giờ nắng giữa các tháng trong thời gian nghiên cứu. Số giờ nắng nhiều nhất tập trung ở tháng 4 (230 giờ), tiếp đến là tháng 2 (204 giờ), 8 (176 giờ) và 12 (174 giờ). Tháng 3 và 9 có số giờ nắng tương đương nhau, tương ứng là 162,3 và 166,4 giờ; các tháng còn lại có số giờ nắng dao động trong khoảng 92-125 giờ. Vườn quốc gia Hoàng Liên được coi là khu vực có khí hậu đặc trưng theo mùa, trong đó “cận nhiệt đới vào mùa hè” và “ôn đới vào mùa đông” [6]. Theo J. Bennie và cs (2006) [7], các điều kiện môi trường đóng vai trò quan trọng trong sự phân bố và đa dạng của thực vật. Các nghiên cứu khác đã chỉ ra rằng, sự thay đổi của các yếu tố môi trường ảnh hưởng đến sự thay đổi của thành phần quần xã thực vật [8-11]. Đây là những thông tin quan trọng cho nghiên cứu xây dựng các vùng sinh thái tiềm năng (những vùng có khí hậu tương đồng) và kết hợp với những thông tin sinh thái khác để xây dựng kế hoạch phát triển loài Kim ngân lá to tại dãy Hoàng Liên Sơn thuộc thị xã Sa Pa, tỉnh Lào Cai.



3.2. Đặc điểm thổ nhưỡng của khu vực nghiên cứu

Bảng 2 biểu thị kết quả phân tích các đặc điểm và đặc tính của các mẫu đất thu thập tại khu vực phân bố tự nhiên của loài Kim ngân lá to có độ cao 1200-1600 m tại dãy Hoàng Liên Sơn thuộc địa phận thị xã Sa Pa, tỉnh Lào Cai. Kết quả nghiên cứu và phân tích trên phần mềm thống kê SPSS 22 cho thấy, với độ tin cậy 95% ($p \leq 0,05$) các giá trị hàm lượng có khoảng tin cậy như sau: P tổng số và dễ tiêu, N tổng số và dễ tiêu, tổng cacbon hữu cơ có giá trị lần lượt là: $2,07 \pm 1,76$ và $0,03 \pm 0,003\%$; $3,85 \pm 0,289\%$ và $0,27 \pm 0,015$ mg/100 g và $4,84 \pm 0,273\%$. Thành phần K tổng số và dễ tiêu trong mẫu đất được xác định có giá trị là $9411,93 \pm 261,25$ và $88,99 \pm 13,76$ (mg/kg), giá trị pH tính theo KCl của mẫu đất nghiên cứu là $3,94 \pm 0,023$. Fe^{2+} được xem là cation trao đổi có hàm lượng cao nhất được phát hiện trong mẫu đất thu thập tại khu vực nghiên cứu với giá trị là $30310,61 \pm 1956,122$ (mg/kg). Trong khi đó, hàm lượng của Mg^{2+} và Ca^{2+} được xác định với các giá trị có khoảng tin cậy tương ứng là $1,90 \pm 0,122$ và $5,33 \pm 0,397$ (Cmol+/kg). Theo Å. Myklestad (2004) [12], các đặc tính hóa học và vật lý của đất ảnh hưởng đến cả sự phong phú của loài và độ đồng đều của thực vật. L. Taiz và cs (2010) [13], D.C. Laughlin và cs (2007) [14] cho biết, sự sẵn có của các chất dinh dưỡng trong đất đối với thực vật được xác định bởi độ pH của đất, điều này ảnh hưởng đến thành phần quần xã thực vật và sự phong phú của loài. Những thay đổi về đa dạng loài và sự phát triển của loài bị ảnh hưởng bởi hàm lượng dinh dưỡng trong đất và độ pH của đất. Ngoài ra, thành phần dinh dưỡng trong đất có thể ảnh hưởng đến cấu trúc của các quần xã thực vật [15] và độ phì nhiêu của đất có liên quan tích cực đến sự phong phú của các loài thực vật [16]. Qua đây có thể khẳng định, loài Kim ngân lá to có sự khác biệt với một số loài thực vật khác là sinh trưởng, phát triển tốt trong điều kiện hàm lượng đạm, lân, độ pH (KCl) rất thấp gần như gọi là đất chua. Loài này có bộ rễ chùm phát triển chủ yếu ở tầng đất mặt (tầng A) nên sự phát triển của nó phụ thuộc vào dinh dưỡng đất của tầng A là chủ yếu, do vậy trong quá trình thu mẫu chúng tôi chỉ tập trung vào tầng đất mặt là chính.

Bảng 2. Hàm lượng các thành phần thổ nhưỡng tầng A của khu vực nghiên cứu.

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Khoảng tin cậy ($p \leq 0,05$)
1	K tổng số	mg/kg	$9411,93 \pm 261,25$
2	K dễ tiêu	mg/kg	$88,99 \pm 13,76$
3	P tổng số	% P_2O_5	$2,07 \pm 1,76$
4	P dễ tiêu	% P_2O_5	$0,03 \pm 0,003$
5	N tổng số	%	$3,85 \pm 0,289$
6	N dễ tiêu	mg/100 g	$0,27 \pm 0,015$
7	NO_2 dễ tiêu	Mg/g	$0,30 \pm 0,034$
8	pH (KCl)	-	$3,94 \pm 0,023$
9	Fe trao đổi	mg/kg	$30310,61 \pm 1956,122$
10	Mg trao đổi	Cmol+/kg	$1,90 \pm 0,122$
11	Ca trao đổi	Cmol+/kg	$5,33 \pm 0,397$
12	% mùn	%	$4,84 \pm 0,273$

3.3. Đặc điểm cấu trúc thảm và hệ thực vật (tầng ưu thế sinh thái)

Tầng ưu thế sinh thái có vai trò quan trọng, quyết định sự sinh trưởng và phát triển của các loài thực vật dưới tán [9, 17]. Kim ngân lá to là một trong những loài thực vật sống dưới tán tầng ưu thế sinh thái (tầng có chiều cao vút ngọn ≥ 5 m) [9]. Tuy nhiên, nó là loài thích nghi với ánh sáng tán xạ. Tầng ưu thế sinh thái có ảnh hưởng đến các loài ưa bóng hay ưa sáng thể hiện ở độ tàn che của tán hay IVI của các loài tham gia vào cấu trúc tầng ưu thế. Do đó, việc điều tra và đánh giá tầng ưu thế sinh thái nơi ghi nhận sự có mặt ngoài tự nhiên của loài Kim ngân lá to đang phát triển tốt là rất cần thiết. Bởi lẽ đây là thời điểm mà các yếu tố sinh thái, đặc biệt là ánh sáng rất phù hợp cho sự quang hợp và tổng hợp các chất dinh dưỡng của loài này. Do vậy, điều tra ghi nhận đặc trưng của cấu trúc tầng ưu thế sinh thái của thảm thực vật nơi đây là rất có ý nghĩa thực tiễn trong việc bảo tồn (chuyển vị) và phát triển loài Kim ngân lá to trong tương lai. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tại dãy Hoàng Liên Sơn nơi ghi nhận sự có mặt của loài Kim ngân lá to có một số đặc điểm tầng ưu thế sinh thái như sau:

Bảng 3. Đặc trưng tầng ưu thế sinh thái tại khu vực phân bố của loài Kim ngân lá to.

TT	Tên loài	RD	RBA	RF	IVI (%)
1	Dẻ sần (<i>Castanopsis</i> sp.)	27,78	17,97	6,06	17,27
2	Ổ dước đuôi (<i>Lindera caudata</i>)	14,40	13,32	9,09	12,27
3	Dẻ lá nhỏ (<i>Lithocarpus fordianus</i>)	8,00	10,12	12,12	10,08
4	Chân chim (<i>Schefflera pauciflora</i>)	2,24	5,20	9,09	5,51
5	Vối thuốc (<i>Schima wallichii</i>)	7,59	5,84	3,03	5,49
6	Xoan đào (<i>Prunus arborea</i>)	6,89	6,51	3,03	5,48
7	Ổ dước dôi (<i>Lindera nacusua</i>)	7,05	4,55	3,03	4,88
8	Kháo xanh (<i>Cinnadenia paniculata</i> L.)	3,72	2,88	3,03	3,21
9	Gôi (<i>Aglaia</i> sp.)	3,52	2,78	3,03	3,11
10	Sự lông liti (<i>Cinamomum tenuipilis</i>)	2,61	3,35	3,03	3,00
11	Thích lá đơn (<i>Acer brevipes</i>)	3,21	2,63	3,03	2,96
12	Kháo vàng (<i>Machilus platycarpa</i>)	1,30	2,69	3,03	2,34
13	Mật xạ lùn (<i>Meliosma lepidota</i>)	1,98	2,01	3,03	2,34
14	Sồi (<i>Lithocarpus</i> sp.)	1,82	1,93	3,03	2,26
15	Xâm cánh (<i>Celastrus orbiculata</i>)	0,95	2,52	3,03	2,16
16	Nhọc trái khớp lá mào (<i>Enicosantheum petelotii</i>)	0,66	2,37	3,03	2,02
17	Kháo (<i>Machilus ordoratissima</i>)	0,55	2,31	3,03	1,96
18	Chấp mậ (<i>Beilschmiedia robusta</i>)	1,13	1,58	3,03	1,91
19	Dung (<i>Symplocos</i> sp.)	1,12	1,58	3,03	1,91
20	Chân (<i>Microdesmis casearifolia</i>)	0,77	1,40	3,03	1,73
21	Dẻ sườn thô (<i>Castanopsis pachyrrachis</i>)	0,71	1,38	3,03	1,71
22	Trâm tia (<i>Syzygium zeylanicum</i> L.)	0,70	1,37	3,03	1,70
23	Nòng sỏ (<i>Saurauia tristyla</i> DC.)	0,50	1,27	3,03	1,60
24	Côm xanh (<i>Elaeocarpus nitidus</i>)	0,45	1,25	3,03	1,58
25	Chè sỏ (<i>Eurya</i> sp.)	0,35	1,19	3,03	1,52

RD là mật độ tương đối; RBA là tiết diện ngang tương đối tại vị trí đường kính ngang ngực của thân cây; RF là tần suất xuất hiện tương đối.

Nhìn chung, Kim ngân lá to chủ yếu mọc dưới tán thảm thực vật rừng thứ sinh sau canh tác nương rẫy và khai thác kiệt hốn giao cây lá rộng á nhiệt đới ở độ cao 1200-1600 m (rừng chưa khép tán, có nhiều ánh sáng tán xạ), với độ dốc 12-16%, thường ở những khu vực vách đá, leo trèo lên các cây bụi hoặc cây gỗ nhỏ trong rừng tự nhiên; tầng ưu thế sinh thái có một số đặc trưng chính như: mật độ các loài cây gỗ khoảng 1460 cây/ha; chiều cao vút ngọn trung bình khoảng $9,24 \pm 3,72$ m, chiều cao dưới cành trung bình $5,86 \pm 2,85$ m, đường kính ngang ngực trung bình $14,55 \pm 10,31$ cm, độ tàn che trung bình $33,52 \pm 0,833\%$, gồm một số loài chính sau: Dẻ sần (*Castanopsis* sp.), Ô đước đuôi (*Lindera caudata*), Dẻ lá nhỏ (*Lithocarpus fordianus*), Chân chim (*Schefflera pauciflora*), Vối thuốc (*Schima wallichii*), Xoan đào (*Prunus arborea*), Ô đước đôi (*Lindera nacusua*), Kháo xanh (*Cinnadenia paniculata* L.), Gội (*Aglaia* sp.), Sụ lông liti (*Cinamomum tenuipilis*), Thích lá đơn (*Acer brevipes*), Kháo vàng (*Machilus bonii* L.), Mật xạ lùn (*Meliosma lepidota*), Sồi (*Lithocarpus* sp.), Côm xanh (*Elaeocarpus nitidus*), Xâm cánh (*Celastrus orbiculata*), ngoài ra còn một số loài thuộc họ Dung (*Symplocaceae*), hoa hồng (*Rosaceae*)... Vai trò của mỗi loài thể hiện qua chỉ số IVI (%), những loài có giá trị IVI > 5% sẽ tham gia vào công thức tổ thành, cụ thể như sau: Dẻ sần (17,27%) + Ô đước đuôi (12,27%) + Dẻ lá nhỏ (10,08%) + Chân chim (5,51%) + Vối thuốc (5,49%) + Xoan đào (5,48%) các loài khác (43,92%) (bảng 3).

4. Kết luận

Kim ngân lá to là loài thực vật phân bố ở khu vực có điều kiện nhiệt độ môi trường dao động $4,9-25,5^{\circ}\text{C}$, độ ẩm khoảng 70-92%, lượng mưa 26-780 mm và số giờ nắng 92-230 giờ. Thổ nhưỡng của khu vực phân bố có độ pH là $3,94 \pm 0,023$. K tổng và dễ tiêu lần lượt là $9411,93 \pm 261,25$ và $88,99 \pm 13,76$ (mg/kg), N tổng số và dễ tiêu là $3,85 \pm 0,289\%$ và $0,27 \pm 0,015$ mg/100 g, NO_2 dễ tiêu $0,30 \pm 0,034$ mg/g, P tổng số và dễ tiêu là $2,07 \pm 1,76\%$ và $0,03 \pm 0,003\%$, Mg^{2+} và Ca^{2+} được xác định với các giá trị có khoảng tin cậy tương ứng là $1,90 \pm 0,122$ (Cmol+/kg) và $5,33 \pm 0,397$ (Cmol+/kg), hàm lượng Fe^{2+} là $30310,61 \pm 1956,122$ (mg/kg), các bon hữu cơ $4,84 \pm 0,273\%$.

Kim ngân lá to là loài thực vật ưa ánh sáng tán xạ, thường mọc ở các vách đá, leo trèo lên các cây bụi hoặc cây gỗ nhỏ (có chiều cao vút ngọn ≤ 3 m) dưới tán tầng ưu thế sinh thái của thảm thực vật rừng thứ sinh phục hồi sau canh tác nương rẫy hoặc khai thác kiệt (rừng chưa khép tán - nơi có nhiều ánh sáng tán xạ) hốn giao cây lá rộng á nhiệt đới ở độ cao 1200-1600 m, với độ dốc 12-16%; độ tàn che trung bình khoảng $33,52 \pm 0,833\%$; tầng ưu thế sinh thái có mật độ các loài ưu thế sinh thái khoảng 1460 cây/ha; chiều cao vút ngọn trung bình khoảng $9,24 \pm 3,72$ m; chiều cao dưới cành (trung bình khoảng $5,86 \pm 2,85$ m; đường kính ngang ngực trung bình $14,55 \pm 10,31$ cm; các loài có giá trị IVI > 5% bao gồm: Dẻ sần (17,27%), Ô đước đuôi (12,27%), Dẻ lá nhỏ (10,08%), Chân chim (5,51%), Vối thuốc (5,49%) và Xoan đào (5,48%).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ thực hiện bởi nhiệm vụ khoa học và công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số UQSNMT03.20-22). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ministry of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (2007), *Vietnam Red Book, Part II - Plants*, Natural Science and Technology Publishing House, 691pp (in Vietnamese).
- [2] R.H. Whittaker (1965), "Dominance and diversity in land plant communities", *Science*, **147**, pp.250-260, DOI: 10.1126/science.147.3655.250.
- [3] C.M. Sharma, S.K. Ghildiyal, S. Gairola, et al. (2009), "Vegetation structure, composition and diversity in relation to the soil characteristics of temperate mixed broad-leaved forest along an altitudinal gradient in Garhwal Himalaya", *Indian J. Sci. Tech.*, **2**(7), pp.39-45.
- [4] D.R. Margalef (1958), "Information theory in ecology", *Genet. Syst.*, **3**, pp.36-71.
- [5] E.A. Phillips (1959), *Methods of Vegetation Study*, Henry Holt & Co., LLC, 107pp.
- [6] N. Kemp, M.C. Le, M. Dilger (1995), *Núi Hoang Lien Nature Reserve, Biodiversity Survey 1995: Frontier - Vietnam Technical Report No. 6*, The Society for Environmental Exploration, 52pp.
- [7] J. Bennie, M. Hill, R. Baxter, et al. (2006), "Influence of slope and aspect on long-term vegetation change in British chalk grasslands", *J. Ecol.*, **94**(2), pp.355-368, DOI: 10.1111/j.1365-2745.2006.01104.x.
- [8] J. Heino, H. Mykrä, J. Kotanen, et al. (2010), "Ecological filters and variability in stream macroinvertebrate communities: Do taxonomic and functional structure follow the same path?", *Ecography*, **30**(2), pp.217-230, DOI: 10.1111/j.0906-7590.2007.04894.x.
- [9] H. Mykrä, J. Heino, T. Muotka (2010), "Scale-related patterns in the spatial and environmental components of stream macroinvertebrate assemblage variation", *Global Ecol. Biogeogr.*, **16**(2), pp.149-159, DOI: 10.1111/j.1466-8238.2006.00272.x.
- [10] T.D. Ly, T.T. Bach, B.T. Ha, et al. (2019), *Vegetation Ecology*, Natural Science and Technology Publishing House, pp.61-120 (in Vietnamese).
- [11] T. Klotzbücher, A. Marxen, D. Vetterlein, et al. (2015), "Plant-available silicon in rice paddy soils of Vietnam and the Philippines within the LEGATO project", *Basic and Applied Ecology*, **16**(8), pp.665-673, DOI: 10.1016/j.baae.2014.08.002.
- [12] A. Myklestad (2004), "Soil, site and management components of variation in species composition of agricultural grasslands in western Norway", *Grass Forage Sci.*, **59**(2), pp.136-143, DOI: 10.1111/j.1365-2494.2004.00413.x.
- [13] L. Taiz, E. Zeiger (2010), *Plant Physiology*, 5th Edition, Oxford University Press, 782pp.
- [14] D.C. Laughlin, S.R. Abella (2007), "Abiotic and biotic factors explain independent gradients of plant community composition in ponderosa pine forests", *Ecological Modelling*, **205**(1-2), pp.231-240, DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2007.02.018.
- [15] M. Becknell, J.S. Powers (2014), "Stand age and soils as drivers of plant functional traits and aboveground biomass in secondary tropical dry forest", *Can. J. For. Res.*, **44**(6), pp.604-613, DOI: 10.1139/cjfr-2013-0331.
- [16] A.V. Neri, C.E.G.R. Schaefer, A.F. Silva, et al. (2012), "The influence of soils on the floristic composition and community structure of an area of Brazilian cerrado vegetation", *Edinb. J. Bot.*, **69**(1), pp.1-27, DOI: 10.1017/S0960428611000382.
- [17] N.N. Thin (2008), *Biodiversity of Hoang Lien National Park*, Agriculture Publishing House, pp.61-63 (in Vietnamese).

Chế tạo khẩu trang phân hủy sinh học từ sợi lá chuối bằng phương pháp ép nhiệt

Văng Hoài Ân¹, Trần Quốc Viễn¹, Lê Phúc Như¹, Huỳnh Nguyễn Anh Tuấn², Nguyễn Vũ Việt Linh^{1*}

¹Khoa Khoa học Ứng dụng, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP Hồ Chí Minh, 1 Võ Văn Ngân, phường Linh Chiểu, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Công nghệ Hóa học và Thực phẩm, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP Hồ Chí Minh, 1 Võ Văn Ngân, phường Linh Chiểu, quận Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 6/9/2022; ngày chuyển phản biện 9/9/2022; ngày nhận phản biện 3/10/2022; ngày chấp nhận đăng 5/10/2022

Tóm tắt:

Khẩu trang y tế từ các sợi không dệt polypropylene được sử dụng phổ biến để ngăn sự lây lan của virus corona và các chủng virus khác. Tuy nhiên, rác thải từ khẩu trang lại gây ra vấn đề ô nhiễm vi nhựa, tác động tiêu cực đến môi trường và con người. Để giảm lượng khẩu trang y tế sử dụng, khẩu trang phân hủy sinh học từ lá chuối khô là một giải pháp tiềm năng vì sợi lá chuối có hàm lượng cellulose cao và là nguồn nguyên liệu dồi dào ở Đông Nam Á. Nghiên cứu này dùng phương pháp ép nhiệt để chế tạo các màng cellulose từ lá chuối đã xử lý hóa học với NaOH và H₂O₂ (hydro peroxide). Màng cellulose này được thiết kế thành sản phẩm khẩu trang để sử dụng. Tính chất của màng sợi lá chuối bao gồm cơ tính, khả năng hấp thụ nước, khả năng phân hủy sinh học, độ pH được phân tích và đánh giá. Kết quả cho thấy, độ bền kéo và modul kéo của màng cellulose đạt 2,55 và 119,18 MPa; độ hấp thụ nước đạt 14,62% và bề mặt màng có tính kỵ nước thể hiện qua kết quả góc tiếp xúc đạt 92,5°. Màng sợi lá chuối có khả năng phân hủy sinh học, khối lượng mẫu giảm 93,86% sau 9 tuần thử nghiệm và phân hủy hoàn toàn sau 13 tuần. Khẩu trang sợi lá chuối có pH 6,96 nằm trong khoảng pH an toàn để sử dụng cho con người.

Từ khóa: khẩu trang phân hủy sinh học, lá chuối, màng cellulose, xử lý hóa học.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Đặt vấn đề

Kể từ khi đại dịch COVID-19 diễn ra năm 2019, không chỉ sức khỏe con người bị ảnh hưởng mà còn gây tác động tiêu cực ảnh hưởng lớn đến phát triển kinh tế toàn cầu [1, 2]. Để kiểm soát sự lây lan của dịch bệnh, khẩu trang được sử dụng như một công cụ bảo vệ cá nhân hiệu quả. Hiện nay có nhiều loại khẩu trang được sử dụng rộng rãi như khẩu trang phẫu thuật, khẩu trang y tế hay còn gọi là khẩu trang sử dụng một lần, khẩu trang vải... Trong đó, khẩu trang sử dụng một lần được làm từ polypropylene là phổ biến nhất [3]. Ước tính có khoảng 129 tỷ khẩu trang được sử dụng trên toàn cầu mỗi tháng (3 triệu chiếc/phút) [4]. Rác thải từ khẩu trang thường được xử lý bằng các phương pháp đốt hoặc chôn lấp, tuy nhiên, lựa chọn này không hiệu quả với số lượng lớn khẩu trang được sử dụng và còn thải khí CO₂ làm ô nhiễm môi trường [2, 5]. Khi chôn lấp, khẩu trang sử dụng một lần được làm từ các sợi vải không dệt polypropylene phân rã và phân hủy thành các hạt vi nhựa, chúng dễ dàng xâm nhập vào môi trường đất, nước gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường, hệ sinh thái và con người [6, 7]. Vì thế, giải pháp thay thế bền vững được đưa ra là khẩu trang phân hủy sinh học từ các loại sợi tự nhiên, nhằm giúp giảm thiểu rác thải nhựa từ khẩu trang sử dụng một lần tác động đến môi trường và sức khỏe con người [8].

Một số nghiên cứu cho rằng, có thể sử dụng khẩu trang phân hủy sinh học được chế tạo từ vật liệu có nguồn gốc thiên nhiên như sợi bông, sợi gai dầu, sợi thân chuối để thay thế cho các loại khẩu trang dùng một lần từ nhựa [9-12]. Ưu điểm của các sản phẩm khẩu trang này là trọng lượng nhẹ, không độc hại, hiệu quả lọc tốt và có khả năng phân hủy sinh học cao, nhờ vậy giúp giảm ô nhiễm do rác thải nhựa từ khẩu trang dùng một lần [9-11]. Đồng thời, quá trình phát triển khẩu trang phân hủy sinh học sẽ thúc đẩy việc sử dụng các nguồn tài nguyên thiên nhiên. Trong đó, cây chuối là một trong các nguồn nguyên liệu dồi dào ở Việt Nam với diện tích trồng lớn. Lá chuối khô có tiềm năng rất lớn để chế tạo các màng sợi cellulose do hàm lượng cellulose trong lá chuối cao [13], tuy nhiên lại chưa được sử dụng hiệu quả mà chỉ được xem như phụ phẩm nông nghiệp. Tính đến nay, khẩu trang phân hủy sinh học từ sợi lá chuối vẫn là một hướng nghiên cứu mới và chưa được khai thác.

Vì vậy, trong nghiên cứu này, lá chuối khô được xử lý hóa học với dung dịch NaOH và H₂O₂ để thu được các sợi cellulose, sau đó sử dụng phương pháp ép nhiệt để chế tạo màng sợi lá chuối. Khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ gia công đến tính chất của màng sợi. Tính chất cơ lý, phân tích nhiệt, khả năng hút ẩm và kháng nước, khả năng phân hủy sinh học và độ pH của màng sợi lá chuối cũng được nghiên cứu đánh giá. Sản phẩm khẩu trang từ màng sợi lá chuối này rất thân thiện với môi trường vì sử dụng hoàn toàn nguyên liệu thiên nhiên và có khả năng phân hủy sinh học.

*Tác giả liên hệ: Email: linhnv@hcmute.edu.vn

Fabrication of biodegradable masks from banana leaves by thermal compression method

Hoai An Vang¹, Quoc Vien Tran¹, Phuc Nhu Le¹,
Nguyen Anh Tuan Huynh², Vu Viet Linh Nguyen^{1*}

¹Faculty of Applied Sciences, Ho Chi Minh City University of Technology and Education,

1 Vo Van Ngan Street, Linh Chiue Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Chemical and Food Technology, Ho Chi Minh City University of Technology and Education,

1 Vo Van Ngan Street, Linh Chiue Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 6 September 2022; revised 2 October 2022; accepted 5 October 2022

Abstract:

Medical face masks based on polypropylene non-woven fibres have been commonly used to prevent coronavirus and other types of viruses. However, the waste from medical masks causes pollution problems and negatively impacts the environment and human health. Biodegradable masks based on banana leaves are a potential solution for reducing the amount of disposal of medical face masks because of their high cellulose content and abundant source in South-east Asia. This research used the thermal compression method to fabricate the cellulose film after banana leaves were treated with NaOH and H₂O₂. These cellulose films were designed into the biodegradable mask product for use. The properties of the banana-fibre film, such as mechanical property, water absorption, biodegradability, and pH, were analysed and evaluated. The results showed that the cellulose film obtained a tensile strength and modulus of 2.55 and 119.18 MPa, respectively; a water absorption rate of 14.62% and the surface of cellulose film was hydrophobic as shown by the contact angle of 92.5°. The banana-fibre film was biodegradable; the film's mass decreased by 93.86% after 9 weeks and completely decomposed after 13 weeks. The banana-fibre mask achieved a pH of 6.96, which was in the pH range that is safe and suitable for humans.

Keywords: banana leaves, biodegradable mask, cellulose film, chemical treatment.

Classification number: 2.4

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

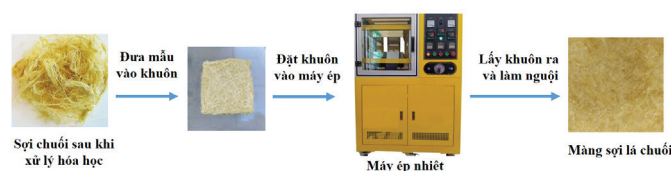
Hãng Xilong, Trung Quốc cung cấp NaOH, H₂O₂ 30%. Lá chuối tươi được thu gom từ tỉnh Bến Tre, sau đó tiến hành rửa sạch và phơi khô, thu được lá chuối thô (khô).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Xử lý lá chuối khô bằng phương pháp hóa học: Trước khi xử lý với dung dịch NaOH 1% ở 100°C trong 100 phút

thì lá chuối khô được rửa sạch với nước 100°C để loại bỏ các tạp chất là các thành phần tan được trong nước như sáp và pectin trong lá chuối. Tiếp theo, lá chuối được đem đi giã để các sợi lá chuối tách ra và tiếp tục được cho vào dung dịch H₂O₂ 10% trong 45 phút, ở nhiệt độ 80°C nhằm loại bỏ một phần lignin và toàn bộ hemicellulose trong sợi lá chuối. Cuối cùng, sợi lá chuối được rửa lại nhiều lần với nước sạch đến pH 7, trước khi tiến hành giai đoạn ép nhiệt.

Chế tạo màng sợi từ lá chuối bằng phương pháp ép nhiệt: Đầu tiên, 16 g sợi lá chuối sau khi xử lý hóa học được rải đều trong khuôn ép như hình 1. Sau đó, cho khuôn ép (gồm mâm dưới có sợi lá chuối và mâm trên) vào máy ép nhiệt Baopin precision instruments Co. Ltd (Trung Quốc). Tiến hành ép tạo màng sợi ở 100-130°C trong 2 phút (bảng 1). Sau đó, lấy khuôn ra khỏi máy ép và làm nguội khuôn đến 30°C. Màng sợi lá chuối thu được như ở hình 1 sau khi được lấy ra khỏi khuôn ép.



Hình 1. Quy trình chế tạo màng sợi lá chuối.

Bảng 1. Các mẫu màng sợi lá chuối chế tạo bằng phương pháp ép nhiệt.

Ký hiệu mẫu	Nhiệt độ ép (°C)	Thời gian ép (phút)
M100	100	2
M110	110	2
M120	120	2
M130	130	2

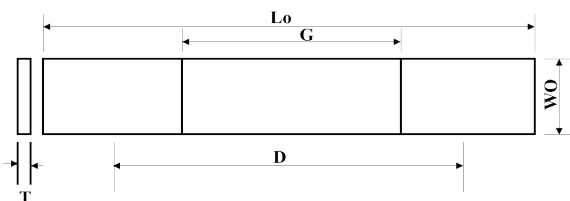
Phân tích hình thái bề mặt: Kính hiển vi điện tử quét (Scanning electron microscopy - miniSEM, TM400 plus, Nhật Bản) được sử dụng để quan sát hình thái bề mặt các mẫu dạng sợi như: sợi chưa xử lý với hóa chất, xử lý với NaOH và H₂O₂. Hình ảnh SEM sẽ được xử lý và tính toán đường kính sợi dựa trên phần mềm ImageJ và Minitab.

Phân tích thành phần hóa học: Thành phần hóa học của sợi lá chuối thô sau khi xử lý được phân tích trên thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) NICOLET 6700 của Hãng Thermo Fisher (Mỹ). Phổ FTIR của các mẫu được ghi lại ở chế độ truyền qua trong vùng số sóng 400-4000 cm⁻¹.

Phân tích nhiệt: Mẫu sợi được sấy khô trước khi tiến hành phân tích nhiệt trên thiết bị Labsys evo TG-DSC 1600°C Setaram (Pháp). Phép đo được thực hiện trong môi trường khí nitơ, mẫu được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút.

Phân tích tính chất cơ lý: Độ bền kéo, biến dạng khi đứt và mô đun đàn hồi cho từng vật liệu được đo trên thiết bị đo kéo MTC-500 PTA Group (Pháp) theo tiêu chuẩn ASTM D882-02 [4, 14]. Tốc độ kéo 12,5 mm/phút.

Mẫu kéo được gia công tạo hình với kích thước theo tiêu chuẩn ASTM D882-02 được thể hiện ở hình 2. Trong đó: Lo là chiều dài mẫu ($Lo \geq 100$ mm); WO là chiều rộng mẫu ($WO = 20-15$ mm); G là độ dài khoảng đo ($G = 50$ mm); D là khoảng cách hai ngàm kẹp ($D = 80$ mm); T là bề dày mẫu ($T \leq 1$ mm).



Hình 2. Hình ảnh minh họa của mẫu màng sợi lá chuối theo tiêu chuẩn ASTM D882-02.

Đánh giá khả năng hấp thụ nước: Mẫu màng sợi lá chuối có kích thước 20x20 mm được sấy khô trong tủ sấy ở 100°C trong 24 giờ, sau đó cân mẫu để xác định khối lượng ban đầu. Ngâm mẫu trong 10 ml nước cất để ở nhiệt độ phòng. Sau 24 giờ lấy mẫu ra và tiến hành lau nhẹ bề mặt để loại bỏ phần nước dính trên bề mặt. Cuối cùng, mẫu được cân trên cân 4 số lẻ với độ chính xác 0,1 mg. Ba mẫu đối chứng được thực hiện một cách độc lập để xác định độ hấp thụ nước. Phương pháp này được xây dựng dựa trên tiêu chuẩn ASTM D570-98 [15].

Độ hấp thụ nước (X) được xác định theo công thức sau:

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

trong đó m_0 là khối lượng mẫu ban đầu (g); m_1 là khối lượng mẫu sau khi ngâm trong nước (g).

Phân tích góc tiếp xúc: Tính kỵ nước của màng sợi lá chuối được đánh giá thông qua giá trị góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt màng. Thiết bị được sử dụng là máy đo góc tiếp xúc Phoenix 300Touch, SEO (Hàn Quốc).

Đánh giá khả năng phân hủy sinh học: Mẫu màng sợi lá chuối có kích thước 30x30 mm được cân trên thiết bị cân 4 số lẻ có độ chính xác 0,1 mg để xác định khối lượng mẫu ban đầu. Chôn mẫu vào trong mỗi chậu chứa 200 g đất (loại đất sạch giàu dinh dưỡng Tribat, thành phần đất gồm mùn dừa, tro trấu, phân compost) để ở nhiệt độ phòng. Sau khoảng thời gian 1, 3, 5, 7 và 9 tuần lấy mẫu ra khỏi môi trường đất và đem đi cân mẫu với độ chính xác đến 0,1 mg. Mỗi giá trị thực nghiệm được thực hiện với 3 mẫu màng sợi độc lập.

Độ phân hủy sinh học (D) được xác định theo công thức sau:

$$D = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (2)$$

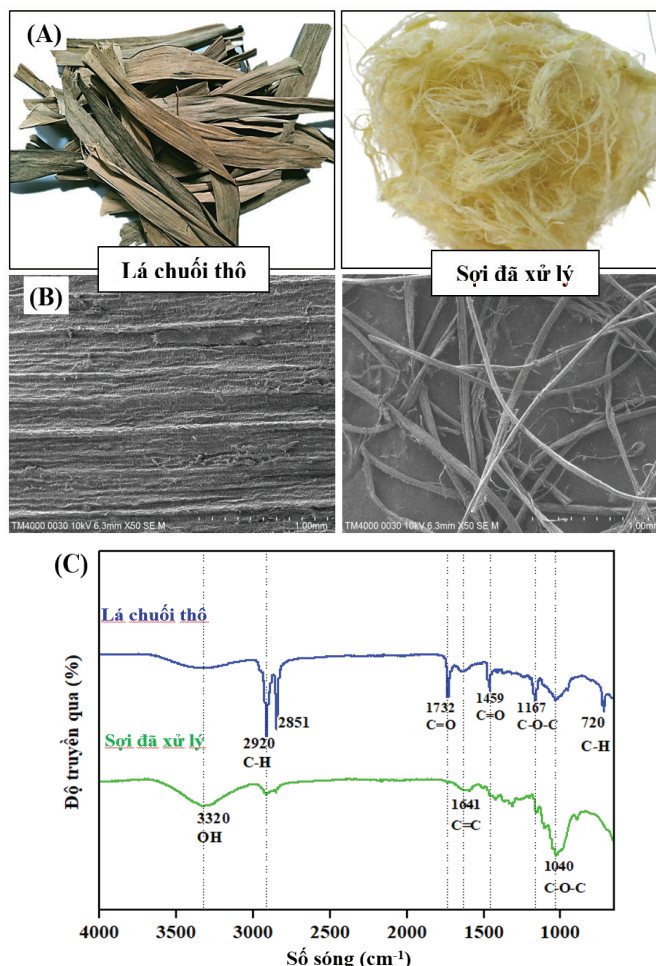
trong đó M_0 là khối lượng mẫu ban đầu (g); M_1 là khối lượng mẫu sau khi chôn trong đất (g).

Đánh giá pH của mẫu màng sợi lá chuối: Độ pH của màng sợi lá chuối được đo ở nhiệt độ phòng bằng máy Mettler Toledo S220K theo tiêu chuẩn ISO 3071:2020. Cắt mẫu có kích thước khoảng 5x5 mm, khối lượng $2 \pm 0,05$ g. Tiếp đến cho mỗi mẫu thử vào bình trung tính có chứa 100 ml nước cất rồi đem đi lắc cơ trong vòng 2 giờ ± 5 phút ở nhiệt độ phòng, rồi lọc chiết dịch. Thực hiện thí nghiệm với 3 mẫu độc lập để thu 3 dịch chiết khác nhau. Trước khi tiến hành đo pH dịch chiết, thiết bị đo được hiệu chuẩn bằng dung dịch đệm 4, 7, 10 và nhúng điện cực vào nước cất cho pH ổn định (pH 5-7,5). Nhúng điện cực lần lượt vào các bình chứa dung dịch chiết rồi ghi nhận kết quả pH [16]. Sai số của giá trị pH là $\pm 0,2$.

3. Kết quả và bàn luận

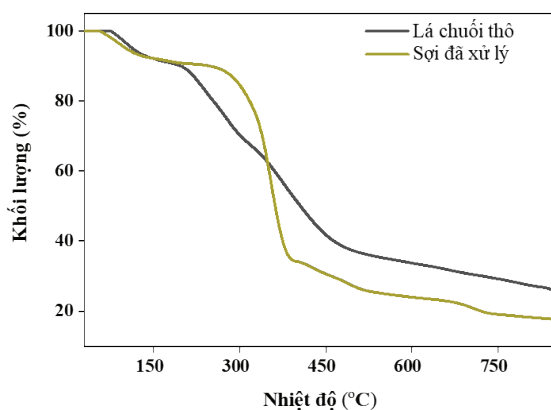
3.1. Đánh giá hình thái và tính chất của mẫu sợi lá chuối sau khi xử lý hóa học

Lá chuối thô có màu nâu sậm sau khi xử lý với dung dịch NaOH và H_2O_2 thu được các sợi cellulose màu vàng nhạt (hình 3A). Sự thay đổi màu sắc này là do trong quá trình xử



Hình 3. Ảnh chụp (A), ảnh SEM (B), phổ FTIR (C) của lá chuối thô và sợi lá chuối đã được xử lý hóa học.

lý, một phần lignin đã bị loại khỏi sợi lá chuối. Ảnh SEM cho thấy, lá chuối thô ban đầu là một màng liên tục, sau khi xử lý thì thu được các sợi cellulose rời rạc, có kích thước xấp xỉ 11 μm (hình 3B). Điều này có thể được giải thích là do các thành phần kết dính trong lá chuối như sáp, pectin và hemicellulose đã được loại bỏ sau quá trình xử lý hóa học. Nhận định này sẽ được làm rõ qua kết quả phân tích phổ FTIR (hình 3C). Các đỉnh hấp phụ đặc trưng cho thành phần cellulose bao gồm nhóm $-\text{OH}$ và $\text{C}-\text{O}$ ở vị trí số sóng lần lượt là 3320 và 1040 cm^{-1} vẫn xuất hiện ở mẫu lá chuối thô và mẫu sợi sau khi xử lý. Kết quả này chứng minh qua các quá trình xử lý lá chuối, cấu trúc hóa học của cellulose vẫn được giữ nguyên. Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng cho nhóm $\text{C}=\text{O}$ của hemicellulose tại vị trí 1732 và 1459 cm^{-1} đã biến mất trong phổ FTIR của mẫu sợi [13, 17, 18]. Điều này chứng tỏ hemicellulose được loại bỏ trong quá trình xử lý hóa học. Hình 3C cũng thể hiện các đỉnh đặc trưng cho thành phần lignin trong sợi sau xử lý giảm so với trong lá chuối thô, điển hình như tại vị trí 1641 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong vòng thơm và vị trí 1167 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ của lignin [17, 18]. Như vậy, sau khi xử lý với dung dịch NaOH và H_2O_2 , thành phần chính trong sợi lá chuối còn lại là cellulose và một phần lignin. Lignin sẽ đóng vai trò chất kết dính các sợi cellulose để tạo thành màng cellulose mà không cần bất kỳ một hợp chất hay polymer nào khác.



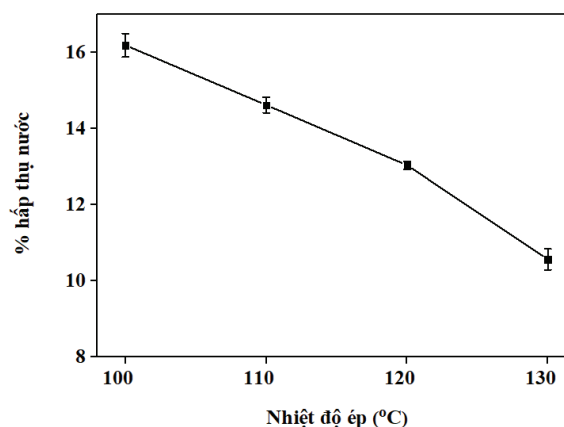
Hình 4. Giảm đồ TGA của lá chuối thô và sợi lá chuối đã được xử lý hóa học.

Giản đồ TGA (hình 4) cho thấy, tất cả các mẫu đều giảm trọng lượng vừa phải trong khoảng nhiệt độ 120-220°C, đó là sự giảm khối lượng do bay hơi nhiệt của độ ẩm trong mẫu. Việc giảm khối lượng tiếp theo của mẫu được bắt đầu ở khoảng 280°C do sự phân hủy ban đầu của cellulose và hemicellulose. Mẫu sợi lá chuối đã xử lý giảm khối lượng đáng kể từ 290 đến 400°C, vì thành phần chính của sợi là cellulose, hemicellulose và lignin bị phân hủy. Trong khi đó, mẫu lá chuối thô phân hủy nhiệt chậm hơn và khối lượng mẫu giảm ít hơn so với mẫu sợi đã xử lý là do trong mẫu lá thô còn chứa nhiều hemicellulose và lignin (hình 4). Ở vùng nhiệt độ 490-800°C, có thể được xem là sự phân hủy hoàn

toàn của tất cả các vật liệu dễ cháy và hình thành bụi than [18]. Do đó, có thể nhận định rằng, sợi lá chuối bị phân hủy ở các vùng nhiệt khác nhau tùy thuộc vào sự hiện diện của các thành phần như cellulose, hemicellulose và lignin còn trong sợi.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của quá trình gia công lên độ hấp thụ nước và cơ tính của màng sợi lá chuối

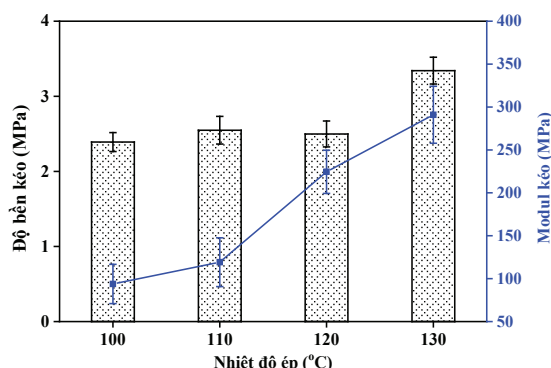
Sợi lá chuối sau quá trình xử lý hóa học với NaOH và H_2O_2 được ép nhiệt để tạo màng sợi với các nhiệt độ gia công khác nhau. Trong đó, độ hấp thụ nước của sản phẩm màng sợi lá chuối phụ thuộc vào thành phần lignin trong màng, vì trong cấu trúc lignin chủ yếu là vòng thơm của các đơn vị phenylpropane, vì vậy mà chúng là thành phần kháng nước trong sợi thiên nhiên. Trong khi đó, cellulose là một polysaccharide bán tinh thể có một lượng lớn nhóm hydroxyl trong cấu trúc nên là thành phần ưa nước [19]. Như vậy, màng sợi lá chuối được kết dính bởi nhiều lignin thì độ kháng nước càng tăng hay độ hấp thụ nước càng giảm.



Hình 5. Độ hấp thụ nước của màng sợi lá chuối ở các nhiệt độ gia công khác nhau.

Nhiệt độ gia công ép nhiệt để định hình màng sợi lá chuối ảnh hưởng đến độ hấp thụ nước và cơ tính của màng. Nhiệt độ ép tăng dần từ 100, 110, 120 đến 130°C thì độ hấp thụ nước của màng giảm dần theo thứ tự 16,19, 14,62, 13,04 và 10,57% (hình 5), trong khi đó, độ bền kéo của màng sợi tăng dần từ 2,39 (mẫu M100) lên 3,34 MPa (mẫu M130) và modul kéo tăng từ 9,38 lên 290,96 MPa (hình 6). Có thể thấy rằng, khi nhiệt độ gia công tăng thì lignin trong sợi chảy ra càng nhiều và màng sẽ được kết dính càng tốt, vì vậy mà màng sợi giảm khả năng hấp thụ nước và tăng độ bền kéo cũng như modul kéo. Tuy nhiên, mẫu M120 và M130 có modul kéo tăng cao (224,5 và 290 MPa), thể hiện màng cứng, khả năng mềm dẻo kém. Ngoài ra, mẫu màng sợi M120 và M130 còn bị hiện tượng cong vênh. Hiện tượng này được giải thích là do khi ép ở nhiệt độ cao, lignin còn trong sợi lá chuối di chuyển ra khỏi màng nhiều hơn, làm tăng tính kết dính và liên kết màng. Mẫu màng sợi cellulose này không phù hợp với ứng dụng làm khẩu trang

do tính mềm dẻo của màng kém, gây hạn chế cho thiết kế ôm sát mặt, mũi và gây khó chịu cho người sử dụng. Đối với mẫu M100 thì nhiệt độ ép 100°C không đủ để làm chảy phần lignin còn trong sợi ra ngoài và làm kết dính các sợi với nhau, vì vậy màng sợi tạo thành hấp thụ nhiều nước và có tính chất kéo thấp nhất.

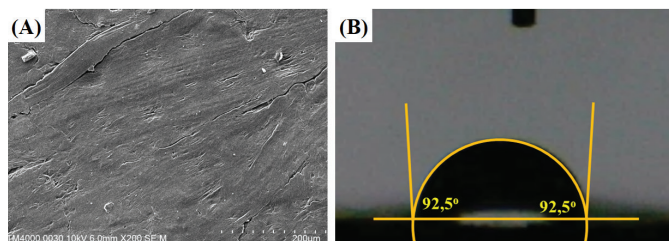


Hình 6. Biểu đồ độ bền kéo và modul kéo của màng sợi lá chuối ở các nhiệt độ gia công khác nhau.

Điều kiện gia công ép nhiệt ở 110°C trong 2 phút được đánh giá là nhiệt độ phù hợp để chế tạo màng sợi ứng dụng làm khẩu trang, vì lượng lignin chảy từ quá trình ép nhiệt vừa đủ để tạo kết dính cho màng (màng không quá cứng và không bị cong vênh). Mẫu màng cellulose ở điều kiện gia công này được phân tích hình thái và tính chất để đánh giá khả năng ứng dụng làm khẩu trang phân hủy sinh học.

3.3. Đánh giá hình thái và tính chất của màng sợi lá chuối chế tạo từ phương pháp ép nhiệt

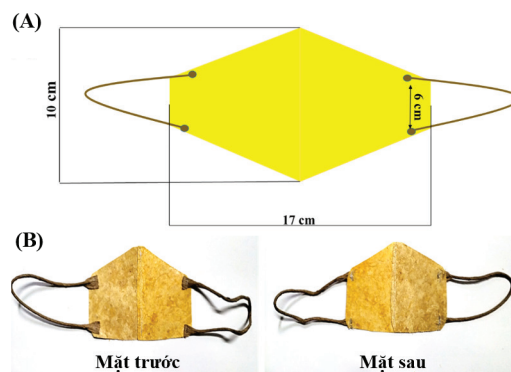
Ảnh SEM cho thấy, màng sợi cellulose từ lá chuối có bề mặt bằng phẳng, không gồ ghề, màng liên tục và không bị xơ do các sợi cellulose được liên kết với nhau bởi lignin (hình 7A). Sau khi xử lý hóa học và được đem gia công ép nhiệt, các sợi lá chuối sắp xếp đan xen nhau một cách ngẫu nhiên và lượng lignin còn lại trong sợi sau khi xử lý hóa học đóng vai trò là chất kết dính, nhờ vậy mà tạo được màng cellulose liên tục, không bị bong tróc.



Hình 7. Ảnh SEM (A) và góc tiếp xúc (B) của màng cellulose từ sợi lá chuối.

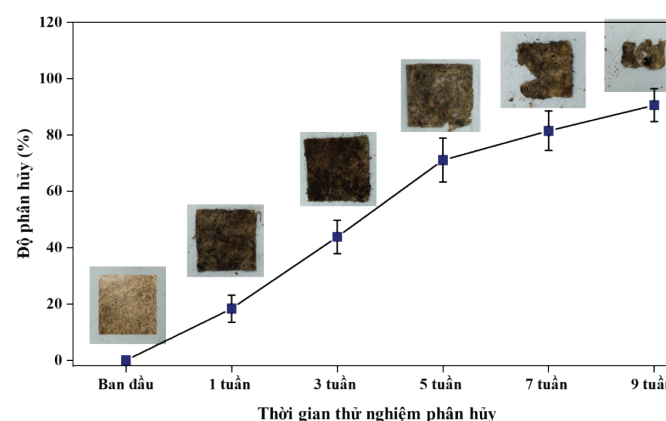
Hình 7B thể hiện góc tiếp xúc của màng đạt 92,5°C và có thể xem là bề mặt màng có tính kỵ nước [20]. Khi ép nhiệt tạo màng cellulose thì lượng lignin có trong sợi chảy ra vừa đủ để liên kết các vi sợi lại với nhau làm màng có tính liên kết cao. Bên cạnh đó, lignin chảy ra trong màng này đóng vai trò là chất kháng nước nên màng sợi lá chuối có bề mặt kỵ nước [19].

Khẩu trang phân hủy sinh học được thiết kế từ 2 màng sợi lá chuối ghép lại có hình dạng như ở hình 8.



Hình 8. Bản vẽ thiết kế khẩu trang (A) và sản phẩm khẩu trang phân hủy sinh học từ sợi lá chuối (B).

Màng cellulose khẩu trang từ sợi lá chuối được tiến hành đánh giá khả năng phân hủy sinh học trong môi trường đất thông qua giá trị độ phân hủy. Khi đạt mức độ phân hủy 100% thì màng sợi phân hủy hoàn toàn và có thể được vi sinh vật sử dụng để sinh ra sinh khối do được làm hoàn toàn từ nguyên liệu thực vật.



Hình 9. Độ phân hủy của màng sợi lá chuối thử nghiệm trong môi trường đất.

Hình 9 cho thấy, mẫu màng sợi lá chuối giảm khối lượng theo thời gian thử nghiệm phân hủy trong đất. Sau một tuần khối lượng mẫu giảm 18,62%, sau 3 tuần giảm 43,68%, 5 tuần giảm 72,67% và sau 7 tuần giảm 81,55%. Sau 9 tuần hình thái ban đầu của màng hoàn toàn biến mất, thay vào đó là các mảnh nhỏ rời rạc, khối lượng đã giảm tới 93,86% so với khối lượng mẫu ban đầu. Màng sợi phân hủy tốt vì

được chế tạo hoàn toàn từ cellulose thiên nhiên, nhờ vậy các vi sinh vật trong đất tấn công dễ dàng và tiêu hóa chúng để tạo ra sinh khối. Vì vậy mà màng sợi lá chuối giảm nhanh khối lượng so với mẫu ban đầu và sau 13 tuần thì bị phân hủy hoàn toàn. Kết quả nghiên cứu thể hiện khẩu trang từ màng sợi lá chuối có khả năng phân hủy sinh học.

Ngoài ra, việc đeo khẩu trang thường xuyên trong nhiều giờ sẽ gây ra những tác động tiêu cực cho làn da của người đeo như dễ bị nổi mụn, khô da, sần, ngứa, dị ứng. Do đó, cần xác định pH của khẩu trang từ lá sợi lá chuối có phù hợp và an toàn đối với người sử dụng. Kết quả đo pH theo tiêu chuẩn ISO 3071:2005 của dịch chiết từ khẩu trang sợi lá chuối đạt giá trị trung bình là 6,96 [16]. Giá trị pH này nằm trong khoảng pH an toàn cho các sản phẩm sử dụng cho con người [21].

4. Kết luận

Sợi cellulose từ lá chuối khô đã được xử lý hóa học và ứng dụng làm màng sợi cellulose với phương pháp chế tạo đơn giản là ép nhiệt. Màng tạo thành có độ bền kéo đạt 2,55 MPa, modul kéo là 119,18 MPa và có độ hấp thụ nước khoảng 14,62%. Bề mặt màng có tính kỵ nước thể hiện qua kết quả góc tiếp xúc đạt 92,5°. Khẩu trang từ màng sợi lá chuối có khả năng phân hủy sinh học thể hiện các mẫu màng sợi giảm 93,86% khối lượng so với mẫu ban đầu sau 9 tuần thử nghiệm và tiêu biến sau hơn 13 tuần. Khẩu trang từ màng cellulose có pH 6,96 an toàn để sử dụng trên người. Nghiên cứu này bước đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng của màng sợi lá chuối để chế tạo khẩu trang phân hủy sinh học. Tuy nhiên, để đưa vào thực tiễn cần tiến hành thêm các đánh giá như kích thước lỗ xốp, hiệu suất lọc và trở lực hô hấp của khẩu trang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP Hồ Chí Minh thông qua đề tài nghiên cứu khoa học mã số SV2022-86. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B.A. Mekonnen, T.A. Aragaw (2021), "Environmental sustainability and COVID-19 pandemic: An overview review on new opportunities and challenges", *COVID-19: Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes*, Springer, Singapore, pp.117-140, DOI: 10.1007/978-981-16-3860-2_5.
- [2] K.R. Vanapalli, H.B. Sharma, V.P. Ranjan, et al. (2021), "Challenges and strategies for effective plastic waste management during and post COVID-19 pandemic", *Science of The Total Environment*, **750**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141514.
- [3] P. Morganti, V.E. Yudin, G. Morganti, et al. (2020), "Trends in surgical and beauty masks for a cleaner environment", *Cosmetics*, **7**(3), DOI: 10.3390/cosmetics7030068.
- [4] E.G. Xu, Z.J. Ren (2021), "Preventing masks from becoming the next plastic problem", *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, **15**(6), pp.6-8, DOI: 10.1007/s11783-021-1413-7.
- [5] J.J. Klemeš, Y.V. Fan, R.R. Tan, et al. (2020), "Minimising the present and future plastic waste, energy and environmental footprints related to COVID-19", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **127**, DOI: 10.1016/j.rser.2020.109883.

- [6] A. Khoironi, H. Hadiyanto, S. Anggoro, et al. (2020), "Evaluation of polypropylene plastic degradation and microplastic identification in sediments at Tambak Lorok coastal area, Semarang, Indonesia", *Marine Pollution Bulletin*, **151**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110868.
- [7] O.O. Fadare, E.D. Okoffo (2020), "COVID-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment", *Science of The Total Environment*, **737**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140279.
- [8] V. Babaahmadi, H. Amid, M. Naeimirad, et al. (2021), "Biodegradable and multifunctional surgical face masks: A brief review on demands during COVID-19 pandemic, recent developments, and future perspectives", *Science of The Total Environment*, **798**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149233.
- [9] K.F. Ho, L.Y. Lin, S.P. Weng, et al. (2020), "Medical mask versus cotton mask for preventing respiratory droplet transmission in micro environments", *Science of The Total Environment*, **735**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139510.
- [10] B. Sen, S. Paul, K.K. Bhowmik, et al. (2020), "Development of novel respiratory face masks prepared from banana stem fiber against bio-aerosols: An eco-friendly approach", *Letters in Applied NanoBioScience*, **10**(1), pp.1993-2002, DOI: 10.33263/LIANBS101.19932002.
- [11] Reuters Staff(2020), "From field to compost: French firm develops hemp face masks", <https://www.reuters.com/article/us-health-coronavirusfrance-hemp-mask-idUSKBN2621Z2>, accessed 11 September 2020.
- [12] C.L.N. Hanh, N.T.B. Boat, L.H.V. Thanh, et al. (2022), "Research on making masks resistant to ultraviolet radiation from banana fibers", *Journal of Science, Can Tho University*, **58**(2A), pp.66-76, DOI: 10.22144/ctu.jvn.2022.037.
- [13] J.L. Guimarães, E. Frollini, C.G.D. Silva, et al. (2009), "Characterisation of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil", *Industrial Crops and Products*, **30**(3), pp.407-415, DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.07.013.
- [14] ASTM International (2010), *ASTM D882-02: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet*.
- [15] ASTM International (2018), *ASTM D570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*.
- [16] ISO Standards (2020), *ISO 3071:2020: Textiles - Determination of pH of Aqueous Extract*.
- [17] S.N. Monteiro, F.M. Margem, R.L. Loiola, et al. (2014), "Characterisation of banana fibers functional groups by infrared spectroscopy", *Materials Science Forum*, **775-776**, pp.250-254, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.250.
- [18] A. Parre, B. Karthikeyan, A. Balaji, et al. (2020), "Investigation of chemical, thermal and morphological properties of untreated and NaOH treated banana fiber", *Materials Today: Proceedings*, **22**, pp.347-352, DOI: 10.1016/j.matpr.2019.06.655.
- [19] X. Li, G. Tabil, S. Panigrahi (2007), "Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber - reinforced composites: A review", *Journal of Polymers and The Environment*, **15**(1), pp.25-33, DOI: 10.1007/s10924-006-0042-3.
- [20] L. Oberli, D. Caruso, C. Hall, et al. (2014), "Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces", *Advances in Colloid and Interface Science*, **210**, pp.47-57, DOI: 10.1016/j.cis.2013.10.018.
- [21] H.T. Linh, T.V. Chat, V.D. Tan (2017), "Evaluation of the ecological properties of cotton fabric and silk fabric dyed with colorants extracted from the Terminalia T. catappa leaves", *UTEHY Journal of Science and Technology*, **13**(3), pp.74-77.

Nghiên cứu sự phân hủy norfloxacin bởi quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng UV/TiO₂/H₂O₂ trong thiết bị phản ứng loại ống

Phan Quý Trà¹, Nguyễn Thành Đồng², Phạm Tuấn Linh², Đặng Thị Lan Hương²,
Nguyễn Việt Hoàng², Nguyễn Thị Thu Trang^{2*}

¹Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng, 54 Nguyễn Lương Bằng, phường Hòa Khánh Bắc, quận Liên Chiểu, TP Đà Nẵng, Việt Nam

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, Nhà A30, 18 đường Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, TP Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 25/2/2022; ngày chuyển phản biện 2/3/2022; ngày nhận phản biện 22/3/2022; ngày chấp nhận đăng 25/3/2022

Tóm tắt:

Norfloxacin (NFX) thường được tìm thấy trong nước thải sinh hoạt, nhà máy xử lý nước thải, nước thải bệnh viện và nước mặt. Điều này có thể gây ra sự mất cân bằng sinh thái. Hơn nữa, các phương pháp xử lý sinh học thông thường (kể cả công nghệ màng lọc MBR) không khả thi để loại bỏ NFX. Trong nghiên cứu này, sự phân hủy NFX bởi quá trình oxy hóa tiên tiến (AOPs) sử dụng các tác nhân UV/TiO₂ và H₂O₂ trong thiết bị phản ứng loại ống ở quy mô phòng thí nghiệm đã được thực hiện. Các phản ứng phân hủy NFX có thể được biểu thị bởi mô hình động học Langmuir - Hinshelwood. Ảnh hưởng của các yếu tố: nồng độ TiO₂ và H₂O₂, mật độ chiếu xạ UV và chế độ thủy động (tức chuẩn số Reynolds - Re) đến hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (k_{app}) đã được đánh giá. Kết quả cho thấy, quá trình AOPs sử dụng tác nhân kết hợp UV/TiO₂/H₂O₂ ở các điều kiện phản ứng: nồng độ TiO₂ và H₂O₂ tương ứng là 0,2 g/l và 0,0492 mol/l; mật độ chiếu xạ UV là 225 W/m² và chuẩn số Re là 6700 cho hằng số tốc độ phản ứng phân hủy NFX đạt 0,052 phút⁻¹.

Từ khóa: động học, oxy hóa tiên tiến, quang xúc tác, thiết bị phản ứng loại ống.

Chỉ số phân loại: 2.4

Study of norfloxacin degradation by advanced oxidation process using UV/TiO₂/H₂O₂ in an annular reactor

Qui Tra Phan¹, Thanh Dong Nguyen², Tuan Linh Pham²,
Thi Lan Huong Dang², Viet Hoang Nguyen², Thi Thu Trang Nguyen^{2*}

¹University of Technology and Education, The University of Danang,

54 Nguyen Luong Bang Street, Hoa Khanh Bac Ward, Lien Chieu District, Da Nang City, Vietnam

²Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,

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

Received 25 February 2022; revised 21 March 2022; accepted 25 March 2022

Abstract:

Norfloxacin (NFX) residual was frequently found in domestic wastewater, sewage treatment plants, hospital wastewater, and surface water like lakes and rivers. This threatens the ecological balance of the environment. Moreover, normal biological treatment methods (including membrane bioreactor - MBR) are not feasible for the removal of NFX. In this study, the degradation of NFX through advanced oxidation processes (AOPs) utilising UV/TiO₂ and H₂O₂ as reagents in a laboratory-scale tubular reactor system was conducted. The degradation reactions of NFX could be represented by the Langmuir-Hinshelwood kinetic model. The influence of factors, including TiO₂ and H₂O₂ concentrations, UV irradiation intensity, and hydrodynamic conditions (specifically, Reynolds number), on the apparent reaction rate constant (k_{app}) was evaluated. The results demonstrated that the advanced oxidation process employing the combined reagents of UV/TiO₂/H₂O₂ under the following reaction conditions: TiO₂ and H₂O₂ concentrations of 0.2 g/l and 0.0492 mol/l, UV irradiation intensity of 225 W/m², and Reynolds number of 6700, achieved an apparent degradation reaction rate constant for NFX of 0.052 min⁻¹.

Keywords: advanced oxidation process, annular reactor, kinetic, photocatalytic.

Classification number: 2.4

1. Đặt vấn đề

Gần đây, một lượng đáng kể các hợp chất ô nhiễm hữu cơ được phát hiện trong nước thải sinh hoạt và các ngành công nghiệp dệt nhuộm, dược phẩm [1]. Những hợp chất này khó có thể xử lý triệt để bằng các phương pháp hóa học và sinh học thông thường, dẫn đến tồn dư của các hợp chất này trong môi trường nước gây mất cân bằng sinh thái và đe dọa sức khỏe con người [2]. Vì vậy, việc xử lý dư lượng các hợp chất ô nhiễm hữu cơ là hết sức cần thiết để đảm bảo sự phát triển bền vững và bảo vệ môi trường.

Vấn đề xử lý dư lượng hợp chất ô nhiễm hữu cơ đã thúc đẩy các nghiên cứu liên quan đến các quá trình AOPs. Cơ chế phân hủy các hợp chất hữu cơ bằng quá trình AOPs dựa trên sự hình thành của các gốc hydroxyl, sulfat hoặc clo có khả năng phân hủy không chọn lọc các hợp chất ô nhiễm hữu cơ [3]. Một số quá trình AOPs trên cơ sở UV/TiO₂ và H₂O₂ trong các nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm đã nhận được sự quan tâm đáng kể vì hiệu quả xử lý cao, thân thiện với môi trường [4].

NFX là một loại kháng sinh tiêu biểu thuộc nhóm Fluoroquinolone, được sử dụng để điều trị một số bệnh nhiễm trùng đường tiết niệu, nhiễm trùng bàng quang. NFX đã được phát hiện trong nước thải của các ngành công nghiệp dược phẩm, bệnh viện và ngành chăn nuôi [5]. Mặc dù, sự phân hủy NFX đã được ghi nhận bởi các quá trình AOPs sử dụng UV/TiO₂, Fenton và UV/H₂O₂ [6, 7]. Tuy nhiên, tác dụng kết hợp UV/TiO₂/H₂O₂ để phân hủy NFX chưa được công bố. Mặt khác, hầu hết các nghiên cứu phân hủy các hợp chất hữu cơ bền bằng quá trình AOPs trước đây đều được thực hiện trong thiết bị khuấy đơn giản [6, 7]. Điều này rất cần thiết trong giai đoạn đầu của nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm, nhưng việc thiết

*Tác giả liên hệ: Email: thutrangnguyen1210@gmail.com

kế và triển khai ở quy mô công nghiệp yêu cầu dữ liệu cụ thể hơn về các đặc điểm kích thước của thiết bị phản ứng, chế độ thủy động (dòng chảy tầng hoặc dòng chảy rối, tức là chuẩn số Re) và mật độ chiếu xạ tia cực tím. Bên cạnh đó, trong các cấu hình thiết bị phản ứng quang hóa, thiết bị phản ứng dạng ống ngày càng được sử dụng rộng rãi bởi những ưu điểm tiềm năng của chúng [8-10].

Do đó, nghiên cứu này sẽ khảo sát sự phân hủy NFX bởi quá trình AOPs trên cơ sở UV/TiO₂ và H₂O₂ trong thiết bị phản ứng loại ống. Ảnh hưởng của các thông số vận hành (nồng độ TiO₂ và H₂O₂, cường độ tia cực tím, chế độ thủy động) đến k_{app} của quá trình UV/TiO₂ và UV/H₂O₂ đơn lẻ đã được nghiên cứu. Cuối cùng, tác động hiệp đồng của UV/TiO₂/H₂O₂ đối với hiệu quả phân hủy NFX đã được đánh giá và so sánh với các quá trình UV đơn lẻ, UV/TiO₂ và UV/H₂O₂.

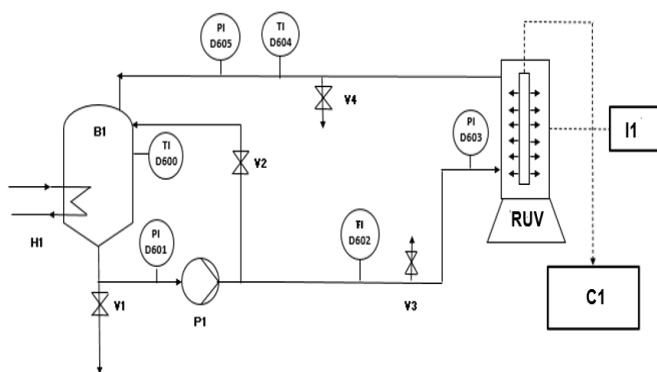
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

NFX độ tinh khiết 99,5%, Merck, Đức (CAS 70458-96-7); H₂O₂ nồng độ 30%, Xilong, Trung Quốc (CAS 7722-84-1); TiO₂-P25, Jepsen and Jensen, Singapore (CAS 13463-67-7).

2.2. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm

Sơ đồ hệ thống thí nghiệm phân hủy NFX bởi quá trình AOPs sử dụng UV/TiO₂ và H₂O₂ được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm.

Thiết bị phản ứng loại ống hình khuyên (RUV) được làm bằng thép không gỉ (SUS316), có kích thước 0,5x0,1x0,05 m (chiều cao x đường kính trong x chiều dày thiết bị). Bên trong thiết bị phản ứng có chứa một ống thạch anh (đường kính ngoài 0,04 m). Nguồn chiếu xạ là đèn UV thủy ngân áp suất thấp (UXPM LAB-400) có công suất cực đại 400 W, đặt bên trong ống thạch anh. Hệ thống UXPM LAB có khả năng theo dõi và điều chỉnh mật độ chiếu dựa trên bộ điều khiển (C1) và cảm biến mật độ chiếu UV (I1). Giá trị của cường độ UV ban đầu khi không có hỗn hợp huyền phù trong bể phản ứng (I_0) tương ứng với các mức điều khiển của đèn đã được khảo sát và ghi lại ở bảng 1.

Bảng 1. Mật độ chiếu xạ UV ban đầu (I_0) tương ứng với các mức điều khiển đèn UV.

Các mức điều khiển của đèn UV	Mật độ chiếu xạ UV ban đầu (I_0 , W/m ²)
Mức I	75
Mức II	150
Mức III	225
Mức IV	300
Mức V	400

2.3. Quy trình thí nghiệm

Đối với mỗi thí nghiệm phân hủy NFX, lượng chất xúc tác quang TiO₂ cần thiết được phân tán trong dung dịch NFX (10 mg/l) bằng sóng siêu âm trong 15 phút. Sau đó, lượng H₂O₂ 30% cần thiết được thêm vào để tạo thành hỗn hợp phản ứng (thể tích tổng là 8 l).

Ban đầu, hỗn hợp được bơm tuần hoàn trong hệ thống ở điều kiện không có bức xạ trong 30 phút để đạt trạng thái cân bằng hấp phụ. Sau đó, đèn UV được bật để thực hiện quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện ở 30±1°C. Tốc độ dòng chảy được điều chỉnh bởi van V2 và được giám sát bởi lưu lượng kế FI602. Cường độ UV (I_0 , W/m²) được thay đổi bằng bộ điều khiển UV-EL (C1).

Trong quá trình thí nghiệm, một lượng thể tích bằng nhau của hỗn hợp phản ứng được lấy ra trong khoảng thời gian nhất định và lọc qua màng có kích thước lỗ 0,2 μm để loại bỏ các hạt xúc tác TiO₂ trước khi tiến hành xác định nồng độ NFX bằng phương pháp đo quang UV-VIS ở bước sóng 273 nm [7]. Thể tích mỗi lần lấy mẫu là 5 ml, tổng lượng mẫu lấy ra không vượt quá 5% tổng lượng dung dịch đưa vào thí nghiệm.

2.4. Các công thức tính toán

Re trong thiết bị phản ứng hình khuyên được tính theo công thức sau:

$$Re = \frac{\bar{u} \rho d_e}{\mu} \quad (1)$$

trong đó μ là độ nhớt của hỗn hợp (Ns/m²) được xác định bằng thiết bị đo độ nhớt Elcometer R2300; ρ là khối lượng riêng của hỗn hợp phản ứng (kg/m³) được xác định bởi tỷ trọng kế; $\bar{u}$ là vận tốc của chất lưu đi trong thiết bị phản ứng (m/s) và có thể được xác định thông qua lưu lượng dòng Q (m³/s) và tiết diện ngang của thiết bị phản ứng loại ống hình khuyên (F , m²); d_e là đường kính tương đương của thiết bị phản ứng hình khuyên (m).

Độ chuyển hóa (hiệu suất xử lý NFX) được tính theo công thức sau:

$$H^t = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

trong đó C_0 và C_t lần lượt là nồng độ CIP ban đầu và tại thời điểm t của phản ứng (kể từ khi bắt đầu chiếu xạ).

Động học phản ứng được xác định theo công thức sau:

$$-r = \frac{dC}{dt} = \frac{kK_{ad}C}{1 + K_{ad}C} \quad (3)$$

Khi nồng độ chất hữu cơ ban đầu thấp, $K_{ad}C \ll 1$, phương trình (3) có thể viết như sau:

$$-r = \frac{dC}{dt} \cong kK_{ad}C = k_{app}C \quad (4)$$

Lấy tích phân phương trình (4) ta được:

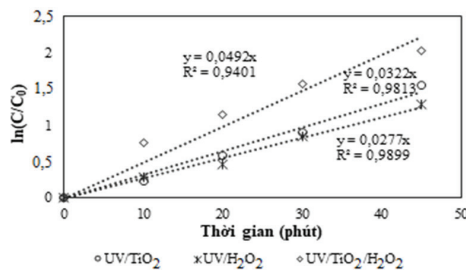
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} \times t \quad (5)$$

trong đó r là tốc độ phản ứng được tính bằng sự thay đổi của nồng độ trong khoảng thời gian nhất định (dC/dt); k là hằng số tốc độ phản ứng; K_{ad} là hằng số cân bằng hấp phụ; k_{app} là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến (phút⁻¹); C_0 là nồng độ chất hữu cơ (NFX) ban đầu và C là nồng độ NFX tại thời điểm t (phút). k_{app} của phản ứng phân hủy NFX (k_{app}) có thể được xác định từ mối quan hệ trong phương trình (5).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kiểm tra động học phản ứng phân hủy NFX bởi AOPs sử dụng UV/TiO₂ và H₂O₂

Mối quan hệ giữa $\ln(C_0/C)$ và thời gian (t) của một số thí nghiệm phân hủy NFX bằng quá trình AOPs sử dụng UV/TiO₂ và H₂O₂ trong các điều kiện khác nhau được thể hiện ở hình 2. Các thông số vận hành chính để kiểm tra động học phản ứng phân hủy NFX được trình bày ở bảng 2.



Hình 2. Động học phản ứng phân hủy NFX bởi AOPs sử dụng UV/TiO₂ và H₂O₂.

Bảng 2. Một số thí nghiệm điển hình để kiểm tra động học phản ứng phân hủy NFX.

Mã thí nghiệm	Các thông số vận hành chính
Exp. 1	[TiO ₂]=0,2 g/l, I ₀ =225 W/m ² , Re=6500
Exp. 2	[H ₂ O ₂]=0,12 mol/l, I ₀ =225 W/m ² , Re=6500
Exp. 3	[TiO ₂]=0,2 g/l, [H ₂ O ₂]=0,06 mol/l, I ₀ =225 W/m ² , Re=6500

C₀=10 mg/l, t=30±1°C, không điều chỉnh pH.

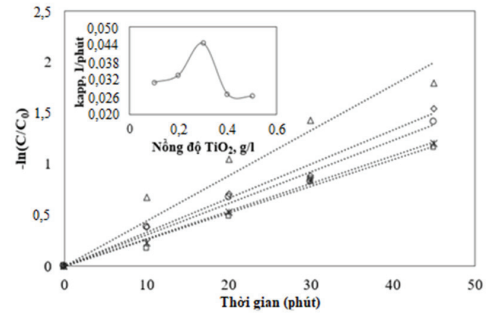
Kết quả bảng 2 cho thấy, các phản ứng phân hủy của NFX (nồng độ ban đầu C₀=10 mg/l) có thể được mô tả bằng phương trình động học giả bậc nhất Langmuir-Hinshelwood. Hệ số tương quan giữa mô hình và giá trị thực nghiệm ở mức chấp nhận được (R²>0,98). X. Chen và cs (2020) [11] đã thực hiện các thí nghiệm về xử lý NFX bằng cách chiếu xạ ion hóa, kết quả cho thấy với nồng độ dung dịch NFX ban đầu là 5-40 mg/l, sự phân hủy của NFX đều tuân theo động học giả bậc nhất. Đây là cơ sở chắc chắn để đánh giá ảnh hưởng của các thông

số vận hành đến k_{app} của việc phân hủy NFX bằng quá trình AOPs sử dụng UV/TiO₂ và H₂O₂. Trong một nghiên cứu khác, G. Shankaraiah và cs (2016) [6] đã xác nhận rằng, nếu nồng độ NFX ban đầu vượt quá 150 mg/l thì hiệu quả xử lý sẽ bị suy giảm so với khi tiến hành ở các nồng độ NFX thấp hơn. N.T.T. Trang và cs (2020) [7] cũng tiến hành xử lý NFX ở nồng độ đầu là 10 mg/l bởi quá trình UV/TiO₂-SBA 15 cho thấy hiệu quả phân hủy đạt trên 90%.

3.2. Phân hủy NFX bởi quá trình UV/TiO₂ đơn lẻ

Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂: Đối với bất kỳ ứng dụng quang xúc tác nào, nồng độ xúc tác cần được tối ưu hóa để tiết kiệm chi phí hóa chất và đảm bảo phản ứng đạt hiệu quả cao. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ đến k_{app} phản ứng phân hủy NFX bởi quá trình UV/TiO₂ đã được khảo sát.

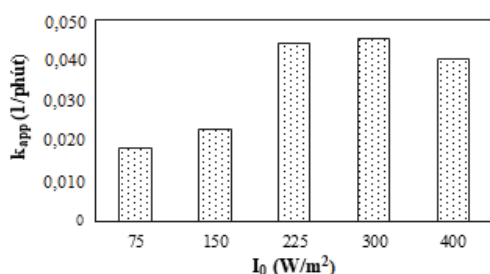
Kết quả hình 3 cho thấy, giá trị k_{app} tăng từ 0,029 lên 0,0443 phút⁻¹ khi nồng độ TiO₂ tăng từ 0,1 lên 0,3 g/l. Điều này được giải thích là do sự gia tăng diện tích bề mặt tiếp xúc pha giữa các hạt TiO₂ và NFX. Trong phạm vi nồng độ này, các hạt TiO₂ vẫn nhận được bức xạ UV cần thiết để duy trì phản ứng quang xúc tác.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ đến hằng số tốc độ phản ứng phân hủy NFX (I₀=225 W/m², Re=6500).

Tuy nhiên, k_{app} của phản ứng phân hủy NFX giảm xuống còn 0,025 phút⁻¹ khi nồng độ TiO₂ tăng lên 0,4 g/l. Bởi vì, nồng độ xúc tác ở mức cao sẽ cản trở tia UV truyền qua huyền phù. Các hạt xúc tác TiO₂ ở xa nguồn chiếu xạ sẽ không nhận được năng lượng photon, hạn chế sự hình thành các gốc OH[•], dẫn đến giảm tốc độ phản ứng. Do đó, nồng độ TiO₂ 0,3 g/l được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của mật độ chiếu xạ UV: Một thông số quan trọng khác đối với ứng dụng quang xúc tác để phân hủy các hợp chất hữu cơ bền là mật độ chiếu xạ tia cực tím. Ban đầu, việc tăng mật độ chiếu xạ ảnh hưởng tích cực đến việc loại bỏ NFX. Kết quả đánh giá ảnh hưởng của mật độ chiếu xạ UV được thể hiện ở hình 4. Giá trị k_{app} phản ứng tăng từ 0,0184 lên 0,0443 phút⁻¹ khi mật độ chiếu xạ tăng tương ứng từ 75 lên 225 W/m². Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng giá trị mật độ chiếu từ 225 lên đến 300 W/m², k_{app} chỉ tăng nhẹ từ 0,0443 lên đến 0,0453 phút⁻¹ (tăng 2,26%). Tại mật độ chiếu 400 W/m², k_{app} phản ứng phân hủy NFX có xu hướng giảm nhẹ xuống còn 0,0402 phút⁻¹.

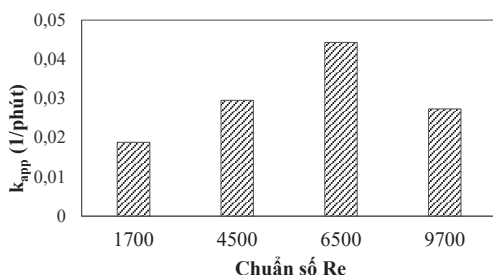


Hình 4. Ảnh hưởng của mật độ chiếu ban đầu (I_0) đến k_{app} phản ứng phân hủy NFX (nồng độ TiO_2 0,3 g/l, $Re=6500$).

Điều này là do khi mật độ chiếu xạ UV ở mức độ rất cao, hiện tượng tái tổ hợp các cặp electron - lỗ trống sẽ chiếm ưu thế [12]. Do đó, tốc độ sinh ra gốc tự do $OH^\bullet$ bị giảm xuống, hạn chế sự phân hủy NFX bởi quá trình AOPs sử dụng UV/ TiO_2 .

Bên cạnh đó, việc lựa chọn mật độ chiếu phù hợp cho phản ứng phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ cần cân nhắc đến năng lượng điện tiêu thụ. Tại mật độ chiếu cao, năng lượng điện tiêu thụ lớn và phần lớn bức xạ UV sẽ chuyển thành năng lượng nhiệt. Do đó, mật độ chiếu xạ $I_0=225$ W/m² sẽ được lựa chọn để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của chế độ thủy động: Hình 5 biểu diễn mối quan hệ giữa chế độ thủy động (tức chuẩn số Re) và k_{app} của quá trình phân hủy NFX. Giá trị k_{app} là 0,019 phút⁻¹ đã được ghi nhận tương ứng với chuẩn số Re là 1700 và tăng lên 0,0443 phút⁻¹ tại chuẩn số Re là 6500. Các nghiên cứu của S. Corbel và cs (2014) [10], J. Kumar và cs (2012) [13] cho thấy, sự gia tăng chuẩn số Re là ở mức hợp lý sẽ thúc đẩy tốc độ khuếch tán của chất hữu cơ lên bề mặt của các hạt xúc tác, do đó tốc độ phản ứng phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ được cải thiện. Sự gia tăng chuẩn số Re dẫn đến tăng tốc độ phân hủy các hợp chất hữu cơ cũng được giải thích là do khi hệ được vận hành trong điều kiện hỗn loạn ($Re>2300$), các phân tử chuyển động hỗn loạn theo các hướng khác nhau. Điều này tạo ra sự phân bố đều các gốc $OH^\bullet$ bên trong thiết bị phản ứng, do đó làm tăng tốc độ phản ứng.



Hình 5. Ảnh hưởng của chế độ thủy động đến phản ứng phân hủy NFX ($I_0=225$ W/m², nồng độ TiO_2 0,3 g/l).

Ảnh hưởng bất lợi của việc tăng chuẩn số Re đến k_{app} cũng được đề cập, việc tăng tốc độ dòng sẽ làm giảm thời gian lưu của hỗn hợp huyền phù TiO_2 và dung dịch chất phản ứng trong thiết bị phản ứng. Do thiết bị phản ứng dạng ống hình khuyên nên khi thời gian lưu không đủ dài, các hạt xúc tác TiO_2 không

nhận được bức xạ UV để tạo ra các gốc tự do $OH^\bullet$, vì vậy tốc độ phản ứng sẽ giảm; xu hướng giảm k_{app} của phản ứng phân hủy NFX từ 0,1445 xuống 0,0829 (phút⁻¹) khi chuẩn số Re tăng từ 6500 lên 9700 (hình 5).

3.3. Phân hủy NFX bởi quá trình UV/ H_2O_2 đơn lẻ

Trong quá trình phân hủy các hợp chất ô nhiễm hữu cơ bởi quá trình UV/ H_2O_2 , nồng độ H_2O_2 đóng vai trò quan trọng nhất, liên quan đến tốc độ phản ứng và chi phí vận hành. Ban đầu, tăng liều lượng H_2O_2 sẽ làm tăng tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, khi H_2O_2 dư sẽ tạo thành gốc $HO_2^\bullet$; gốc này có thể oxy hóa yếu hơn gốc $OH^\bullet$, do đó làm giảm tốc độ phản ứng [13].

Bảng 3. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến k_{app} của quá trình phân hủy NFX sử dụng UV/ H_2O_2 .

Nồng độ H_2O_2 (mol/l)	k_{app} (phút ⁻¹)
0,062	0,028
0,123	0,051
0,246	0,029
0,369	0,00059

$C_0=10$ mg/l, $I_0=225$ W/m², $Re=6500$.

Kết quả ở bảng 3 cho thấy, khi nồng độ của H_2O_2 tăng từ 0,062 đến 0,123 mol/l, k_{app} tăng tương ứng từ 0,028 đến 0,051 phút⁻¹ và giảm xuống còn 0,029 phút⁻¹ khi tiếp tục tăng nồng độ của H_2O_2 lên 0,246 mol/l. Tuy nhiên cần lưu ý rằng, H_2O_2 có giá thành cao và mức tiêu thụ tỷ lệ thuận với lượng nước thải cần xử lý. Trong khi đó, mặc dù quy trình UV/ TiO_2 có tốc độ phản ứng thấp hơn và đòi hỏi chi phí hóa chất ban đầu cao hơn, nhưng TiO_2 có thể được thu hồi và tái sử dụng nhiều lần. Do đó, quá trình chọn UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 hoặc sự kết hợp của UV/ TiO_2 và H_2O_2 cần được xem xét cụ thể trên cả khía cạnh kinh tế và kỹ thuật. Nghiên cứu này bước đầu xem xét ảnh hưởng đồng thời của UV/ TiO_2 và H_2O_2 để xử lý kháng sinh NFX.

3.4. Phân hủy NFX bởi quá trình UV/ TiO_2 / H_2O_2

Trong nghiên cứu này, một số kết hợp điển hình của UV/ TiO_2 và H_2O_2 để phân hủy NFX được trình bày ở bảng 4.

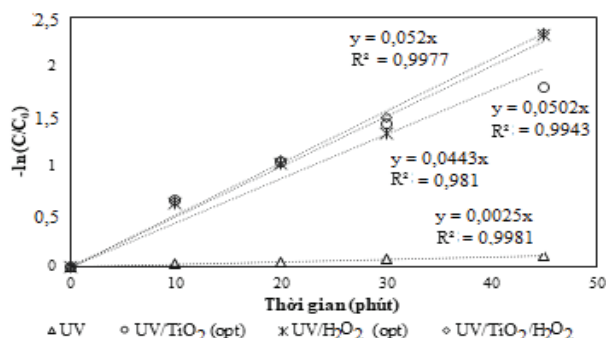
Bảng 4. Sự kết hợp UV/ TiO_2 / H_2O_2 để xử lý NFX.

Exp.	EC1	EC2	EC3	EC4	EC5
TiO_2 (g/l)	0,4	0,3	0,2	0,1	0,05
H_2O_2 (mol/l)	0,0123	0,0246	0,0490	0,0730	0,0984
k_{app} (phút ⁻¹)	0,0312	0,0492	0,0520	0,0395	0,034
R^2	0,9987	0,98	0,998	0,995	0,992

$Re=6500$, $I_0=225$ W/m², không điều chỉnh pH.

Đầu tiên có thể thấy rằng, sự kết hợp của UV/ TiO_2 / H_2O_2 để phân hủy NFX cho thấy hiệu quả so với quy trình UV (ở cùng cường độ UV) và UV/ TiO_2 đơn lẻ (với cùng nồng độ TiO_2). Trong trường hợp phân hủy NFX, với cùng nồng độ TiO_2 0,1 g/l, k_{app} của quá trình UV/ H_2O_2 là 0,029 phút⁻¹. Trong khi đó, với quá

trình UV/TiO₂/H₂O₂ (nồng độ của H₂O₂ là 0,0730 mol/l) thì k_{app} là 0,0395 phút⁻¹. Ngoài ra, ở cùng mật độ chiếu $I_0=225 \text{ W/m}^2$, k_{app} của phản ứng phân hủy NFX bằng tia UV là 0,0025 phút⁻¹, thấp hơn 20,8 lần so với quá trình UV/TiO₂/H₂O₂ (hình 6).



Hình 6. Động học quá trình phân hủy NFX bởi AOPs sử dụng UV, UV/TiO₂, UV/H₂O₂ và UV/TiO₂/H₂O₂.

Trong nghiên cứu này, quá trình kết hợp UV/TiO₂/H₂O₂ trong phản ứng phân hủy NFX thu được k_{app} tương đương với quá trình UV/H₂O₂ (trong điều kiện hoạt động tối ưu), nhưng lượng TiO₂ và H₂O₂ được sử dụng thấp hơn so với các quy trình riêng lẻ. Sự kết hợp của UV/TiO₂/H₂O₂ để xử lý NFX cho phép tiết kiệm 33,3% TiO₂ và 60% H₂O₂ so với UV/TiO₂ (tại điều kiện tối ưu) và UV/H₂O₂ (tại điều kiện nồng độ H₂O₂ tối ưu), sau 45 phút xử lý nồng độ NFX giảm xuống còn khoảng 1,3 mg/l, hiệu suất xử lý đạt 87%, k_{app} là 0,0520 phút⁻¹. Khi có mặt đồng thời TiO₂ và H₂O₂ thì phức chất TiOOH sẽ được tạo thành và điều này sẽ tăng cường sự hình thành các gốc OH[•], do đó tốc độ phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ độc hại được cải thiện so với các quá trình UV, UV/TiO₂ và UV/H₂O₂ [14, 15]. N.T.T. Trang và cs (2020) [7] đã báo cáo hiệu suất xử lý NFX đạt khoảng 85% sau 45 phút bởi quá trình UV/TiO₂-SBA 15 trong thiết bị khuấy. G. Shankaraiah và cs (2016) [6] báo cáo hiệu suất xử lý dư lượng NFX trong thiết bị khuấy lần lượt đạt 50% bởi quá trình chiếu xạ UV-C; 68-70% bởi quá trình UV/H₂O₂; 90% bởi quá trình UV/TiO₂ sau 210 phút xử lý. Quá trình kết hợp UV/TiO₂/H₂O₂ cho phép tiết kiệm cả H₂O₂ và TiO₂ so với các quy trình đơn lẻ mà vẫn đảm bảo tốc độ phản ứng tương đương với quy trình UV/H₂O₂, điều này rất có ý nghĩa về mặt kinh tế và kỹ thuật. Việc tiết kiệm H₂O₂ và TiO₂ trước hết cho phép tiết kiệm chi phí hóa chất, ngoài ra, việc giảm nồng độ TiO₂ cho phép nâng cao hiệu quả sử dụng tia UV và giảm thiểu tác động tiêu cực đến quá trình tách và thu xúc tác bằng màng vi lọc/siêu lọc (MF/UF). Kết quả thu được trong nghiên cứu này là cơ sở cho nghiên cứu tích hợp AOPs sử dụng UV/TiO₂/H₂O₂ và màng vi lọc để xử lý dư lượng các hợp chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải công nghiệp.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã đánh giá được ảnh hưởng của các thông số vận hành gồm nồng độ TiO₂, liều lượng H₂O₂, mật độ chiếu xạ UV và chế độ thủy lực đến k_{app} của phản ứng phân hủy NFX. Dưới chế độ vận hành: nồng độ TiO₂ là 0,2 g/l và H₂O₂ là 0,0492 mol/l; mật độ chiếu xạ UV là 225 W/m² và chuẩn số Re

là 6700, k_{app} phản ứng phân hủy NFX là 0,0520 phút⁻¹. Kết quả thu được trong nghiên cứu này là cơ sở cho nghiên cứu tích hợp AOPs sử dụng UV/TiO₂/H₂O₂ và vi lọc/siêu lọc để xử lý nước thải ở quy mô công nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí của Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài Nghị định thư giữa Việt Nam - CHLB Đức, mã số NDT.59.GER/19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.H. Fontela, M.T. Galceran, F. Ventura (2010), "Fast liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry for the analysis of pharmaceuticals and hormones in water resources" *Journal of Chromatography A*, **1217**(25), pp.4212-4222, DOI: 10.1016/j.chroma.2009.11.007.
- [2] R.C. Maclean, A.S. Millan (2019), "The evolution of antibiotic resistance clinically relevant evolution studies are needed to help fight the spread of antibiotic resistance", *Science*, **365**(6458), pp.1082-1083, DOI: 10.1126/science.aax3879
- [3] N. Mahamuni, Y. Adewuyi (2010), "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: A review with emphasis on cost estimation", *Ultrasonics Sonochemistry*, **17**(6), pp.990-1003, DOI: 10.1016/j.ulsonch.2009.09.005.
- [4] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, et al. (2006), "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *Journal of Hazardous Materials*, **136**(1), pp.85-94, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.017.
- [5] D.H. Anh, P.N. Ha, N.H. Tung, et al. (2008), "Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam", *Chemosphere*, **72**(6), pp.968-973, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.03.009.
- [6] G. Shankaraiah, S. Poodari, S. Vidyavathic (2016), "Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution using advanced oxidation processes (AOPs) - A comparative study", *Desalination and Water Treatment*, **57**, pp.27804-27815, DOI: 10.1080/19443994.2016.1176960.
- [7] N.T.T. Trang, T.Q. Vinh, H.V. Giang, et al. (2020), "Removal of Norfloxacin by TiO₂-SBA 15 photocatalyst", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **58**(3A), pp.13-19, DOI: 10.15625/2525-2518/58/3A/14229 (in Vietnamese).
- [8] O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, et al. (2013), "Comparison of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes in an annular photoreactor for removal of micropollutants: Influence of water parameters on metaldehyde removal, quantum yields and energy consumption", *Applied Catalysis B: Environmental*, **138-139**, pp.268-275, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.02.045.
- [9] P.D. Chinh, P.M. Cuong, L.P. Thanh, et al. (2021), "Optimization of operation parameters for methylene blue degradation by UV/TiO₂/H₂O₂ process in an annular reactor", *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, **10**(1), pp.40-47, DOI: 10.51316/jca.2021.007.
- [10] S. Corbel, N. Becheikh, T.R. Carnes, et al. (2014), "Mass transfer measurements and modeling in a microchannel photocatalytic reactor", *Chemical Engineering Research and Design*, **92**(4), pp.657-662, DOI: 10.1016/j.cherd.2013.10.011.
- [11] X. Chen, J. Wang (2020), "Degradation of norfloxacin in aqueous solution by ionizing irradiation: Kinetics, pathway and biological toxicity", *Chemical Engineering Journal*, **395**(1), DOI: 10.1016/j.cej.2020.125095.
- [12] J.M. Hermann (2005), "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912-2003) - Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)", *Topics in Catalysis*, **34**, pp.49-65, DOI: 10.1007/s11244-005-3788-2.
- [13] J. Kumar, A. Bansa (2012), "CFD modeling of hydrodynamics and mass transfer of Rhodamine B in annular reactor", *Heat Mass Transfer*, **48**, pp.2069-2077, DOI: 10.1007/s00231-012-1052-4.
- [14] Q. Zhang, C. Li, T. Li (2013), "Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process", *Chemical Engineering Journal*, **217**, pp.407-413, DOI: 10.1016/j.cej.2012.11.106.
- [15] T. Liu, X. Li, X. Yuan, et al. (2016), "Enhanced visible-light photocatalytic activity of a TiO₂ hydrosol assisted by H₂O₂: Surface complexation and kinetic modeling", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **414**, pp.122-129, DOI: 10.1016/j.molcata.2016.01.011.

Ứng dụng hệ thống phân tích hình ảnh Vision Pro® trong phân loại thành phần bạch cầu máu ngoại vi trên bệnh nhân lơ-xê-mi cấp

Nguyễn Tuấn Tùng^{1*}, Nguyễn Trung Hiếu²

¹Bệnh viện Bạch Mai, 78 Giải Phóng, phường Phương Mai, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai, 78 Giải Phóng, phường Phương Mai, quận Đống Đa, TP Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/4/2023; ngày chuyển phản biện 12/4/2023; ngày nhận phản biện 8/5/2023; ngày chấp nhận đăng 11/5/2023

Tóm tắt:

Mục tiêu nghiên cứu: Đánh giá khả năng phân loại thành phần bạch cầu của hệ thống phân tích hình ảnh Vision Pro® trên tiêu bản huyết đồ của nhóm bệnh nhân mắc lơ-xê-mi cấp tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai từ tháng 1/2023 đến tháng 3/2023. **Đối tượng và phương pháp nghiên cứu:** Mô tả cắt ngang, hồi cứu trên 43 tiêu bản huyết đồ của bệnh nhân lơ-xê-mi cấp có blast tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai. **Kết quả và kết luận:** Hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® nhận diện được 81,4% số tiêu bản có blast. Phần trăm tương đồng về tỷ lệ blast giữa người đọc và hệ thống này là 69,8%. Trong khi đó, sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu đoạn trung tính và lympho lần lượt là 76,7 và 58,1%. Thêm vào đó, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tỷ lệ blast, bạch cầu đoạn trung tính và lympho trong các phân tầng bệnh nhân theo thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu.

Từ khóa: bạch cầu, hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro®, lơ-xê-mi cấp.

Chỉ số phân loại: 2.6

1. Đặt vấn đề

Lơ-xê-mi cấp là một nhóm bệnh máu ác tính thường gặp. Đặc trưng của bệnh này là sự tăng sinh một loại tế bào non chưa biệt hóa hoặc biệt hóa rất ít (tế bào blast), nguồn gốc tại tủy xương [1-3]. Tế bào blast có thể vượt qua hàng rào máu - tủy xương và xuất hiện tại máu ngoại vi. Việc phát hiện sớm tế bào blast ở máu rất có ý nghĩa trong chẩn đoán và điều trị sớm cho bệnh nhân [4, 5]. Trước đây, sự có mặt của blast trong máu được xác định bởi kết quả xét nghiệm huyết đồ do nhân viên y tế đánh giá. Hiện nay, với sự phát triển của khoa học và công nghệ, đặc biệt trong lĩnh vực trí tuệ nhân tạo, nhận diện và phân tích hình ảnh, nhiều xét nghiệm có thể được nhận định bởi hệ thống máy tính.

Hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® là hệ thống mới và đã được sử dụng tại một số quốc gia để thực hiện xét nghiệm huyết tủy đồ. Đây là một hệ quang học bao gồm một kính hiển vi quét kết nối camera và máy tính có các phần mềm ứng dụng cho phân tích tự động các tiêu bản máu, tủy [6]. Khi đưa tiêu bản nhuộm Giemsa, máy sẽ tự động phân tích và cho kết quả về số lượng, tỷ lệ tế bào, một số nhận định về phân bố và đưa ra hình ảnh trực quan kèm theo. Máy cũng có thư viện riêng cho phép nhân viên y tế cập nhật hình ảnh nhằm tăng độ chính xác cho kết quả [6]. Hiện nay, Trung tâm huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai là một trong những nơi được trang bị hệ thống này. Đây là một hệ thống đầu tiên tại Việt Nam và chưa có nhiều nghiên cứu đánh giá về khả năng phân tích tế bào blast trong máu ở bệnh nhân lơ-xê-mi cấp. Vì vậy, chúng tôi

tiến hành nghiên cứu này nhằm mục tiêu đánh giá khả năng phân loại thành phần bạch cầu của hệ thống phân tích hình ảnh Vision Pro® trên tiêu bản huyết đồ ở bệnh nhân mắc lơ-xê-mi cấp tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai từ tháng 1/2023 đến tháng 3/2023.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

43 tiêu bản huyết đồ của bệnh nhân được chẩn đoán lơ-xê-mi cấp đáp ứng các tiêu chuẩn sau đây:

- Bệnh nhân được chẩn đoán lơ-xê-mi cấp có tế bào blast trong máu ngoại vi theo tiêu chuẩn của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) [5].

- Tiêu bản huyết đồ được kéo dàn đều, không quá mỏng, quá dày, cách đầu lam kính 1 cm, phần đuôi tạo hình “lưỡi mèo” [7, 8].

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Thiết kế nghiên cứu: Mô tả cắt ngang, hồi cứu.

- Thời gian nghiên cứu: Từ tháng 1/2023 đến tháng 3/2023 tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai.

- Phương pháp chọn mẫu và cỡ mẫu:

+ Phương pháp chọn mẫu: Lấy mẫu thuận tiện.

+ Tính cỡ mẫu: Cỡ mẫu được tính toán trên phần mềm HSS 1.0 với giá trị $z=1,96$ với sai số chấp nhận là 5%. Giá

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

Application of cell imaging analyser Vision Pro® system on white blood cells differentials in acute leukemia patients

Tuan Tung Nguyen^{1*}, Trung Hieu Nguyen²

¹Bach Mai Hospital,

78 Giai Phong Street, Phuong Mai Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²Hematology and Blood Transfusion Center, Bach Mai Hospital,

78 Giai Phong Street, Phuong Mai Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 10 April 2023; revised 8 May 2023; accepted 11 May 2023

Abstract:

Objective: This study aimed to investigate the ability of the Vision Pro® system on white blood cell differentials in acute leukemia patients at the Hematology and Blood Transfusion Center - Bach Mai Hospital from January 2023 to March 2023. **Subjects and methods:** Cross-sectional and retrospective research on 43 blood samples with blasts in acute leukemia patients at the Hematology and Blood Transfusion Center - Bach Mai Hospital. **Results and conclusion:** The blast detection ability of the Vision Pro® system was 81.4%. The percentage of similarity in the blasts ratio between the reader and the Vision Pro® system was 69.8%. Meanwhile, the similarity in segmented neutrophils and lymphocyte ratios were 76.7 and 58.1%, respectively. In addition, no statistically significant differences were observed in the similarity of the blasts ratio, the segmented neutrophil and lymphocyte ratios among patient subgroups according to types of disease, treatment history and white blood cell count.

Keywords: acute leukemia, cell imaging analyser Vision Pro® system, white blood cell.

trị độ lệch chuẩn của sự khác biệt về tỷ lệ giữa 2 nhóm là 16 (tham khảo thông số đã công bố của nhà sản xuất).

$$n = \frac{Z_{1-\frac{\alpha}{2}}^2 \sigma_d^2}{d^2} = 40$$

trong đó n là cỡ mẫu tối thiểu trong nghiên cứu; Z_1 là giá trị từ phân bố chuẩn và được tính dựa trên mức ý nghĩa thống kê, trong nghiên cứu sử dụng $Z_1=1,96$; σ_d là độ lệch chuẩn của sự khác biệt về số trung bình giữa 2 nhóm; d là mức sai số chấp nhận trong nghiên cứu là 5%; α là mức ý nghĩa thống kê.

- Các chỉ tiêu nghiên cứu:

+ Đặc điểm chung của nhóm nghiên cứu: tuổi, giới tính, thể bệnh, tiền sử điều trị, số lượng bạch cầu trong máu.

+ Chỉ tiêu về sự tương đồng giữa kết quả tỷ lệ blast, bạch cầu đoạn trung tính, bạch cầu lympho trên tiêu bản huyết đồ của bệnh nhân giữa người đọc (bác sỹ, có chứng chỉ hành nghề, bằng sau đại học và có ít nhất 5 năm kinh nghiệm) và hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro®.

+ Khả năng nhận diện blast trên tiêu bản của hệ thống.

2.3. Các bước nghiên cứu

- Tiêu bản huyết đồ được kéo dần đều, không quá mỏng, quá dày, cách đầu lam kính 1 cm, phần đuôi tạo hình “lưỡi mèo” [7, 8].

- Nhân viên y tế đọc kết quả huyết đồ: do 3 bác sỹ đọc, có chứng chỉ hành nghề, bằng sau đại học và ít nhất 5 năm kinh nghiệm. Kết quả xét nghiệm là trị số trung bình của 3 nhân viên y tế.

- Tiêu bản được đọc theo đường zích zắc, phân loại ít nhất 200 tế bào bạch cầu, sau đó tính phần trăm tỷ lệ các loại bạch cầu.

- Tiêu bản huyết đồ được đưa vào vận hành bởi hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® có cập nhật thêm dữ liệu. Cấu trúc thành phần hệ thống Vision Pro® 8 tiêu bản bao gồm kính hiển vi quang học (Olympus BX43), camera gắn kính hiển vi, bộ chuyển lam kính tự động gắn kính hiển vi, đầu đọc mã vạch, máy tính có cài đặt phần mềm Vision Pro® và màn hình.

- So sánh kết quả giữa người đọc và hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro®. Sự tương đồng giữa các tỷ lệ thành phần bạch cầu được đánh giá bởi một chuyên gia độc lập.

2.4. Xử lý số liệu

Xử lý số liệu bằng phần mềm SPSS 22; các biến số định lượng được trình bày theo giá trị trung bình và độ lệch chuẩn (SD). Các biến số định tính được trình bày dưới dạng tỷ lệ phần trăm với một chữ số thập phân. Sử dụng Fisher exact test để kiểm tra sự khác nhau giữa các tỷ lệ. Sự khác biệt có ý nghĩa thống kê khi $p < 0,05$.

2.5. Đạo đức nghiên cứu

Các thông tin cá nhân của bệnh nhân được đảm bảo bí mật. Kết quả nghiên cứu nhằm mục đích phục vụ công tác điều trị, chăm sóc sức khỏe nhân dân.

3. Kết quả

3.1. Đặc điểm nhóm người bệnh nghiên cứu

Nghiên cứu được tiến hành trên 43 bệnh nhân có độ tuổi trung bình 51 ± 21 , bệnh nhân nhỏ tuổi nhất là 16 và cao nhất là 89 tuổi (bảng 1).

Bảng 1. Một số đặc điểm chung của bệnh nhân nghiên cứu (n=43).

Đặc điểm	Số bệnh nhân (n)	Tỷ lệ phần trăm (%)
Giới tính		
Nam	20	46,5
Nữ	23	53,5
Thể bệnh		
Lơ-xê-mi cấp dòng tủy	33	76,8
Lơ-xê-mi cấp dòng lympho	5	11,6
Lơ-xê-mi cấp chưa rõ thể	5	11,6
Tiền sử điều trị		
Đã điều trị	15	34,9
Chưa điều trị	28	65,1
Số lượng bạch cầu trong máu		
Bạch cầu tăng (>10 g/l)	19	44,2
Bạch cầu bình thường (từ 4 đến 10 g/l)	13	30,2
Bạch cầu giảm (< 4 g/l)	11	25,6

Nhận xét: Tỷ lệ lơ-xê-mi cấp dòng tủy chiếm đa số với 76,8%, tỷ lệ bệnh nhân chưa điều trị chiếm 65,1%. Tỷ lệ bệnh nhân có bạch cầu tăng (>10 g/l) là 44,2%; bệnh nhân có số lượng bạch cầu bình thường (từ 4 đến 10 g/l) là 30,2%; bệnh nhân có số lượng bạch cầu giảm (<4 g/l) chiếm 25,6%.

3.2. Đánh giá khả năng nhận diện tế bào blast của hệ thống Vision Pro®

Kết quả bảng 2 cho thấy, khả năng nhận diện được blast của hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® là 81,4%.

Bảng 2. Khả năng nhận diện tế bào blast của hệ thống Vision Pro®.

Khả năng nhận diện blast	Số mẫu (n)	Tỷ lệ phần trăm (%)
Nhận diện blast	35	81,4
Không nhận diện blast	8	18,6
Tổng số	43	100,0

3.3. Đánh giá sự tương đồng về kết quả huyết đồ giữa người đọc và hệ thống Vision Pro®

Sự tương đồng về kết quả huyết đồ giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® được đánh giá thông qua sự tương đồng về tỷ lệ blast, tỷ lệ bạch cầu đoạn trung tính và bạch cầu lympho trên mẫu huyết đồ của bệnh nhân lơ-xê-mi cấp. Kết quả bảng 3 cho thấy, phần trăm tương đồng về tỷ lệ blast, bạch cầu đoạn trung tính và bạch cầu lympho giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® lần lượt là 69,8, 76,7 và 58,1%.

Bảng 3. Sự tương đồng về phân loại bạch cầu giữa người đọc và hệ thống Vision Pro®.

Thành phần bạch cầu	Số mẫu có sự tương đồng/tổng số mẫu	Tỷ lệ phần trăm (%)
Tỷ lệ blast	30/43	69,8
Tỷ lệ bạch cầu đoạn trung tính	33/43	76,7
Tỷ lệ bạch cầu lympho	25/43	58,1

Kết quả bảng 4 cho thấy, sự tương đồng về tỷ lệ blast giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® trên bệnh nhân lơ-xê-mi dòng tủy, dòng lympho và chưa rõ thể lần lượt là 75,8, 60,0 và 40,0%. Trên bệnh nhân đã điều trị và chưa điều trị là 73,3 và 67,9%. Trên bệnh nhân có số lượng bạch cầu tăng, bình thường và giảm là 78,9, 61,5 và 63,6%.

Bảng 4. Sự tương đồng về tỷ lệ blast theo phân tầng về thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu.

Phân tầng	Số mẫu có sự tương đồng/tổng số mẫu	Tỷ lệ phần trăm (%)	p
Phân tầng theo thể bệnh	Tủy	25/33	75,8
	Lympho	3/5	60,0
	Chưa rõ thể	2/5	40,0
Phân tầng theo tiền sử điều trị	Đã điều trị	11/15	73,3
	Chưa điều trị	19/28	67,9
Phân tầng theo số lượng bạch cầu	Bạch cầu tăng	15/19	78,9
	Bạch cầu bình thường	8/13	61,5
	Bạch cầu giảm	7/11	63,6

Kết quả bảng 5 cho thấy, sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu trung tính giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® trên bệnh nhân lơ-xê-mi dòng tủy, lympho và chưa rõ thể lần lượt là 78,8, 60,0 và 80,0%. Trên bệnh nhân chưa điều trị là 71,4%. Trên bệnh nhân có số lượng bạch cầu tăng, bình thường, giảm lần lượt là 78,9, 84,6 và 63,6%.

Bảng 5. Sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu đoạn trung tính theo phân tầng về thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu.

Phân tầng	Số lượng mẫu có sự tương đồng/tổng số mẫu	Tỷ lệ phần trăm (%)	p
Phân tầng theo thể bệnh	Tủy	26/33	78,8
	Lympho	3/5	60,0
	Chưa rõ thể	4/5	80,0
Phân tầng theo tiền sử điều trị	Đã điều trị	13/15	86,7
	Chưa điều trị	20/28	71,4
Phân tầng theo số lượng bạch cầu	Bạch cầu tăng	15/19	78,9
	Bạch cầu bình thường	11/13	84,6
	Bạch cầu giảm	7/11	63,6

Kết quả bảng 6 cho thấy, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu lympho trên mẫu huyết đồ của bệnh nhân giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® khi theo phân tầng về thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu trong máu ngoại vi (p>0,05).

Bảng 6. Sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu lympho theo phân tầng về thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu.

Phân tầng	Số lượng mẫu có sự tương đồng/tổng số mẫu	Tỷ lệ phần trăm (%)	P
Phân tầng theo thể bệnh	Tùy	21/33	63,6
	Lympho	3/5	60,0
	Chưa rõ thể	1/5	20,0
Phân tầng theo tiền sử điều trị	Đã điều trị	7/15	46,7
	Chưa điều trị	18/28	64,3
Phân tầng theo số lượng bạch cầu	Bạch cầu tăng	10/19	52,6
	Bạch cầu bình thường	7/13	53,8
	Bạch cầu giảm	8/11	72,7

4. Bàn luận

Hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® là kỹ thuật mới được áp dụng tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai. Với ưu điểm ứng dụng nhiều công nghệ mới, kho dữ liệu phong phú, có thể nâng cấp và khả năng phân tích số lượng tế bào có nhân nhiều hơn, phần mềm có thể hỗ trợ nhân viên y tế trong quá trình trả kết quả huyết đồ. Tuy nhiên, đây là một hệ thống mới tại Việt Nam và trên thế giới. Đến nay tại Việt Nam chưa có nghiên cứu đánh giá về khả năng phân tích tế bào blast trong máu của bệnh nhân lơ-xê-mi cấp. Vì vậy, nghiên cứu được tiến hành với mục tiêu nhằm đánh giá khả năng phân tích của hệ thống này trên tiêu bản huyết đồ của nhóm bệnh nhân mắc lơ-xê-mi cấp được thu thập từ tháng 1/2023 đến tháng 3/2023 tại Trung tâm Huyết học và Truyền máu, Bệnh viện Bạch Mai.

Đối tượng nghiên cứu bao gồm các bệnh nhân đã được chẩn đoán lơ-xê-mi cấp theo tiêu chuẩn chẩn đoán của WHO [5]. Theo đó, các tiêu bản huyết đồ đều có xuất hiện tế bào blast. Mỗi tiêu bản đều được tiến hành phân loại ít nhất 200 tế bào trên hầu hết các mẫu ngay cả những mẫu giảm bạch cầu. Về đặc điểm chung, tỷ lệ nam và nữ tương đương nhau trong nhóm nghiên cứu, tỷ lệ lơ-xê-mi cấp dòng tùy gặp cao hơn lơ-xê-mi cấp dòng lympho và chưa rõ thể. Điều này phù hợp với thực tiễn lâm sàng.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, để đánh giá khả năng phân loại bạch cầu, phần trăm tương đồng về tỷ lệ blast giữa giữa người đọc và hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® là 69,8%. Trong khi đó, sự tương đồng về tỷ lệ bạch cầu đoạn trung tính và lympho lần lượt là 76,7 và 58,1%. Kết quả này cho thấy tỷ lệ nhận diện các loại bạch cầu trong máu ngoại vi của bệnh nhân lơ-xê-mi cấp là tương đương nhau. Ngoài ra, trong chẩn đoán lơ-xê-mi cấp, việc phát hiện tế bào blast trong huyết đồ đóng vai trò quan trọng [1, 5, 9]. Vì vậy, nghiên cứu đã tiến hành đánh giá thêm khả năng phát hiện blast của hệ thống Vision Pro®. Kết quả nghiên cứu cho thấy tỷ lệ nhận diện được blast của hệ thống là 81,4%. Chúng tôi ghi nhận một trường hợp kết quả người đọc có tỷ lệ blast là 60% trong khi hệ thống không nhận diện được blast. Trường

hợp này gặp ở trên đối tượng bệnh nhân bị lơ-xê-mi cấp dòng lympho và đã được điều trị. Việc hệ thống không nhận diện được blast có thể do các tế bào này có kích thước nhỏ, bào tương hẹp và biến đổi hình thái qua quá trình điều trị. Tuy nhiên, vì trong tiêu chuẩn lựa chọn của nghiên cứu các mẫu đều có blast, vì vậy để đánh giá toàn diện hơn khả năng phát hiện tế bào blast của hệ thống cần tiến hành nghiên cứu thêm trên số lượng mẫu lớn hơn, bao gồm cả những mẫu không có blast theo kết quả của người đọc.

Mới đây, S. Yoon và cs (2021) [10] là nhóm nghiên cứu đầu tiên đánh giá khả năng phân loại thành phần bạch cầu giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® trên nhóm bệnh nhân chung. Nghiên cứu được thực hiện trên các mẫu huyết đồ bình thường và bất thường cho thấy hệ thống Vision Pro® phân tích mẫu bình thường có độ chính xác trên 80% khi so sánh với người đọc. Với các mẫu huyết đồ có blast, sự tương đồng giữa người đọc và hệ thống vào khoảng 76%. Tỷ lệ này cũng tương đồng với tỷ lệ trong nghiên cứu của chúng tôi. Trong nghiên cứu của S. Yoon và cs (2021) [10], các tiêu bản huyết đồ được nhuộm bằng phương pháp Wright. Trong khi đó, các mẫu trong nghiên cứu của chúng tôi được nhuộm bằng phương pháp Giemsa. Các cách nhuộm khác nhau cũng có thể ảnh hưởng đến khả năng nhận diện tế bào của hệ thống. Ngoài ra, nhóm tác giả này nhận thấy rằng, với mẫu huyết đồ bất thường các tế bào kích thích và blast có thể bị hệ thống bỏ qua hoặc xác định sai. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung đánh giá khả năng phân tích của hệ thống Vision Pro® trên mẫu huyết đồ có blast. Nghiên cứu không khảo sát lại độ nhạy và độ đặc hiệu do nhà sản xuất công bố. Hai nghiên cứu đều thống nhất rằng, tỷ lệ tương đồng giữa người đọc và hệ thống Vision Pro® có thể được cải thiện bằng quá trình chạy mẫu và cập nhật thư viện các hình ảnh tế bào blast thực tế.

Trong nhóm bệnh nhân lơ-xê-mi cấp thu thập được, khả năng phân tích hình ảnh tế bào của hệ thống máy có thể bị ảnh hưởng bởi thể bệnh, số lượng bạch cầu và sự biến đổi hình thái tế bào sau điều trị [3, 4, 11]. Vì vậy, nghiên cứu đã tiến hành phân tầng bệnh nhân theo thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu. Trong đó, thể bệnh được phân loại thành 3 nhóm gồm lơ-xê-mi cấp dòng tùy, dòng lympho và chưa rõ thể theo phân loại FAB 1984. Tiền sử điều trị được chia thành trước và sau điều trị. Số lượng bạch cầu được chia thành 3 nhóm gồm bạch cầu tăng (>10 g/l), bạch cầu bình thường (4-10 g/l) và bạch cầu giảm (<4 g/l). Kết quả nghiên cứu cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về tỷ lệ blast, bạch cầu đoạn trung tính và bạch cầu lympho trong các phân tầng bệnh nhân theo thể bệnh, tiền sử điều trị và số lượng bạch cầu. Điều này cho thấy với các tế bào điển hình thì hệ thống nhận diện tương đối ổn định. Tuy vậy, chúng tôi vẫn ghi nhận một số trường hợp hệ thống Vision Pro® xếp tế bào blast nhầm sang các nhóm bạch cầu đoạn ưa base, bạch cầu mono hay lympho kích thích, đặc biệt ở một số bệnh nhân lơ-xê-mi cấp chưa rõ thể và có số

lượng bạch cầu giảm. Nhược điểm này được cải thiện bằng việc cập nhật dữ liệu liên tục trên hệ thống. Ngoài ra, kết quả của hệ thống Vision Pro® có thể bị ảnh hưởng bởi một số yếu tố như độ dày mỏng của lam kéo hoặc đặc tính của lô thuốc nhuộm; thời gian phân tích cho một mẫu huyết đồ có thể lên tới 20 phút cũng có thể ảnh hưởng đến thời gian trả kết quả. Tốc độ phân tích tiêu bản của máy sẽ chậm hơn ở các mẫu có giảm bạch cầu. Với bệnh viện có số lượng mẫu lớn, có bệnh lý huyết học như ung thư máu và rối loạn sinh tủy sẽ cho các hiệu suất vận hành khác nhau.

Tóm lại, sự tương đồng kết quả phân loại thành phần bạch cầu trên tiêu bản huyết đồ của nhóm bệnh nhân mắc lơ-xê-mi cấp giữa người đọc và hệ thống phân tích hình ảnh Vision Pro® là khoảng 70% nên hệ thống này chưa thể thay thế hoàn toàn người đọc. Theo khuyến cáo của Hội đồng quốc tế về tiêu chuẩn hoá huyết học (ICSH - International Council for Standardization in Haematology), việc phân loại lại tế bào và đánh giá hình thái, đặc biệt đối với các mẫu huyết đồ bất thường cần thiết được đánh giá bởi các chuyên gia huyết học có kinh nghiệm [12]. Tuy nhiên với công nghệ cao, hệ thống phân tích hình ảnh tế bào Vision Pro® có nhiều ưu điểm được kể đến bao gồm việc hỗ trợ trong sàng lọc ban đầu; khả năng phân tích hình ảnh ổn định; phân tích trên số lượng tế bào lớn có thể tới hàng nghìn tế bào; đồng thời các dữ liệu được ghi lại dưới dạng hình ảnh với độ phân giải cao có thể ứng dụng trong hội chuẩn liên khoa, liên viện khi cần thiết. Vì vậy, với những ưu điểm trên, Vision Pro® là một hệ thống tiềm năng để phối hợp với nhân viên y tế trong quá trình trả kết quả huyết đồ.

5. Kết luận

Nghiên cứu khả năng phân loại bạch cầu của hệ thống Vision Pro® trên 43 tiêu bản huyết đồ ở bệnh nhân lơ-xê-mi cấp, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

- Tỷ lệ nhận diện được tế bào blast là 81,4%.
- Tỷ lệ tương đồng về tỷ lệ blast giữa người đọc và hệ thống là 69,8%.
- Tỷ lệ tương đồng về tỷ lệ bạch cầu trung tính và lympho lần lượt là 76,7 và 58,1%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.H. Thanh (2019), “Acute leukemia”, *Postgraduate lecture: Blood transfusion hematology*, Medical Publishing House, pp.252-276 (in Vietnamese).
- [2] Ministry of Health (2012), *Decision No. 4401/QĐ-BYT dated 9 November 2012 on Promulgating Technical Procedures for Medical Examination and Treatment in Hematology, Blood Transfusion, Immunology, And Genetics* (in Vietnamese).
- [3] A.V. Hoffbrand, P. Vyas, E. Campo, et al. (2019), *Color Atlas Of Clinical Hematology: Molecular and Cellular Basis of Disease*, Wiley Blackwell, pp.198-256.
- [4] B.B. Weksler, G.P. Schechter, S. Ely (2018), *Wintrobe's Atlas of Clinical Hematology*, Wolters Kluwer, pp.334-434.
- [5] S.H. Swerdlow, E. Campo, N.L. Harris, et al. (2017), *WHO Classification of Tumours of Haematopoietic and Lymphoid Tissues*, International Agency for Research on Cancer, pp.129-170.
- [6] West Medica Produktions-und Handels-GmbH (2020), *Vision Pro® User Manual*, pp.5-17.
- [7] D.T. Phan (2013), *Hematology and Blood Transfusion Testing Techniques for Clinical Applications*, Medical Publishing House, pp.11-14 (in Vietnamese).
- [8] Ministry of Health (2017), *Decision No. 3336/QĐ-BYT dated 20 July 2017 on Promulgating Documents Guiding Technical Procedures of Hematology, Blood Transfusion, Immunology, Genetics, and Molecular Biology*.
- [9] A.V. Hoffbrand, P.A.H. Moss (2015), *Hoffbrand's Essential Haematology*, Wiley Blackwell, pp.145-155.
- [10] S. Yoon, M. Hur, M. Park, et al. (2021), “Performance of digital morphology analyzer Vision Pro on white blood cell differentials”, *Clin. Chem. Lab. Med.*, **59(6)**, pp.1099-1106, DOI: 10.1515/cclm-2020-1701.
- [11] S.T. Martin, E.S. Wang, J.K. Altman, et al. (2019), “Acute myeloid leukemia, version 3.2019, NCCN clinical practice guidelines in oncology”, *J. National Comprehensive Cancer Network*, **17(6)**, pp.721-749, DOI: 10.6004/jnccn.2019.0028.
- [12] A. Kratz, S.H. Lee, G. Zini, et al. (2019), “Digital morphology analyzers in hematology: ICSH review and recommendations”, *Int. J. Lab. Hematol.*, **41(4)**, pp.437-447, DOI: 10.1111/ijlh.13042.

Nghiên cứu docking phân tử đa mục tiêu tương tác với các thụ thể ER α , PR, EGFR và CK2 của một số hợp chất *N*-hydroxycinnamamide

Nguyễn Cường Quốc¹, Lê Đăng Quang², Nguyễn Duy Tuấn³, Nguyễn Trọng Tuấn¹,
Bùi Thị Bửu Huệ¹, Trần Thanh Mến¹, Trần Quang Đệ^{1*}

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, khu 2, đường 3/2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

²Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Y, Trường Đại học Nam Cần Thơ, 168 Nguyễn Văn Cừ, phường An Bình, quận Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/12/2021; ngày chuyển phân biên 24/12/2021; ngày nhận phân biên 20/1/2022; ngày chấp nhận đăng 25/1/2022

Tóm tắt:

Hóa trị liệu ung thư vú được thực hiện bằng cách nhắm mục tiêu vào các thụ thể như ER α (estrogen alpha), PR (progesterone), EGFR (yếu tố tăng trưởng biểu bì) và CK2 (protein kinase). Trong nghiên cứu này, các cấu trúc của ER α , PR, EGFR và CK2 được lấy từ ngân hàng dữ liệu protein và được docking với các hợp chất tương tự belinostat bằng cách sử dụng phần mềm GOLD 5.3. Kết hợp cả hai tiêu chí phân tích điểm số gắn kết và khả năng liên kết, một số chất tương tự belinostat được cho là ứng cử viên tiềm năng để ức chế ung thư vú. Các hợp chất tiềm năng liên kết chặt chẽ với tư thế ràng buộc tương ứng trong từng thụ thể hormone, chủ yếu bằng các liên kết hydro giữa các hợp chất được nghiên cứu và các amino acid trong vị trí hoạt động. Ba hợp chất (C3, C5 và C8) cho kết quả tốt nhất. Trong số đó, hợp chất C5 là ứng cử viên tốt nhất cho nhắm mục tiêu vào thụ thể CK2. Nghiên cứu này gợi ý rằng, các hợp chất *N*-hydroxycinnamamide có thể được nghiên cứu và đánh giá thêm cho điều trị ung thư vú.

Từ khóa: belinostat, docking, GOLD 5.3, *N*-hydroxycinnamamide, ung thư vú.

Chỉ số phân loại: 2.6

1. Đặt vấn đề

Ung thư vú là nguyên nhân hàng đầu gây tử vong trong các loại ung thư ở phụ nữ. Ung thư vú ảnh hưởng đến chức năng của các tế bào biểu mô tuyến vú khỏe mạnh, xâm lấn, di căn và thường lây lan vào các cơ quan khác. Sự sản sinh quá mức của estrogen là một trong những nguyên nhân hàng đầu cho sự phát triển của ung thư vú. Trong tế bào tuyến vú có các thụ thể hormone estrogen (ER) và PR có chức năng như “công tắc”, kích hoạt hoặc vô hiệu hóa một số chức năng cụ thể trong tế bào tuyến vú, tạo ra các yếu tố có nguy cơ tiềm ẩn cho sự phát triển của ung thư vú [1]. Hiện nay, hóa trị liệu ung thư vú bằng cách nhắm mục tiêu vào các thụ thể như ER α , PR, thụ thể yếu tố tăng trưởng biểu bì EGFR... đã cho thấy hiệu quả trong việc điều trị các loại ung thư vú. Năm 2015, thụ thể ER- α 36 được nhóm nghiên cứu của Z.Y. Wang và cs (2015) [2] báo cáo là một nhân tố mới trong liệu pháp điều trị ung thư vú ở người. Sự biểu hiện quá mức của PR thường được quan sát thấy trong ung thư vú và điều này cũng liên quan trực tiếp đến sự biểu hiện quá mức của ER do PR là sản phẩm cuối từ sự kích thích estrogen trong các mô mục tiêu. EGFR đã được báo cáo là đóng một vai trò quan trọng trong ung thư vú âm tính cấp độ ba (TNBC) [3]. Một số dòng tế bào TNBC (MDA-MB-231 và MDA-MB-468) đã được phát hiện có mức tăng EGFR cao [4]. CK2 đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển tế bào, biệt hóa tế bào, quá trình apoptosis và biến đổi gây ung thư [5]. Chức năng chống apoptotic của CK2 cho phép tế bào ung thư thoát khỏi tế bào chết và tiếp tục tăng sinh, vì vậy khi được bổ sung với các liệu pháp chống ung thư mạnh khác, chất ức chế CK2 có thể làm tăng hiệu quả của liệu pháp khác bằng cách cho phép quá trình chết rụng do thuốc xảy ra với tốc độ bình thường không bị hạn chế [6]. Hiện nay, các loại thuốc điều trị trên thị trường đã được

phê duyệt sử dụng cho bệnh ung thư vú nhắm mục tiêu vào các đích phân tử trên rất đa dạng như là Tamoxifen, Trastuzumab, Paclitaxel, Capecitabine, Docetaxel..., tuy nhiên lại có nhiều tác dụng phụ khác nhau [7]. Gần đây, lựa chọn hiệp đồng với các hợp chất có yếu tố ức chế enzyme histone deacetylase (HDAC) đã được chứng minh là có tác dụng chống ung thư vú mạnh mẽ [8, 9]. Hoạt chất belinostat đã nhận được sự quan tâm và đạt kết quả khả quan trong việc điều trị ung thư vú khi hiệp đồng với một số loại thuốc khác trên thị trường. P. Lu và cs (2019) [10] đã công bố belinostat ngăn chặn sự tăng sinh tế bào bằng cách bất hoạt con đường Wnt/ β -catenin và thúc đẩy quá trình chết rụng thông qua việc điều chỉnh con đường PKC trong ung thư vú. Năm 2020, belinostat được phối hợp với 17-AAG để thể hiện tác động tiêu cực đến sự tăng sinh và xâm lấn của các tế bào ung thư vú MDA-MB-231, kết quả cho thấy, sự di chuyển của các tế bào này đã bị ngăn chặn đáng kể khi kết hợp ở các nhóm được điều trị so với việc sử dụng đơn lẻ [11]. Vì vậy, vai trò quan trọng của các chất ức chế HDAC dần trở thành như là tác nhân chống ung thư vú mới. Nghiên cứu này đã lựa chọn 8 hợp chất là dẫn xuất của *N*-hydroxycinnamamide có cấu trúc tương tự hoạt chất belinostat để tiến hành thực hiện gắn kết vào 4 đích phân tử enzyme. Phần mềm GOLD 5.3 đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Đây là một trong các phần mềm cho thấy khả năng dự đoán các tư thế ràng buộc chính xác gần 60% trong các nghiên cứu *in silico* hiện nay và hiệu quả hơn các phần mềm docking thông dụng phổ biến khác như Autodock4, MOE, Vina, FlexX [12, 13]. Mục tiêu của nghiên cứu thực hiện các khảo sát về tác động chống ung thư vú tiềm năng của các hợp chất ức chế enzyme HDAC và định hướng cho các nghiên cứu khác về tổng hợp các hợp chất có yếu tố ức chế HDAC, với tiêu chí tìm ra các hợp chất phân tử nhỏ, đích tác động đa mục tiêu và mang lại hoạt tính đa dạng.

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

Multitargeted molecular docking study of some *N*-hydroxycinnamamide compounds on ER α , PR, EGFR, and CK2 receptors

Cuong Quoc Nguyen¹, Dang Quang Le²,
Duy Tuan Nguyen³, Trong Tuan Nguyen¹,
Thi Buu Hue Bui¹, Thanh Men Tran¹, Quang De Tran^{1*}

¹College of Natural Sciences, Can Tho University, campus,

3/2 Street, Xuan Khanh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

²Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,

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

³Faculty of Medicine, Nam Can Tho University,

168 Nguyen Van Cu Street, An Binh Ward, Ninh Kieu District, Can Tho City, Vietnam

Received 21 December 2021; revised 20 January 2022; accepted 25 January 2022

Abstract:

Breast cancer chemotherapy is marked by targeting the function of receptors such as ER α (estrogen receptor alpha), PR (progesterone receptor), EGFR (epidermal growth factor receptor), and CK2 (protein kinase receptor). In this study, the structures of ER α , PR, EGFR and CK2 were obtained from the protein data bank and docked with belinostat analogues using GOLD Suite 5.3 software. Combining both docking score and binding mode analysis criteria, some belinostat analogues exhibited as potential candidates to inhibit the function of breast cancer. The potential compounds are well-bound in their respective binding pose of the hormone receptors. This is mainly based on hydrogen bond interactions between the studied compounds and in-pose amino acids. Three compounds (C3, C5 and C8) gave the best results. Among them, compound C5 stood out as the best candidate for target CK2. This study suggested that *N*-hydroxycinnamamide can be further investigated and evaluated for breast cancer treatment.

Keywords: belinostat, breast cancer, docking, GOLD 5.3, *N*-hydroxycinnamamide.

Classification number: 2.6

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Xây dựng cấu trúc và chuẩn bị thông số đầu vào của ligand và enzyme

Các ligand được vẽ bằng GaussView và tối ưu hóa năng lượng trong Gaussian bằng hàm DFT (B3LYP/6-31g (d, p)) [14]. Cấu trúc 3D của các enzyme ER α , PR, EGFR và CK2 được tải về từ ngân hàng cơ sở dữ liệu protein RCSB (<https://www.rcsb.org/>) với các ID lần lượt là 3ERT [15], 1SQN [16], 2J6M [17] và 3OWJ [18]. Tất cả các phân tử nhỏ, nước và các phối tử đồng kết tinh có trong các enzyme được xóa bằng Discovery Studio Visualizer, riêng các phân tử nước nằm trong trung tâm hoạt động của các enzyme được xem xét, phân tích và giữ lại. Sau đó, các enzyme được tối thiểu hóa năng lượng bằng Swiss PdbViewer [19].

2.2. Docking phân tử

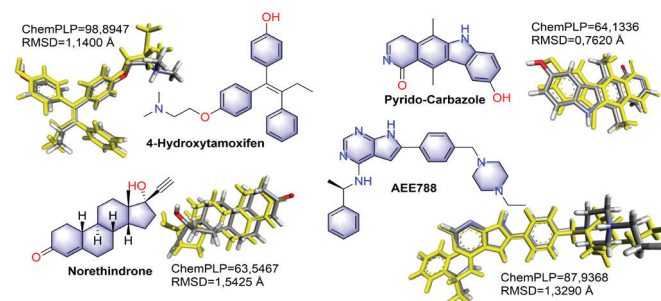
Quá trình docking được thực hiện bằng phần mềm GOLD 5.3 [20, 21]. Việc docking phân tử được sử dụng để xác định hướng của các chất ức chế khi liên kết với protein, nhằm dự đoán mối liên kết và hoạt động của các hợp chất khi liên kết với protein. Vùng không gian docking được chọn nằm trong khoảng 10 Å tính từ tâm của chất ức chế đồng kết tinh tại trung tâm hoạt động. Sử dụng thuật toán di truyền (GA) để gắn các phối tử linh hoạt vào các vị trí liên kết với protein được cài đặt với 100 lần chạy độc lập. Giá trị giới hạn của khoảng cách được cài đặt là 2,5 Å cho liên kết hydro và 4,0 Å cho tương tác Van Der Waals. Hàm tính điểm và xếp hạng sử dụng là ChemPLP. Các tham số còn lại được giữ nguyên giống với các tham số mặc định. Sau khi docking kết thúc, cấu hình liên kết của từng phối tử được xếp hạng theo điểm ChemPLP. Cấu trúc xếp hạng cao nhất của mỗi phối tử được chọn và phân tích bằng Discovery Studio và PlayMolecule với công cụ KDEEP [22] để tìm hiểu phương thức liên kết protein - chất ức chế. Các giá trị hằng số phân ly (pK) và hằng số ức chế được tính bằng công thức sau:

$$pK = -\log_{10} K$$

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đánh giá mô hình docking

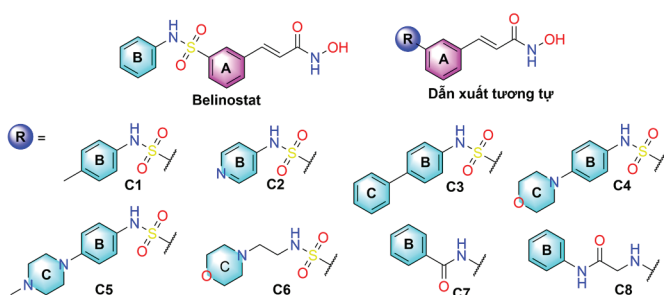
Các hợp chất đồng kết tinh trong các enzyme ER α , PR, EGFR, CK2 lần lượt là 4-hydroxytamoxifen, norethindrone, AEE788 và pyrido-carbazole. Các hợp chất cho hoạt tính mạnh trong việc ức chế từng loại enzyme này và chống lại sự phát triển của các tế bào ung thư vú hiệu quả. Nghiên cứu tiến hành re-docking các hợp chất đồng kết tinh có trong các enzyme trên trở ngược lại vào từng enzyme nhằm so sánh lại với cấu trúc phức hợp X-ray ban đầu chưa qua xử lý. Đây là quá trình cho phép khẳng định phương pháp cho kết quả nghiên cứu định hướng đạt độ tin cậy cao. Cụ thể, kết quả re-docking cho thấy các hợp chất đều cho độ lệch RMSD (Root mean square deviation) nhỏ hơn 2 Å. RMSD có vai trò như là phép đo chất lượng các kết quả docking, những cấu trúc docking được xem là tốt khi giá trị RMSD không vượt quá 2.0 Å so với cấu trúc thực nghiệm (cấu trúc đồng kết tinh trong enzyme) [23]. Hình 1 cho thấy, kết quả re-docking từ phần mềm GOLD 5.3, cấu hình liên kết được dự đoán tương đồng so với kết quả từ cấu trúc thực nghiệm từ các enzyme trên ngân hàng cơ sở dữ liệu protein RCSB.



Hình 1. Điểm số ChemPLP và độ lệch RMSD của quá trình re-docking các phối tử trở lại các enzyme (ligand màu vàng là phối tử đồng kết tinh có trong enzyme, ligand màu xám là kết quả re-docking).

3.2. Tiêu chí chọn lựa phối tử (ligand)

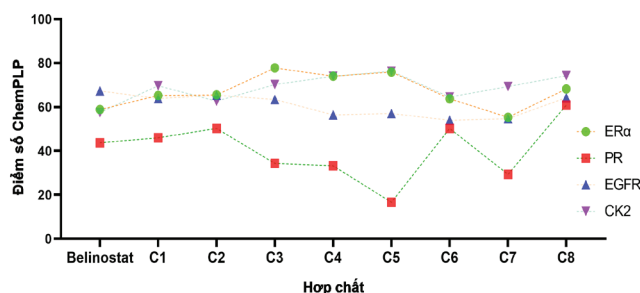
Hoạt chất belinostat đã được sử dụng hiệp đồng với các loại thuốc nhắm mục tiêu khác cho việc điều trị ung thư vú nên belinostat được chọn làm hoạt chất gốc để định hướng nghiên cứu và phát triển. Nghiên cứu tiến hành chọn lựa 8 hợp chất có cấu trúc tương tự belinostat bằng cách thay đổi trên nhóm khóa hoạt động (vòng phenyl B) của cấu trúc belinostat và giữ nguyên phần N-hydroxycinnamamide (vòng phenyl A, phần cầu nối $-C=C-$ và nhóm liên kết kim loại $-CONHOH$) (hình 2). Cụ thể, mang một nhóm thế tăng hoạt trên nhóm khóa hoạt động (hợp chất C1), nhóm khóa hoạt động là một dị vòng (hợp chất C2), tăng kích thước của nhóm khóa hoạt động bằng cách mang thêm một nhóm phenyl (vòng phenyl B) hoặc một dị vòng 6 cạnh (dị vòng C, hợp chất C3, C4 và C5), kéo dài nhóm khóa hoạt động và mang dị vòng (hợp chất C6), thay đổi đơn vị liên kết sulfonamide (hợp chất C7 và C8). Các hợp chất được lựa chọn đều có thể dễ dàng điều chế thông qua các phương pháp và quy trình tổng hợp gồm nhiều bước trong phòng thí nghiệm đã được nghiên cứu và công bố gần đây bởi nhóm nghiên cứu của chúng tôi tại Việt Nam [24-26].



Hình 2. Cấu trúc các hợp chất tương tự belinostat.

Đánh giá kết quả docking vào các thụ thể

Kết quả docking các hợp chất được thể hiện ở hình 3. Các hợp chất belinostat, C3, C5 và C8 cho thấy khả năng tương tác tốt lần lượt tương ứng với từng thụ thể EGFR, ER α , CK2 và PR. Bốn hợp chất tiếp tục được phân tích dự đoán ái lực liên kết ligand-thụ thể, hằng số ức chế và hằng số phân ly (bảng 1). Một hợp chất có hằng số phân ly càng nhỏ thì ligand càng liên kết chặt chẽ hoặc ái lực giữa phối tử và protein càng cao.



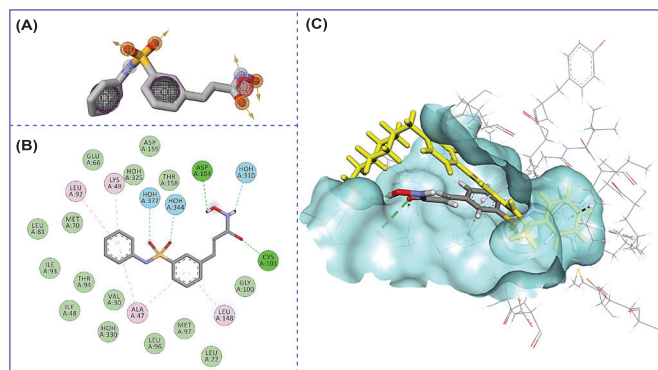
Hình 3. Điểm số ChemPLP từ kết quả docking sử dụng phần mềm GOLD 5.3 (C1 đến C8 ứng với từng hợp chất được lựa chọn trong hình 2).

Bảng 1. Kết quả dự đoán ái lực liên kết của các hợp chất ức chế các loại thụ thể.

Thụ thể	Hợp chất	ΔG (kcal/mol)	pK_d	pK_i
EGFR	Belinostat	-6,61 $\pm$ 0,36	4,90 $\pm$ 0,27	4,96 $\pm$ 0,46
	AEE78	-8,62 $\pm$ 0,76	6,39 $\pm$ 0,56	6,47 $\pm$ 0,41
ER α	C3	-8,29 $\pm$ 0,38	6,14 $\pm$ 0,28	6,19 $\pm$ 0,32
	4-hydroxytamoxifen	-9,57 $\pm$ 0,58	7,09 $\pm$ 0,43	7,36 $\pm$ 0,55
CK2	C5	-8,29 $\pm$ 0,45	6,14 $\pm$ 0,33	6,22 $\pm$ 0,50
	pyrido-carbazole	-8,32 $\pm$ 0,25	6,16 $\pm$ 0,19	6,25 $\pm$ 0,42
PR	C8	-7,36 $\pm$ 0,93	5,45 $\pm$ 0,69	5,72 $\pm$ 0,77
	norethindrone	-8,93 $\pm$ 0,98	6,62 $\pm$ 0,73	6,29 $\pm$ 0,38

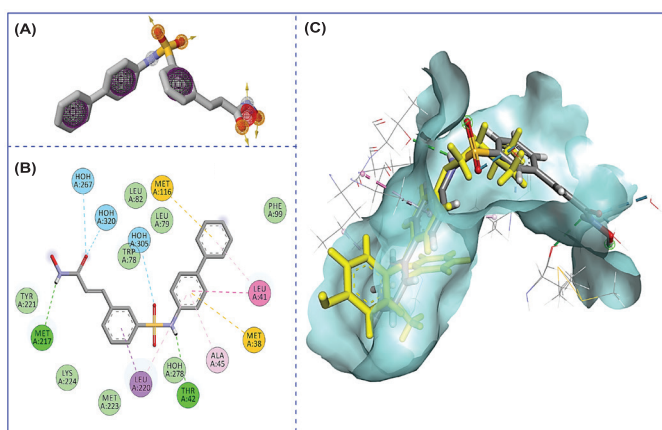
pK_d là giá trị hằng số phân ly ($pK_d = -\log_{10} K_d$; pK_i là giá trị hằng số ức chế ($pK_i = -\log_{10} K_i$). ΔG : năng lượng tự do Gibbs.

Thụ thể EGFR: Dược chất gốc belinostat cho thấy có khả năng tương tác mạnh với thụ thể EGFR, tuy nhiên lại thể hiện tương tác yếu đối với các thụ thể còn lại và 3 dẫn xuất tương tự cho thấy tiềm năng về hoạt tính trên từng loại thụ thể khác nhau. Trong EGFR trung tâm hoạt động gồm các acid amine Ala47, Thr94, Gln95, Met97, Pro98, Gly100, Glu108, Leu147 và phân tử nước HOH344. Mô hình 2D-pharmacophore cho thấy cấu trúc belinostat có hai vị trí kỵ nước là các vòng thơm tham gia tương tác với các acid amine như leucine, alanine và lysine (hình 4). Các nhóm nhận điện tử tham gia hình thành các tương tác hydro với các phân tử nước, trong đó có cả HOH344 nằm trong trung tâm hoạt động. Nhóm khóa hoạt động và đơn vị liên kết sulfonamide trong cấu trúc belinostat tham gia định hướng tương tự so với vị trí 1-phenylethylamine trên cấu trúc của AEE788. Tuy nhiên, phần N-hydroxycinnamamide ngắn nên chỉ tập trung hình thành liên kết với một số ít các acid amine khác xung quanh trung tâm hoạt động như Asp104, Cys101, Leu148 nên không thể hiện hoạt tính riêng biệt hơn so với AEE788 có cấu trúc dài và công kênh giúp tương tác tốt với nhiều acid amine xung quanh giúp bộc lộ nhiều hoạt tính tiềm năng. Kết quả dự đoán cho thấy, AEE788 có hằng số phân ly thấp hơn khoảng 30 lần so với belinostat nên liên kết chặt chẽ hơn vào thụ thể yếu tố tăng trưởng biểu bì.



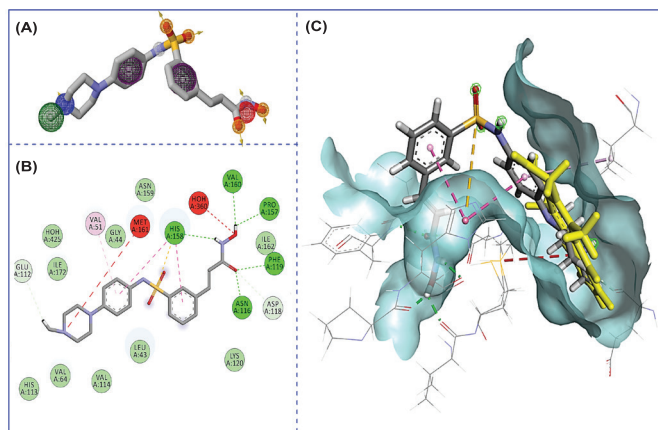
Hình 4. Định hướng tương tác của belinostat trong thụ thể EGFR. (A) Cấu trúc 3D-pharmacophore (cầu màu trắng: nhóm cho điện tử; cầu màu vàng: nhóm nhận điện tử; cầu màu đỏ: ion âm; cầu màu xanh: nhóm kỵ nước; cầu màu tím: nhóm vòng thơm); (B) Các tương tác với các acid amine xung quanh trung tâm hoạt động EGFR; (C) Cấu hình liên kết của belinostat (màu xám) so với hợp chất AEE788 (màu vàng).

Thụ thể ER α : Hợp chất C3 có nhiều hơn một vị trí kỵ nước - vòng thơm trong cấu trúc mô hình pharmacophore so với belinostat, kết quả docking cho thấy, hợp chất định hướng tốt vào thụ thể ER α tốt hơn so với các hợp chất còn lại (hình 5). Trong ER α trung tâm hoạt động bao gồm Gly207, Leu41, Ala45, Asp46, Glu48, Leu82, Arg89, Met116, HOH249, HOH305. Vòng phenyl B, C trên hợp chất C3 định hướng trùng so với sự định hướng của 4-hydroxytamoxifen trong túi hoạt động của ER α , thể hiện tương tác tốt với C3 acid amine hiện diện trong trung tâm hoạt động là Leu41, Ala45, Met116. Tuy nhiên, ái lực cho thấy hằng số phân ly của hợp chất C3 cao hơn khoảng 8 lần so với 4-hydroxytamoxifen nên liên kết không chặt chẽ hơn so với 4-hydroxytamoxifen trên thụ thể.



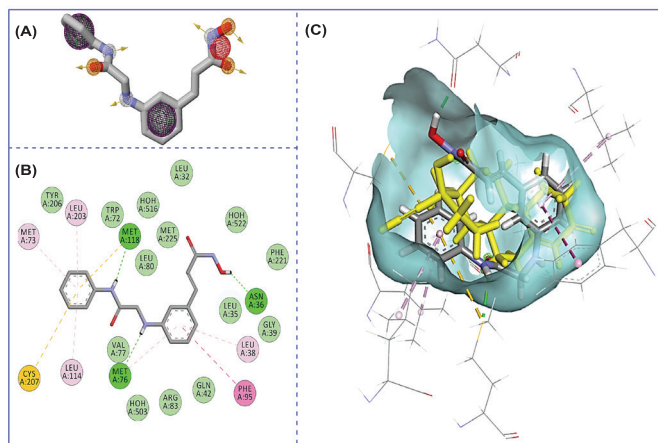
Hình 5. Định hướng tương tác của hợp chất C3 trong thụ thể ER α . (A) Cấu trúc 2D-pharmacophore (cầu màu trắng: nhóm cho điện tử; cầu màu vàng: nhóm nhận điện tử; cầu màu đỏ: ion âm; cầu màu xanh: nhóm kỵ nước; cầu màu tím: nhóm vòng thơm); (B) Các tương tác với các acid amine xung quanh trung tâm hoạt động ER α ; (C) Cấu hình liên kết của hợp chất C3 (màu xám) so với hợp chất 4-hydroxytamoxifen (màu vàng).

Thụ thể CK2: Hợp chất C5 được xem là hợp chất thể hiện sự định hướng tốt trong thụ thể hormone casein kinase-2 tốt hơn so với hợp chất đồng kết tinh là dẫn xuất dẫn xuất pyrido-carbazole (hình 6). Sự định hướng của nhóm khóa hoạt động là dị vòng C và phenyl B cho thấy khá song song so với cấu trúc dị vòng pyrido-carbazole trên phối tử đồng kết tinh. Trung tâm hoạt động của CK2 bao gồm Leu43, Val51, Val64, Glu111, Val114, His158, Met161 và Ile171. Nhờ cấu trúc gập của nhóm sulfonamide giúp cho *N*-hydroxycinnamamide định hướng vào túi phụ kế bên trung tâm hoạt động của CK2 nên hình thành nên bốn liên kết giữa nhóm carbonyl, vòng phenyl A, sulfonyl và vòng phenyl B với acid amine His158, mà trên hợp chất đồng kết tinh không thể hiện được. Sự định hướng vào túi phụ giúp liên kết với các acid amine khác, đây có thể được xem là một yếu tố tiềm năng thể hiện hoạt tính triển vọng. Ái lực liên kết, hằng số phân ly và hằng số ức chế của hợp chất C5 cho thấy khá tương đồng so với hợp chất đối chứng là dẫn xuất của dị vòng pyrido-carbazole. Đây được xem là hợp chất có yếu tố tiềm năng ức chế ung thư vú có liên quan đến hoạt động bất thường về thụ thể CK2.



Hình 6. Định hướng tương tác của hợp chất C5 trong thụ thể CK2. (A) Cấu trúc 2D-pharmacophore (cầu màu trắng: nhóm cho điện tử; cầu màu vàng: nhóm nhận điện tử; cầu màu đỏ: ion âm; cầu màu xanh: nhóm kỵ nước; cầu màu tím: nhóm vòng thơm); (B) Các tương tác với các acid amine xung quanh trung tâm hoạt động CK2; (C) Cấu hình liên kết của hợp chất C5 (màu xám) so với dẫn xuất pyrido-carbazole (màu vàng).

Thụ thể PR: Thụ thể PR có trung tâm hoạt động là Leu35, Leu38, Asn36, Gln42, Met76, Arg83, Met118 và Cys207. Hợp chất C8 mang đơn vị liên kết alkyl-amine giúp cho cấu trúc dễ dàng được uốn cong và chui dễ dàng vào túi liên kết hẹp của thụ thể tương tự so với cấu trúc norethindrone đồng kết tinh (hình 7).



Hình 7. Định hướng tương tác của hợp chất 8 trong thụ thể PR. (A) Cấu trúc 2D-pharmacophore (cầu màu trắng: nhóm cho điện tử; cầu màu vàng: nhóm nhận điện tử; cầu màu đỏ: ion âm; cầu màu xanh: nhóm kỵ nước; cầu màu tím: nhóm vòng thơm); (B) Các tương tác với các acid amine xung quanh trung tâm hoạt động PR; (C) Cấu hình liên kết của hợp chất C8 (màu xám) so với norethindrone (màu vàng).

Hợp chất thể hiện liên kết với các acid amine thiết yếu có trong vùng hoạt động của thụ thể, tuy nhiên do cấu tạo đa phần là các liên kết đơn nên dễ dàng bị xoay và dịch chuyển so với cấu trúc đặt khít của norethindrone, chính vì thế làm ảnh hưởng đến độ ổn định trong thụ thể. Phân tích ái lực liên kết cho thấy mặc dù sự định hướng và tương tác của hợp chất gần như tương đồng so với norethindrone, tuy nhiên hằng số phân ly lại lớn hơn 14 lần so với norethindrone thể hiện liên kết kém chặt chẽ trong protein.

Nhận xét, từ các kết quả nghiên cứu docking cho thấy sự định hướng của các dẫn xuất *N*-hydroxycinnamide vào các mục tiêu ung thư vú. Việc thay đổi các nhóm thế trên vùng khóa hoạt động cho thấy sự định hướng tốt vào các thụ thể CK2 và ER α . Thay đổi đơn vị liên kết sulfonamide dẫn đến sự định hướng tốt vào thụ thể PR. Hợp chất C5 được dự đoán là ứng cử viên tiềm năng nhất nhắm mục tiêu vào thụ thể CK2. Hợp chất thể hiện tư thế tương tác, năng lượng tự do, độ phân ly và hằng số ức chế tương đồng với hợp chất pyrido-carbazole đồng kết tinh trong CK2. Mặt khác, cấu trúc mạch dài của *N*-hydroxycinnamide giúp cho hợp chất C5 định hướng vào túi liên kết phụ gần trung tâm hoạt động và hình thành nên nhiều tương tác với các acid amine xung quanh hứa hẹn mang lại hoạt tính mạnh mẽ trên thụ thể CK2 mà hợp chất pyrido-carbazole không mang lại. Kết quả từ nghiên cứu này là cơ sở khởi đầu, định hướng cho các nghiên cứu sâu hơn về các chất ức chế các thụ thể hormone bằng các mô hình thực nghiệm *in vitro* và *in vivo*, góp phần hỗ trợ cho sự phát triển của các hợp chất phân tử điều trị có hoạt tính chọn lọc.

4. Kết luận

Các nghiên cứu gắn kết phân tử đã làm sáng tỏ sự tương tác của các hợp chất tương tự belinostat đối với các thụ thể ER α , PR, EGFR và CK2. Ái lực liên kết của các hợp chất được đánh giá có mối tương quan cao với điểm số docking và sự định hướng vào thụ thể của các hợp chất. Ngoài ra, cấu hình liên kết được đề xuất bởi mô phỏng docking có thể đưa ra lời giải thích hợp lý về tác động của các thành phần nhóm thế khác nhau đến hoạt tính sinh học của các dẫn xuất. Đây được xem là một nghiên cứu khởi đầu cho việc thiết kế các hợp chất định hướng ức chế đa mục tiêu trong ung thư vú.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Kuhl, H.J.C. Schneider (2013), "Progesterone-promoter or inhibitor of breast cancer", *Climacteric*, **16**(1), pp.54-68, DOI: 10.3109/13697137.2013.768806.
- [2] Z.Y. Wang, L.J.M. Yin (2015), "Estrogen receptor alpha-36 (ER- α 36): A new player in human breast cancer", *Molecular and Cellular Endocrinology*, **418**, pp.193-206, DOI: 10.1016/j.mce.2015.04.017.
- [3] R. Costa, A.N. Shah, C.A.S. Maria, et al. (2017), "Targeting epidermal growth factor receptor in triple negative breast cancer: New discoveries and practical insights for drug development", *Cancer Treatment Reviews*, **53**, pp.111-119, DOI: 10.1016/j.ctrv.2016.12.010.
- [4] K.L. Mueller, Z.Q. Yang, R. Haddad, et al. (2010), "EGFR/Met association regulates EGFR TKI resistance in breast cancer", *Journal of Molecular Signaling*, **5**(1), pp.1-8, DOI: 10.1186/1750-2187-5-8.
- [5] K. Ahmed, D.A. Gerber, C. Cochet (2002), "Joining the cell survival squad: An emerging role for protein kinase CK2", *Trends in Cell Biology*, **12**(5), pp.226-230, DOI: 10.1016/S0962-8924(02)02279-1.
- [6] A.J. Rabalski, L. Gyenis, D.W. Litchfield (2016), "Molecular pathways: Emergence of protein kinase CK2 (CSNK2) as a potential target to inhibit survival and DNA damage response and repair pathways in cancer cells", *Clinical Cancer Research*, **22**(12), pp.2840-2847, DOI: 10.1158/1078-0432.CCR-15-1314.
- [7] S. Nagini (2017), "Breast cancer: Current molecular therapeutic targets and new players", *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, **17**(2), pp.152-163.
- [8] M.K. Ediriweera, K.H. Tennekoon, S.R. Samarakoon (2019), "Emerging role of histone deacetylase inhibitors as anti-breast-cancer agents", *Drug Discovery Today*, **24**(3), pp.685-702, DOI: 10.1016/j.drudis.2019.02.003.

- [9] J. Feng, H. Fang, X. Wang, et al. (2011), "Discovery of *N*-hydroxy-4-(3-phenylpropanamido) benzamide derivative 5j, a novel histone deacetylase inhibitor, as a potential therapeutic agent for human breast cancer", *Cancer Biology & Therapy*, **11**(5), pp.477-489, DOI: 10.4161/cbt.11.5.14529.
- [10] P. Lu, Y. Gu, L. Li, et al. (2019), "Belinostat suppresses cell proliferation by inactivating Wnt/ β -catenin pathway and promotes apoptosis through regulating PKC pathway in breast cancer", *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*, **47**(1), pp.3955-3960, DOI: 10.1080/21691401.2019.1671855.
- [11] Y. Zuo, H. Xu, Z. Chen, et al. (2020), "17-AAG synergizes with Belinostat to exhibit a negative effect on the proliferation and invasion of MDA-MB-231 breast cancer cells", *Oncology Reports*, **43**(6), pp.1928-1944, DOI: 10.3892/or.2020.7563.
- [12] N.S. Pagadala, K. Syed, J. Tuszynski (2017), "Software for molecular docking: A review", *Biophysical Reviews*, **9**(2), pp.91-102, DOI: 10.1007/s12551-016-0247-1.
- [13] Z. Wang, H. Sun, X. Yao, et al. (2016), "Comprehensive evaluation of ten docking programs on a diverse set of protein-ligand complexes: The prediction accuracy of sampling power and scoring power", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**(18), pp.12964-12975, DOI: 10.1039/C6CP01555G.
- [14] M. Frisch, G. Trucks, H. B. Schlegel, et al. (2009), *Gaussian 09, Revision d. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [15] A.K. Shiau, D. Bartad, P.M. Loria, et al. (1998), "The structural basis of estrogen receptor/coactivator recognition and the antagonism of this interaction by tamoxifen", *Cell*, **95**(7), pp.927-937, DOI: 10.1016/S0092-8674(00)81717-1.
- [16] K.P. Madauss, S.J. Deng, R.J. Austin, et al. (2004), "Progesterone receptor ligand binding pocket flexibility: Crystal structures of the norethindrone and mometasone furoate complexes", *Journal of Medicinal Chemistry*, **47**(13), pp.3381-3387, DOI: 10.1021/jm030640n.
- [17] C.H. Yun, T.J. Boggon, Y. Li, et al. (2007), "Structures of lung cancer-derived EGFR mutants and inhibitor complexes: Mechanism of activation and insights into differential inhibitor sensitivity", *Cancer Cell*, **11**(3), pp.217-227, DOI: 10.1016/j.ccr.2006.12.017.
- [18] R. Prudent, V. Moucadel, C.H. Nguyen, et al. (2010), "Antitumor activity of pyridocarbazole and benzopyrindole derivatives that inhibit protein kinase CK2", *Cancer Research*, **70**(23), pp.9865-9874, DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-10-0917.
- [19] N. Guex, M.C. Peitsch (1997), "SWISS-MODEL and the Swiss-Pdb Viewer: An environment for comparative protein modeling", *Electrophoresis*, **18**(15), pp.2714-2723, DOI: 10.1002/elps.1150181505.
- [20] G. Jones, P. Willett, R.C. Glen (1995), "Molecular recognition of receptor sites using a genetic algorithm with a description of desolvation", *Journal of Molecular Biology*, **245**(1), pp.43-53, DOI: 10.1016/S0022-2836(95)80037-9.
- [21] G. Jones, P. Willett, R.C. Glen, et al. (1997), "Development and validation of a genetic algorithm for flexible docking", *Journal of Molecular Biology*, **267**(3), pp.727-748, DOI: 10.1006/jmbi.1996.0897.
- [22] J. Jimenez, M. Skalic, G.M. Rosell, et al. (2018), "K deep: Proteinligand absolute binding affinity prediction via 3d-convolutional neural networks", *Journal of Chemical Information and Modeling*, **58**(2), pp.287-296, DOI: 10.1021/acs.jcim.7b00650.
- [23] H. Gohlke, M. Hendlich, G. Klebe (2000), "Knowledge-based scoring function to predict protein-ligand interactions", *Journal of Molecular Biology*, **295**(2), pp.337-356, DOI: 10.1006/jmbi.1999.3371.
- [24] N.C. Quoc, N.T.H. Trang, D.T.T. Thao, et al. (2020a), "Application of Wittig reaction and reducing agent CH₃COONH₄/Zn in the total synthesis of the active ingredient belinostat", *Journal of Chemical, Physical and Chemical Analysis Biology*, **25**(4), pp.40-44 (in Vietnamese).
- [25] N.C. Quoc, N.T.H. Trang, D.T.T. Thao, et al. (2020b), "Design, synthesis and evaluation of the ability to inhibit histone deacetylase (HDAC) enzyme in silico of some derivatives similar to belinostat", *Science Journal, Can Tho University*, **56**, Natural topics, pp.1-9 (in Vietnamese).
- [26] N.C. Quoc, N.T.H. Trang, H.T. Ngan, et al. (2021), "Synthesis, pharmacological approach and evaluation of the ability to inhibit the enzyme histone deacetylase 8 (HDAC8) in silico of some derivatives similar to belinostat", *Science Magazine, Can Tho University*, **57**(2), pp.58-66 (in Vietnamese).

Nghiên cứu sức chịu tải của một số sông nội tỉnh Bắc Ninh

Trần Sỹ Hải*, Nguyễn Minh Hưng, Nguyễn Văn Ga, Nguyễn Đức Trung, Nguyễn Bá Trung

Viện Thổ nhưỡng Nông hóa, 10 Đức Thắng, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/9/2022; ngày chuyển phản biện 5/9/2022; ngày nhận phản biện 20/9/2022; ngày chấp nhận đăng 23/9/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về sức chịu tải của một số sông nội tỉnh Bắc Ninh, sử dụng phương pháp đánh giá gián tiếp để đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông. Kết quả của nghiên cứu là cơ sở để tỉnh Bắc Ninh công bố thông tin về môi trường các dòng sông, đoạn sông không còn khả năng chịu tải. Kết quả cho thấy, đối với sông Ngũ Huyện Khê: cả dòng sông đều ở tình trạng bị ô nhiễm, không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm của các nguồn thải. Đối với sông Tào Khê: đoạn 1 của sông còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng, từ đoạn 2 đến 6, các chỉ tiêu chất lượng nước hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm của các nguồn thải. Đối với sông Ngự: đoạn 1 và 2 chất lượng nước suy giảm nghiêm trọng, tuy nhiên từ đoạn 3 đến 6, chất lượng nước có phần được cải thiện. Đối với sông Dâu: cả dòng sông đều có chất lượng nước suy giảm, không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm của các nguồn thải. Đối với sông Bùi: chất lượng nước sông Bùi có thể đánh giá bị ô nhiễm nhẹ. Đối với sông Đông Khê: cả dòng sông đều có chất lượng nước khá tốt. So sánh mức độ ô nhiễm giữa các sông cho thấy, mức độ ô nhiễm của sông Ngũ Huyện Khê, sông Dâu và Tào Khê là cao nhất, khả năng tiếp nhận nước thải gần như không còn. Các sông bị ô nhiễm ở mức độ nhẹ hơn là sông Ngự và sông Bùi, sông có chất lượng nước tốt nhất là sông Đông Khê.

Từ khóa: khả năng tiếp nhận nước thải, sông nội tỉnh, sức chịu tải, tỉnh Bắc Ninh.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Mạng lưới sông ngòi thuộc tỉnh Bắc Ninh khá dày đặc, mật độ khá cao (1,0-1,2 km/km², theo số liệu của Đài Khí tượng thủy văn Bắc Bộ) với 3 hệ thống sông lớn chảy qua gồm sông Đuống, sông Cầu và Thái Bình. Ngoài ra, trên địa bàn tỉnh còn có sông Cà Lồ nằm ở phía tây của tỉnh, một phần của sông có chiều dài 6,5 km là đường ranh giới tỉnh giữa Bắc Ninh với Hà Nội và hệ thống sông ngòi nội tỉnh như sông Ngũ Huyện Khê, sông Dâu, sông Bùi, sông Tào Khê, sông Ngự, sông Đông Khê. Theo báo cáo của Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh, các sông đã trở thành nơi chứa nước thải khi tỷ lệ nước thải được xử lý chỉ chiếm 10-12%, còn lại là thải trực tiếp ra sông, hồ mà chưa qua xử lý [1]. Ở Việt Nam đã có một số nghiên cứu về khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của các dòng sông, thủy vực như: T.V. An (2014) [2], L.T. Hai và cs (2013) [3], N.T. Hang và cs (2018) [4], N.M. Lam (2013) [5]. Việc nghiên cứu sức chịu tải môi trường của hệ thống sông nội tỉnh Bắc Ninh là rất cần thiết để làm cơ sở kiểm soát nguồn thải, cấp phép xả thải đối với các doanh nghiệp sản xuất, đồng thời có những giải pháp thích hợp cho việc ứng xử với môi trường nhằm ổn định về môi trường nhưng kinh tế vẫn tăng trưởng theo định hướng của tỉnh Bắc Ninh nói riêng và đóng góp vào sự phát triển bền vững của đất nước nói chung.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Các nguồn thải ô nhiễm, yếu tố thủy động lực, chất lượng môi trường nước mặt các sông nội tỉnh bao gồm sông: Ngũ Huyện Khê, sông Dâu, sông Ngự, sông Bùi, sông Tào Khê và Đông Khê.

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

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Lựa chọn phương pháp gián tiếp để đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông vì phương pháp đánh giá trực tiếp chỉ phù hợp với các sông không có nguồn thải xả vào (Điều 8 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT) [6].

Đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông được thực hiện theo phương pháp đánh giá gián tiếp: Trên cơ sở giới hạn tối đa của từng thông số đánh giá theo quy chuẩn kỹ thuật về chất lượng nước mặt, lưu lượng, kết quả phân tích chất lượng nguồn nước sông, lưu lượng và kết quả phân tích của các nguồn nước thải xả vào đoạn sông.

$$L_{tn} = (L_{td} - L_{nn} - L_t) \times F_s$$

trong đó L_{tn} : khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải đối với từng thông số ô nhiễm (kg/ngày); L_{td} , F_s : được xác định theo quy định tại điểm b và d khoản 1 Điều 9 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT; L_{nn} : tải lượng của thông số chất lượng nước hiện có trong nguồn nước của đoạn sông và được xác định theo quy định tại Điều 11 Thông tư số 76/2017/TT-BTNMT (kg/ngày); L_t : tải lượng thông số ô nhiễm có trong nguồn nước thải và được xác định theo quy định tại Điều 12 Thông tư số 76/2017/TT-BTNMT (kg/ngày).

Xác định tải lượng tối đa của thông số chất lượng nước mặt như sau:

$$L_{td} = C_{qc} \times Q_s \times 86,4$$

trong đó C_{qc} : giá trị giới hạn của thông số chất lượng nước mặt theo quy chuẩn kỹ thuật về chất lượng nước mặt ứng với mục đích sử dụng nước của đoạn sông (mg/l); Q_s : lưu lượng dòng chảy của

Research on the carrying capacity of intra-provincial rivers in Bac Ninh province

Sy Hai Tran*, Minh Hung Nguyen, Van Ga Nguyen,
Duc Trung Nguyen, Ba Trung Nguyen

Soils and Fertilizers Research Institute,
10 Duc Thang Street, Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 1 September 2022; revised 20 September 2022; accepted 23 September 2022

Abstract:

The article presented the research results on the carrying capacity of some intra-provincial rivers in Bac Ninh province, using indirect assessment methods to assess the capacity of receiving wastewater and the carrying capacity of the river. The results of this study were the basis for Bac Ninh province to publish information on the environment of rivers and river sections that are no longer capable of carrying loads. The results showed that the whole Ngu Huyen Khe river was polluted, and no longer capable of receiving more pollutant loads of waste sources. For the Tao Khe river, section 1 of the river was still capable of receiving additional loads; from section 2 to section 6, the water quality indicators were completely unable to receive additional pollutant loads from waste sources. For Ngu river, section 1 and section 2, water quality was severely degraded, however, from section 3 to section 6, the water quality was somewhat improved. For Dau river, the whole river has reduced water quality and was no longer able to accept the pollutant load from the discharge sources. For Bui river, the water quality can be assessed as slightly polluted. For Dong Khoi river, the whole river had quite good water quality. Comparing pollution levels among rivers showed that the pollution level of Ngu Huyen Khe river, Dau river and Tao Khe river was the highest, and the ability to receive wastewater was almost no longer available. The rivers with less pollution were the Ngu and Bui rivers, the river with the best water quality is the Dong Khoi river.

Keywords: Bac Ninh province, capacity to receive wastewater, carrying capacity, intra-provincial river.

Classification number: 2.7

đoạn sông đánh giá và được xác định theo quy định tại khoản 2 Điều 10 Thông tư số 76/2017/TT-BTNMT (m³/s); 86,4 là hệ số chuyển đổi thứ nguyên (được chuyển đổi từ đơn vị là mg/l, m³/s thành đơn vị kg/ngày).

Tính tải lượng chất ô nhiễm có trong nước sông như sau:

$$L_{nn} = C_{nn} \times Q_s \times 86,4$$

trong đó C_{nn} : kết quả phân tích thông số chất lượng nước mặt và được xác định theo quy định tại khoản 2 Điều 11 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT (mg/l); Q_s : lưu lượng dòng chảy của đoạn sông đánh giá và được xác định theo quy định tại Khoản 2 Điều 10 (m³/s); 86,4 là hệ số chuyển đổi thứ nguyên.

Tính tải lượng chất ô nhiễm có trong nước thải như sau:

$$L_t = C_t \times Q_t \times 86,4$$

trong đó C_t : kết quả phân tích thông số ô nhiễm có trong nguồn nước thải xả vào đoạn sông và được xác định theo quy định tại khoản 2 Điều 12 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT (mg/l); Q_t : lưu lượng lớn nhất của nguồn nước thải xả vào đoạn sông và được xác định theo quy định tại Khoản 3 Điều 12 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT (m³/s); 86,4 là hệ số chuyển đổi thứ nguyên.

Phương pháp kế thừa: Kế thừa các kết quả quan trắc ô nhiễm môi trường nước của Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh. Tác giả sử dụng các kết quả này để tính toán, đánh giá chất lượng nước dựa trên QCVN 08-MT:2015/BTNMT [7] và các chỉ số chất lượng nước.

Phương pháp phân đoạn sông để đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông được thực hiện trên cơ sở căn cứ được quy định tại Điều 5 Thông tư 76/2017/TT-BTNMT [6]. Các đoạn sông được đánh giá theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A2) [7].

Căn cứ phân đoạn sông dựa trên những lý do chính như sau: Vị trí nhập lưu, phân lưu trên sông; chức năng nguồn nước, mục đích sử dụng nước của sông; vị trí các công trình khai thác, sử dụng nước, xả nước thải; vị trí công trình hồ chứa, công trình điều tiết nước trên sông (bảng 1).

Bảng 1. Phân đoạn sông trong nghiên cứu sức chịu tải.

Sông	Đoạn 1	Đoạn 2	Đoạn 3	Đoạn 4	Đoạn 5	Đoạn 6	Đoạn 7
Sông Bui	Từ thôn Hương Trại đến Lai Tê	Từ Lai Tê đến trạm bơm Ngọc Quan					
Sông Đồng Khởi	Từ Dương Duyên đến thôn Giảng	Từ thôn Giảng đến cống Lai Tê					
Sông Dau	Từ thôn Phú Mỹ đến thôn Văn Quan	Từ thôn Văn Quan đến thôn Cửu Yên	Từ thôn Cửu Yên đến xã Sông Liễu				
Sông Ngũ Huyện Khê	Từ Trạm bơm Đa Hội đến Trạm bơm Phú Khê	Từ Trạm bơm Phú Khê đến Trạm bơm Hương Mạc	Từ Trạm bơm Hương Mạc đến Trạm bơm Đông Thọ 2	Từ Trạm bơm Đông Thọ 2 đến thôn Đại Chu	Từ thôn Đại Chu đến Trạm bơm Phú Lâm	Từ Trạm bơm Phú Lâm đến thôn Trầm Khê	Từ thôn Trầm Khê đến thôn Xuân Viên
Sông Ngu	Từ thôn Đoàn Bái đến thôn Thủ Pháp	Từ thôn Thủ Pháp đến thôn Ngô Thôn	Từ thôn Ngô Thôn đến thôn Nhân Hữu	Từ thôn Nhân Hữu đến thôn Cẩm Xá	Từ thôn Cẩm Xá đến thôn Cao Thọ	Từ thôn Cao Thọ đến thôn Tiểu Than	
Sông Tao Khê	Từ thôn Trịnh Nguyên đến thôn Núi Đất	Từ thôn Núi Đất đến thôn Văn Chung	Từ thôn Văn Chung đến thôn Thị Thôn	Từ thôn Thị Thôn đến thôn Vũ Dương	Từ thôn Vũ Dương đến thôn Guột	Từ thôn Guột đến thôn Hiền Lương	

Phương pháp đo đếm thực địa: Sử dụng máy ADCP-600Khz (Mỹ) được kết nối với máy tính để đo lưu lượng với độ chính xác đã được kiểm định tại mặt cắt tuyến đo khảo sát thủy văn. Máy này đo lưu lượng sông và dòng chảy theo nguyên lý hiệu ứng Doppler cho phép cùng một lúc có thể đo dòng chảy tại nhiều tầng khác nhau trên một thủy vực.

2.3. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 6 đến tháng 11/2020.

Địa điểm nghiên cứu: điều tra, khảo sát trên địa bàn toàn tỉnh Bắc Ninh gồm thành phố Bắc Ninh và Từ Sơn, các huyện Gia Bình, Tiên Du, Lương Tài, Thuận Thành, Quế Võ và Yên Phong.

3. Kết quả và bàn luận

Để phục vụ đánh giá sức chịu tải của các nguồn nước, chúng tôi tiến hành tính toán đặc trưng thủy văn, chế độ dòng chảy cho 6 sông nội tỉnh (bảng 2).

Bảng 2. Lưu lượng trung bình tháng, năm trên các thủy vực tỉnh Bắc Ninh.

TT	Lưu vực	Lưu lượng trung bình tháng (m³/s)												Qtb (m³/s)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Sông Ngũ Huyện Khê	0,80	0,46	0,31	0,51	1,44	3,97	8,28	10,1	8,67	5,16	3,42	1,60	3,75
2	Sông Táo Khê	1,23	0,69	0,59	0,75	2,27	6,15	10,8	13,2	11,7	6,89	4,59	2,25	5,12
3	Sông Ngũ	0,92	0,52	0,38	0,47	2,00	4,70	8,03	9,16	8,80	5,46	3,45	1,71	3,83
4	Sông Đồng Khởi	0,20	0,17	0,12	0,56	2,59	3,28	6,57	6,46	5,07	1,66	0,70	0,37	2,33
5	Sông Bùi	0,21	0,17	0,09	0,12	0,43	1,16	1,97	2,45	2,36	1,41	0,87	0,43	0,98
6	Sông Dâu	0,23	0,17	0,09	0,12	0,49	1,16	1,98	2,26	2,19	1,34	0,85	0,42	0,95

Nguồn: Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh.

Dòng chảy trên các sông thuộc đối tượng khảo sát cũng nằm trong xu thế chung trong phân phối dòng chảy trong năm tại các trạm thủy văn trong vùng nghiên cứu (bảng 3). Mùa lũ thường bắt đầu từ tháng 5, 6 và kết thúc vào tháng 9, thời gian tập trung ngắn khoảng 4-5 tháng nhưng lại chiếm tỷ lệ lớn tổng lượng dòng chảy trên một con sông, thông thường tỷ lệ này từ 64,1-76,8%. Mùa cạn thường chiếm 7-8 tháng nhưng lượng dòng chảy lại chiếm phần nhỏ 23,2-35,9%.

Bảng 3. Phân mùa dòng chảy trên các thủy vực tỉnh Bắc Ninh.

TT	Tên sông	Thời kỳ tính toán	Mùa lũ			Mùa cạn	
			m³/s	Tháng	% so với năm	m³/s	% so với năm
1	Ngũ Huyện Khê	1990-2020	7,8	6-9	69,3	1,7	30,7
2	Sông Táo Khê	1990-2020	10,5	6-9	68,5	2,4	31,5
3	Sông Ngũ	1990-2020	7,7	6-9	67,3	1,9	32,7
4	Sông Đồng Khởi	1990-2020	5,4	6-9	77,0	0,8	23,0
5	Sông Bùi	1990-2020	2,0	6-9	67,9	0,5	32,1
6	Sông Dâu	1990-2020	1,9	6-9	67,1	0,5	32,9

Nguồn: Sở Tài nguyên và Môi trường Bắc Ninh.

3.1. Sông Bùi

Đoạn 1 (Bu-1): Trên đoạn sông này tập trung chủ yếu loại hình phát thải phân tán dạng diện, tập trung chủ yếu 2 loại hình phát thải chính là sinh hoạt dân cư và chăn nuôi với 15 nguồn thải, lưu lượng xả thải tổng cộng là 104 m³/ngày đêm. Nguồn thải điểm là nông nghiệp với hai nguồn thải, lưu lượng xả thải là 0,036 m³/ngày đêm (bảng 4).

Bảng 4. Tổng hợp nguồn thải trên sông Bùi đoạn 1.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m³/ngày đêm)
Đoạn 1 (Bu-1)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	12	93,5
		Chăn nuôi	3	10,5
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	-	-
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	-	-
		Nông nghiệp	2	0,036

Đoạn 2 (Bu-2): Trên đoạn sông này tập trung chủ yếu loại hình phát thải phân tán dạng diện, tập trung chủ yếu 2 loại hình phát thải chính là sinh hoạt dân cư và chăn nuôi với 16 nguồn thải, lưu lượng xả thải tổng cộng là 122 m³/ngày đêm. Nguồn thải điểm là nông nghiệp với một nguồn thải, lưu lượng xả thải là 4,8 m³/ngày đêm (bảng 5).

Bảng 5. Tổng hợp nguồn thải trên sông Bùi đoạn 2.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m³/ngày đêm)
Đoạn 2 (Bu-2)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	14	111,6
		Chăn nuôi	2	10,40
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	-	-
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	-	-
		Nông nghiệp	1	4,8

Tổng hợp đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Bùi được thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Bùi.

DVT: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	TSS	NH ₄ ⁺	Pb	Fe
1	Đoạn 1	11,39	36,77	118,8	0,34	0,15	4,2
2	Đoạn 2	-6.020,6	-10.043,3	-1.151,9	-0,18	0,08	3,0

Giá trị trước có dấu (-) có ý nghĩa nguồn nước ở đoạn sông này không còn khả năng tiếp nhận chất ô nhiễm, dòng chảy hiện đang tải một tải lượng chất ô nhiễm vượt quá khả năng tiếp nhận với giá trị bằng giá trị sau dấu (-); giá trị không có dấu (-) có ý nghĩa nguồn nước ở các đoạn sông này còn khả năng tiếp nhận thêm chất ô nhiễm một giá trị bằng với giá trị trình bày trong bảng.

Có thể nhận thấy, đoạn 1 sông Bùi hoàn toàn còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng ô nhiễm: BOD₅ còn tiếp nhận thêm được 11,39 kg/ngày, COD 36,77 kg/ngày, TSS 118,8 kg/ngày, NH₄⁺ 0,34 kg/ngày, Fe 4,2 kg/ngày, Pb 0,15 kg/ngày. Tuy nhiên, ở đoạn 2 hầu hết các chỉ tiêu không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng ô nhiễm. Các chỉ tiêu kim loại nặng chỉ còn Fe còn tiếp nhận thêm được 3 kg/ngày, Pb 0,08 kg/ngày do lưu lượng xả thải ở đoạn 2 lớn hơn đoạn 1 nhiều lần.

3.2. Sông Đồng Khởi

Đoạn 1 (ĐK-1): Trên đoạn sông này tập trung chủ yếu loại hình phát thải phân tán dạng diện, tập trung chủ yếu 2 loại hình phát thải chính là sinh hoạt dân cư và chăn nuôi với 12 nguồn thải, lưu lượng xả thải tổng cộng là 107,5 m³/ngày đêm. Nguồn thải điểm là cụm công nghiệp và y tế với 4 nguồn thải, lưu lượng xả thải là 130 m³/ngày đêm (bảng 7).

Bảng 7. Tổng hợp nguồn thải trên sông Đồng Khởi đoạn 1.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m ³ /ngày đêm)
Đoạn 1 (ĐK-1)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	9	98,5
		Chăn nuôi	3	9,0
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	2	30
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	-	-
		Y tế	2	100

Đoạn 2 (ĐK-2): Trên đoạn sông này tập trung chủ yếu loại hình phát thải phân tán dạng diện tập trung chủ yếu 2 loại hình phát thải chính là sinh hoạt dân cư và chăn nuôi với 17 nguồn thải, lưu lượng xả thải tổng cộng là 170,3 m³/ngày đêm. Nguồn thải điểm là làng nghề, sản xuất dịch vụ, nông nghiệp với 3 nguồn thải, lưu lượng xả thải là 2,517 m³/ngày đêm (bảng 8).

Bảng 8. Tổng hợp nguồn thải trên sông Đồng Khởi đoạn 2.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m ³ /ngày đêm)
Đoạn 2 (ĐK-2)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	16	162,3
		Chăn nuôi	1	8,0
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	-	-
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	1	2,5
		Nông nghiệp	2	0,017

Tổng hợp đánh giá khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Đồng Khởi được thể hiện ở bảng 9.

Bảng 9. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Đồng Khởi.

Đơn vị: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	TSS	NH ₄ ⁺	Pb	Fe
1	Đoạn 1	19,65	56,46	114,06	0,6	0,17	1,53
2	Đoạn 2	37,34	84,89	205,43	0,45	0,19	1,01

Số liệu cho thấy, dọc sông Đồng Khởi chất lượng nước khá tốt. Các chỉ tiêu hoàn toàn còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng của chúng.

3.3. Sông Dâu

Đoạn 1 (Da-1): Trên đoạn sông này có một nguồn thải điểm phát sinh từ sản xuất dịch vụ, làng nghề với lưu lượng là 20 m³/ngày đêm và 22 nguồn thải phân tán dạng diện từ sinh hoạt dân cư và chăn nuôi với lưu lượng xả thải 236,7 m³/ngày đêm (bảng 10).

Bảng 10. Tổng hợp nguồn thải trên sông Dâu đoạn 1.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m ³ /ngày đêm)
Đoạn 1 (Da-1)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	15	138,2
		Chăn nuôi	7	98,5
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	-	-
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	1	20
		Nông nghiệp	-	-

Đoạn 2 (Da-2): Trên đoạn sông này có tổng số 13 nguồn thải điểm phát sinh từ sản xuất dịch vụ, làng nghề, cụm công nghiệp với lưu lượng tổng cộng 2.175,2 m³/ngày đêm và 10 nguồn thải

phân tán dạng diện từ sinh hoạt dân cư với lưu lượng 96,2 m³/ngày đêm (bảng 11).

Bảng 11. Tổng hợp nguồn thải trên sông Dâu đoạn 2.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m ³ /ngày đêm)
Đoạn 2 (Da-2)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	10	96,2
		Chăn nuôi	-	-
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	2	40
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	11	2135,2
		Nông nghiệp	-	-

Đoạn 3 (Da-3): Trên đoạn sông này có tổng số 15 nguồn thải phát sinh phân tán dạng diện từ sinh hoạt dân cư với lưu lượng 128,6 m³/ngày đêm và 8 nguồn thải từ sản xuất dịch vụ, làng nghề, với lưu lượng tổng cộng 2.044,9 m³/ngày đêm (bảng 12).

Bảng 12. Tổng hợp nguồn thải trên sông Dâu đoạn 3.

TT	Loại nguồn thải	Loại hình phát thải	Số lượng nguồn thải	Lưu lượng xả thải (m ³ /ngày đêm)
Đoạn 3 (Da-3)	Nguồn thải phân tán (nguồn thải diện)	Sinh hoạt	12	108,6
		Chăn nuôi	3	20
	Nguồn thải tập trung (nguồn thải điểm)	Khu công nghiệp, cụm công nghiệp	-	-
		Làng nghề, sản xuất dịch vụ	8	2.044,9
		Nông nghiệp	-	-

Tổng hợp khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Dâu được thể hiện ở bảng 13.

Bảng 13. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Dâu.

Đơn vị: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	TSS	NH ₄ ⁺	Pb	Fe
1	Đoạn 1	-764,18	-868,01	-421,69	-530,24	-12,72	-66,20
2	Đoạn 2	-212,35	-293,21	-11,83	-192,08	-5,99	-13,93
3	Đoạn 3	-144,7	-178,57	-106,9	-50,01	-4,58	-11,15

Như vậy, dọc sông Dâu chất lượng nước bị suy giảm. Các thông số ô nhiễm hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận tải lượng thông số ô nhiễm.

3.4. Sông Ngũ Huyện Khê

Tổng hợp khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Ngũ Huyện Khê được thể hiện ở bảng 14.

Bảng 14. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Ngũ Huyện Khê.

Đơn vị: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	NH ₄ ⁺	Pb	Cd	Cu	Fe	Zn
1	Đoạn 1	-1.434,9	-2.971,0	-410,5	-10,0	-4,1	-142,8	-1,7	-388,9
2	Đoạn 2	-250,0	-343,8	-50,7	-6,3	-5,4	-62,2	14,1	-30,7
3	Đoạn 3	-2.285,1	-3.738,7	-262,3	-6,6	-6,9	-32,5	-84,9	-1.326
4	Đoạn 4	-7.757,2	-12.889	-795,7	-6,4	-7,3	-796,1	-338,2	-58,5
5	Đoạn 5	-8.424,9	-15.884	-58,1	-1,5	-5,2	-287,4	-716,8	-7.085
6	Đoạn 6	-7.022,6	-11.640	-288,0	-85,2	-6,3	-195,6	-535,8	-265,5
7	Đoạn 7	-51.602	-86.214	-783,4	-10,2	-5,3	-535,7	-3.074	-6.057

Dọc sông Ngũ Huyện Khê từ khi vào tỉnh Bắc Ninh đến trước khi đổ vào sông Cầu tại Trạm bơm tiêu Vạn An, huyện Yên Phong chất lượng nước suy giảm nghiêm trọng. Tải lượng hiện có trong sông tính toán từ kết quả quan trắc định kỳ của tỉnh và kết quả phân tích chất lượng nước mặt sông Ngũ Huyện Khê của đề tài lớn hơn tải lượng tối đa cho phép trong QCVN 08-MT:2015/BTNMT (cột A2), ngoài ra còn chưa xét đến tải lượng các nguồn thải đổ vào sông. Các chỉ tiêu chất lượng nước hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm.

3.5. Sông Ngụ

Tổng hợp khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Ngụ được thể hiện ở bảng 15.

Bảng 15. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Ngụ.

Đơn vị: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	TSS	NH ₄ ⁺	Fe
1	Đoạn 1	-1.824	-1.362	-369,9	-900,6	-93,3
2	Đoạn 2	-9.623,8	-15.027,8	-274,9	-3.502,6	-693,7
3	Đoạn 3	-912	-458,5	3.881,9	183,5	82,0
4	Đoạn 4	-5.042,6	-7.367,9	4.098,6	185,2	47,4
5	Đoạn 5	-5.059,4	-2.643,4	4.956,2	177,8	62,4
6	Đoạn 6	-2.966,8	-3.898,9	2.481,6	126,6	82,0

Dọc sông Ngụ chất lượng nước có ô nhiễm hữu cơ nhẹ, đoạn sông đầu tiên chảy qua xã Đại Bái chất lượng nước suy giảm nghiêm trọng, các chỉ tiêu hữu cơ và kim loại đều không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng. Tuy nhiên, từ đoạn 3 trở đi chất lượng nước có phần cải thiện, các thông số chất lượng nước hoàn toàn có thể tiếp nhận thêm tải lượng của chúng trên sông.

3.6. Sông Tào Khê

Tổng hợp khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Tào Khê được thể hiện ở bảng 16.

Bảng 16. Khả năng tiếp nhận nước thải, sức chịu tải của sông Tào Khê.

Đơn vị: kg/ngày.

TT	Đoạn sông	BOD ₅	COD	NH ₄ ⁺	Pb	Cd	Cu	Fe	Zn
1	Đoạn 1	107,1	378,8	2,4	-5,45	-10,89	-140,9	-8,46	-5,791
2	Đoạn 2	-380,95	-464,4	-7,57	-271,8	-10,28	-133,37	-9,30	-102,9
3	Đoạn 3	-751,20	-1.100,6	-70,6	-9,37	-12,10	-329,6	-20,13	-1.433
4	Đoạn 4	-1.329,2	-2.072,2	-24,1	-271,9	-10,29	-134,4	-54,18	-105,1
5	Đoạn 5	-1.003,3	-1.533,6	-314,6	-10,28	-10,28	-261,3	-17,24	-52,6
6	Đoạn 6	-705,4	-1.032,0	7,66	-10,28	-3,63	-692,5	-1,52	-1.336

Có thể thấy, dọc sông Tào Khê đến trước khi đổ vào sông Thái Bình tại Trạm bơm tiêu Hiền Lương, huyện Quế Võ, tỉnh Bắc Ninh, càng về hạ nguồn chất lượng nước càng giảm nghiêm trọng. Tải lượng hiện có trong sông tính toán từ kết quả quan trắc định kỳ của tỉnh và kết quả phân tích chất lượng nước mặt Ngòi Tào Khê đều lớn hơn tải lượng tối đa cho phép theo QCVN 08-MT:2015/

BTNMT (cột A2). Riêng đoạn 1 còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng nhóm các chất hữu cơ gồm BOD₅ có thể tiếp nhận thêm được 107,1 kg/ngày, COD 378,8 kg/ngày; NH₄⁺ 2,4 kg/ngày.

Khả năng tiếp nhận nước thải giữa các sông được thể hiện ở bảng 17.

Bảng 17. So sánh khả năng tiếp nhận nước thải giữa các sông.

Sông	Đoạn 1	Đoạn 2	Đoạn 3	Đoạn 4	Đoạn 5	Đoạn 6	Đoạn 7
Sông Bùi	Còn khả năng tiếp nhận	Còn khả năng tiếp nhận Pb, Fe					
Sông Đồng Khởi	Còn khả năng tiếp nhận	Còn khả năng tiếp nhận					
Sông Dâu	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận				
Sông Ngũ Huyện Khê	Không còn khả năng tiếp nhận	Còn khả năng tiếp nhận với Fe	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận
Sông Ngụ	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Còn khả năng tiếp nhận với TSS, Fe, NH ₄ ⁺	Còn khả năng tiếp nhận với TSS, Fe, NH ₄ ⁺	Còn khả năng tiếp nhận với TSS, Fe, NH ₄ ⁺	Còn khả năng tiếp nhận với TSS, Fe, NH ₄ ⁺	Còn khả năng tiếp nhận
Sông Tào Khê	Còn khả năng tiếp nhận BOD ₅ , COD, NH ₄ ⁺	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận	Không còn khả năng tiếp nhận

Kết quả bảng 17 cho thấy, mức độ ô nhiễm của sông Ngũ Huyện Khê, sông Dâu và sông Tào Khê là cao nhất, khả năng tiếp nhận nước thải gần như không còn. Các sông bị ô nhiễm ở mức độ nhẹ hơn là sông Ngụ và sông Bùi, sông có chất lượng nước tốt nhất là sông Đồng Khởi, các thông số ô nhiễm đều còn khả năng tiếp nhận. Nguyên nhân dẫn đến tình trạng này là do lưu lượng xả thải vào các sông khác nhau. Nếu tải lượng nguồn thải vượt quá khả năng tự làm sạch của sông sẽ dẫn đến sông bị ô nhiễm. Kết quả của nghiên cứu này là cơ sở để tỉnh Bắc Ninh công bố thông tin về môi trường các dòng sông, đoạn sông không còn khả năng chịu tải theo quy định điểm d, khoản 3, điều 8 của Luật Bảo vệ môi trường năm 2020 [8]. Đồng thời, tỉnh Bắc Ninh cần ban hành những quy định về cấp phép xả thải qua đó có thể kiểm soát nguồn thải để bảo vệ chất lượng nước của hệ thống sông nội tỉnh phục vụ cho sinh hoạt và sản xuất nông nghiệp.

4. Kết luận

Đối với sông Ngũ Huyện Khê: Cả dòng sông đều ở tình trạng bị ô nhiễm do phải tiếp nhận một lượng lớn nước thải sinh hoạt, sản xuất của các hộ dân khu vực Đông Thọ, Phong Khê, đặc biệt là nước thải của các cơ sở sản xuất, tái chế giấy. Các chỉ tiêu chất lượng nước hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm.

Đối với sông Tào Khê: Đoạn 1 của sông còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng nhóm các chất hữu cơ gồm: BOD₅ có thể tiếp

nhận thêm được 107,1 kg/ngày, COD 378,8 kg/ngày; NH_4^+ 2,4 kg/ngày. Từ đoạn 2 đến đoạn 6, các chỉ tiêu chất lượng nước hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm của các nguồn thải.

Đối với sông Ngụ: Đoạn 1 và 2 chất lượng nước suy giảm nghiêm trọng, các chỉ tiêu hữu cơ và kim loại nặng đều không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm. Tuy nhiên, từ đoạn 3 đến 6, chất lượng nước có phần được cải thiện, các thông số chất lượng nước hoàn toàn có thể tiếp nhận thêm tải lượng của sông.

Đối với sông Dâu: Cả 3 đoạn của sông Dâu đều có chất lượng nước suy giảm. Các chỉ tiêu thông số hữu cơ, kim loại nặng hoàn toàn không còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm của các nguồn thải.

Đối với sông Bùi: Chất lượng nước sông Bùi có thể đánh giá bị ô nhiễm nhẹ, đoạn 1 sông Bùi hoàn toàn còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng chất ô nhiễm, nhưng đến đoạn 2, nhóm hữu cơ gồm BOD_5 , COD, NH_4^+ , chỉ tiêu Fe và Pb còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng nhưng ở giá trị khiêm tốn.

Đối với sông Đồng Khởi: Cả dòng sông đều có chất lượng nước khá tốt, các thông số chất lượng nước như: BOD_5 , COD, NH_4^+ , Pb và Fe hoàn toàn còn khả năng tiếp nhận thêm tải lượng của chúng.

So sánh mức độ ô nhiễm giữa các sông cho thấy mức độ ô nhiễm của sông Ngũ Huyện Khê, sông Dâu và sông Tào Khê là cao nhất, khả năng tiếp nhận nước thải gần như không còn. Các sông bị ô nhiễm ở mức độ nhẹ hơn đó là sông Ngụ và sông Bùi, sông có chất lượng nước tốt nhất là Đồng Khởi.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này là một phần của Đề tài: “Nghiên cứu sức chịu tải ô nhiễm môi trường nước thải từ các khu công nghiệp, cụm công nghiệp, làng nghề ảnh hưởng đến đất sản xuất nông nghiệp; đề xuất giải pháp bảo vệ môi trường đất sản xuất nông nghiệp tỉnh

Bắc Ninh” được thực hiện trong thời gian từ tháng 6/2020 đến tháng 9/2022. Để thực hiện và hoàn thành công trình khoa học này, nhóm nghiên cứu đã nhận được sự hỗ trợ, giúp đỡ từ nhiều cơ quan, tổ chức và cá nhân, đặc biệt là UBND tỉnh Bắc Ninh, Sở Khoa học và Công nghệ Bắc Ninh đã cấp kinh phí để thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bac Ninh Department of Natural Resources and Environment (2019), *Report on Environmental Status of Bac Ninh Province for 5 Years (2015-2019)* (in Vietnamese).
- [2] T.V. An (2014), *Assessing The Current State of Surface Water Quality of Duong River Flowing Through Tien Du District, Bac Ninh Province*, Master's Thesis, Vietnam Academy of Agriculture (in Vietnamese).
- [3] L.T. Hai (2013), *Summary Report on The Topic “Research on Assessment of Carrying Capacity and Zoning of Wastewater Discharge into The Receiving Water of Ba Lai River, Ben Tre Province”*, Institute of Environment and Natural Resources - National University (in Vietnamese).
- [4] N.T. Hang, N.T.Q. Hùng, N.M. Ky, et al. (2018), “Research on the current status of water quality and assessment of the ability to receive wastewater from Dong Nai River in the period 2012-2016: The section flowing through the province Dong Nai”, *Journal of Agricultural Science and Technology*, **2(3)**, pp.889-902 (in Vietnamese).
- [5] N.M. Lam (2013), *Research to Evaluate The Carrying Capacity and Propose Solutions to Protect Water Quality of Vam Co Dong River - Long An Province*, Doctoral Thesis, Institute of Environment and Natural Resources - National University Ho Chi (in Vietnamese).
- [6] Ministry of Natural Resources and Environment (2017), *Circular No. 76/2017/TTBTNMT Regulating The Assessment of Wastewater Receiving Capacity and Carrying Capacity of River and Lake Water Sources* (in Vietnamese).
- [7] Ministry of Natural Resources and Environment (2015), *QCVN 08-MT:2015/BTNMT - National Technical Regulations on Surface Water Quality* (in Vietnamese).
- [8] National Assembly (2020), *Law on Environmental Protection (Point d, Clause 3, Article 8)* (in Vietnamese).

Phân tích đặc trưng lưu vực phát sinh lũ bùn đá - lũ quét và cơ chế tác động của lũ ở lưu vực suối Nậm Păm

Vũ Bá Thao*, Nguyễn Thị Thu Hương

Phòng Nghiên cứu Địa kỹ thuật, Viện Thủy Công, Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam, 3/95 Chùa Bộc, phường Trung Liệt, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 18/4/2023; ngày chuyển phản biện 21/4/2023; ngày nhận phản biện 19/5/2023; ngày chấp nhận đăng 23/5/2023

Tóm tắt:

Cơ chế tác động là cơ sở cơ bản để đề xuất các giải pháp phòng tránh lũ bùn đá - lũ quét (LBĐ-LQ). Nghiên cứu này thông qua khảo sát thực địa và phân tích đặc trưng hình thái lưu vực của trận LBĐ-LQ xảy ra đêm ngày 2/8/2017 và rạng sáng 3/8/2017 tại xã Nậm Păm, huyện Mường La, tỉnh Sơn La nhằm làm sáng tỏ cơ chế tác động và đặc trưng hình thái các chi lưu vực thuộc lưu vực suối Nậm Păm. Đặc trưng hình thái lưu vực được phân tích theo hướng lượng hóa quan hệ giữa các tham số diện tích, độ dốc, cao độ, chiều dài, hệ số Melton... nhằm góp phần bổ sung cơ sở dữ liệu nhận diện các lưu vực nguy cơ cao phát sinh LBĐ. Trận LQ tại lưu vực suối Nậm Păm năm 2017 là loại hình đa thiên tai chuyển hóa từ tai biến địa chất phát sinh do mưa chuyển hóa thành LQ. Quá trình chuyển hóa bắt đầu từ cao xuống thấp, từ “trượt lở” diện rộng trên các sườn núi do mưa thành “LBĐ” tập trung ở khe suối lưu vực cấp một, rồi chuyển thành “LBĐ-LQ” trong suối lưu vực cấp 2, sau đó thành “LQ-LBĐ” ở suối lưu vực cấp 3 và chuyển hóa thành “LQ” ở lưu vực cấp 4.

Từ khóa: cơ chế tác động, hình thái lưu vực, lũ bùn đá, lũ quét.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Lũ, LQ, LBĐ là một số trong hàng loạt thiên tai có ảnh hưởng nghiêm trọng tại Việt Nam. Theo Quyết định số 18/2021/QĐ-TTg [1]: Lũ là hiện tượng mực nước sông dâng cao trong khoảng thời gian nhất định sau đó xuống; LQ là lũ xảy ra bất ngờ trên sườn dốc và trên các sông suối nhỏ miền núi, dòng chảy xiết, thường kèm theo bùn đá, lũ lên nhanh, xuống nhanh, có sức tàn phá lớn. Về khái niệm LBĐ, theo V.C. Minh (1996) [2]: Lũ ở khu vực miền núi kèm theo bùn, đất, đá, hoặc gỗ trôi, xảy ra trong thời gian rất nhanh, có sức tàn phá lớn được gọi là LBĐ”; theo V.B. Thao và cs (2021) [3]: LBĐ là hiện tượng do mưa lớn tạo thành dòng lũ cuốn theo đất sạt lở trên sườn núi và đất đá trong lòng sông, suối tạo ra LBĐ chảy rất nhanh và mạnh xuống hạ lưu. Trong quá trình chảy xuống hạ lưu, dòng LBĐ này gây xói lở lòng dẫn và cuốn theo các tảng đá, khúc gỗ lớn trên đường đi của nó, sau đó lan rộng tại cửa ra của sông, suối và gây thiệt hại cho khu vực dân cư xung quanh.

Trên thế giới nhiều quốc gia đã nghiên cứu về đặc trưng lưu vực LBĐ. D.J. Wilford và cs (2004) [4] phân chia lũ miền núi thành 3 loại là lũ lụt với chiều dài lưu vực lớn hơn 9 km; LQ kèm theo một phần bùn đá với chiều dài lưu vực trong khoảng 2,7-9 km và LBĐ có chiều dài lưu vực 0,5-2,7 km.

L. Marchi và cs (2004) [5] phân tích LBĐ tại phía đông dãy An-Pơ nước Ý phát hiện 72% lưu vực có diện tích nhỏ hơn 5 km² và 91% lưu vực có diện tích nhỏ hơn 10 km²; 92% lưu vực LBĐ có chiều dài ngắn hơn 6 km; 71% lưu vực có độ dốc lòng dẫn trong khoảng 20-50% và độ dốc suối trung bình là 38,5%.

K.K. Suk (2008) [6] cho biết, LBĐ xảy ra ở lưu vực rất nhỏ với diện tích trong khoảng 0,01-0,65 km², lũ phát sinh chủ yếu từ nguyên nhân trượt lở các mái dốc có độ dốc 29-55°. Tiêu chuẩn quy hoạch và thiết kế công trình đập chắn LBĐ của Nhật Bản chỉ ra diện tích lưu vực LBĐ từ 0,1 đến 5,0 km² [7]. Lũ xảy ra tại suối có độ dốc lòng dẫn lớn hơn 2° gọi là LBĐ và nhỏ hơn 2° thì gọi là LQ. Lưu vực LBĐ chia thành 3 khu vực: khu phát sinh với độ dốc lòng dẫn >15°, khu dịch chuyển có độ dốc 10-20° và khu lắng đọng có độ dốc 2-15°. Theo tiêu chuẩn DZ 0220-2006 của Trung Quốc phân loại một số đặc trưng lưu vực LBĐ: Độ dốc trung bình lòng dẫn thường lớn hơn 3° và xảy ra phổ biến ở suối có độ dốc trung bình lòng dẫn lớn hơn 6°. Chênh cao lưu vực lớn hơn 300 m. Diện tích lưu vực chia làm 4 nhóm gồm: 0,2-5 km², 5-10 km², 10-100 km² và >100 km², trong đó LBĐ phát sinh nhiều nhất tại lưu vực có diện tích khoảng 0,2-5 km² và 5-10 km² [8].

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

Impact mechanisms and morphological characteristics of Nam Pam debris flow - flash flood catchment

Ba Thao Vu*, Thi Thu Huong Nguyen

Department of Geotechnical Research Engineering, Hydraulic Construction Institute,
Vietnam Academy for Water Resources,
3/95 Chua Boc Street, Trung Liet Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 18 April 2023; revised 19 May 2023; accepted 23 May 2023

Abstract:

Understanding the mechanisms and damages caused by debris flows and flash floods is crucial for proposing effective mitigation countermeasures. This study aims to clarify the impact mechanisms and morphological characteristics of a debris flow and flash flood event that occurred from the night of August 2, 2017 to the early morning of August 3, 2017, in Nam Pam commune, Muong La district, Son La province. The study involved field surveys and analysis of the morphological characteristics of the sub-catchments within the Nam Pam stream catchment. The morphological characteristics of the catchment area were analysed by quantifying the relationships between parameters such as area, slope, elevation, length, Melton coefficient... contributing to supplementing the database for identifying high-risk catchment areas prone to debris flows. The 2017 flash flood event in the Nam Pam stream catchment was a multi-hazard phenomenon resulting from rainfall-induced geological transformations. The transformation process started from higher elevations, with widespread landslides caused by rainfall transforming into concentrated "debris flows" in the primary sub-catchment channels, then transitioning into "debris flow-flash floods" in the secondary sub-catchments, followed by "flash floods-debris flows" in the tertiary sub-catchments, and ultimately transforming into "flash floods" in the fourth-order catchment area.

Keywords: debris flows, flash flood, impact mechanisms, morphological characteristics of the catchment.

Classification number: 2.7

Tại Việt Nam, C.D. Dư và cs (2003) [9] đã phân chia những miền hoạt động chính của LQ gồm: khu vực sinh lũ, khu vực tập trung dòng LQ và khu vực chịu lũ. Các tác giả đã đưa ra đặc trưng của 22 lưu vực sông đã xảy ra LQ. Theo đó, giá trị trung bình của một số đặc trưng được tính toán lại như sau: diện tích lưu vực sông trung bình là 584 km²; chiều dài lưu vực sông trung bình là 40 km; chiều rộng lưu vực sông trung bình là 12,4 km; các sông bắt nguồn từ cao độ trung bình là 1232 m; độ dốc lưu vực trung bình là 26,2%; hệ số hình dạng lưu vực trung bình là 0,41. Như vậy, có thể nhận thấy các thông số về đặc trưng hình thái của lưu vực đã từng xảy ra LQ như diện tích, chiều dài, chiều rộng là khá lớn, phù hợp với một số trận LQ xảy ra trên các lưu vực rộng lớn như sông Kiến Giang, Gianh, Đà Rằng, Cà Ty và Lòng Sông. Tuy nhiên, với một số trận lũ có tính chất đặc biệt như đã từng xảy ra ngày 27/6/1990 và 27/7/1991 trên lưu vực Nậm Lay [10], các thông số này dường như chưa phù hợp. Sở dĩ tồn tại hạn chế trên là do ở Việt Nam, các nhà nghiên cứu trước đây đã đánh đồng hai khái niệm LQ và LBD trong khi thực tế, hai loại lũ này có nhiều khác biệt. Nghiên cứu này căn cứ trận LBD-LQ Nậm Păm để luận giải sáng tỏ hơn sự khác biệt này.

Sau này, một số nghiên cứu đã đi sâu hơn về đặc tính và đặc trưng lưu vực LQ, LBD. D.D. Bac và cs (2008) [11] thống kê LBD-LQ thường phát sinh ở lưu vực suối hoặc thung lũng nhỏ, chiều dài khoảng 4-10 km. P.D. Pha và cs (2014) [12] chia cấu trúc dòng LQ-LBD thành 3 đới là sinh lũ, vận chuyển và tích tụ. D.M. Ngọc (2014) [13] nghiên cứu LBD tại các thôn thuộc xã Tân Nam, huyện Quang Bình, tỉnh Hà Giang xảy ra năm 2002 cũng thấy rằng diện tích lưu vực LBD từ 0,78 đến 3,1 km². Như vậy, các nghiên cứu có chung phát hiện là LBD xảy ra ở lưu vực suối nhỏ, độ dốc lớn, dòng chảy siết, hàm lượng bùn đá lớn, có sức tàn phá nặng nề, tuy vậy, các nghiên cứu này chưa đi sâu thống kê và phân tích lượng hóa các đặc trưng lưu vực LBD. V.B. Thao và cs (2022) [14] đã đưa ra đặc trưng chung của một số lưu vực LBD khu vực miền núi phía Bắc: Diện tích lưu vực LBD thường nhỏ hơn 20 km², phổ biến nhất là 0,6-5,0 km², trung bình khoảng 8 km²; chiều dài lưu vực LBD ngắn hơn 6 km, ít xảy ra với chiều dài trên 8 km; cao độ cửa ra lưu vực LBD thường thấp hơn 600 m, phổ biến từ 200 đến 600 m; độ chênh cao lưu vực LBD lớn hơn 500 m, phổ biến trong khoảng 500-1200 m; độ dốc trung bình lòng suối lớn hơn 10% (6°), phổ biến là 10-30% (6-18°); độ dốc lưu vực LBD lớn hơn 15% (9°), đa số 20-40% (11,5-23,0°). Nghiên cứu trên đã thống kê tập trung loại LBD, tuy nhiên một số trận LQ-LBD hỗn hợp như Hát Lìu, Ngòi Thia... chưa tách riêng từng lưu vực nhỏ LBD thuộc lưu vực lớn LQ.

Trong nghiên cứu này, thông qua thu thập, phỏng vấn, điều tra, đo đạc thực địa, sử dụng ảnh vệ tinh và bản đồ địa hình, để lập sơ đồ phân tích cơ chế tác động và đặc trưng lưu vực LBD phân bố tại xã Nậm Păm, huyện Mường La, tỉnh Sơn La, từ đó góp phần làm sáng tỏ những đặc trưng của LBD-LQ tại Nậm Păm nói riêng và LBD nói chung.

2. Cơ chế tác động của LBD-LQ tại Nậm Păm

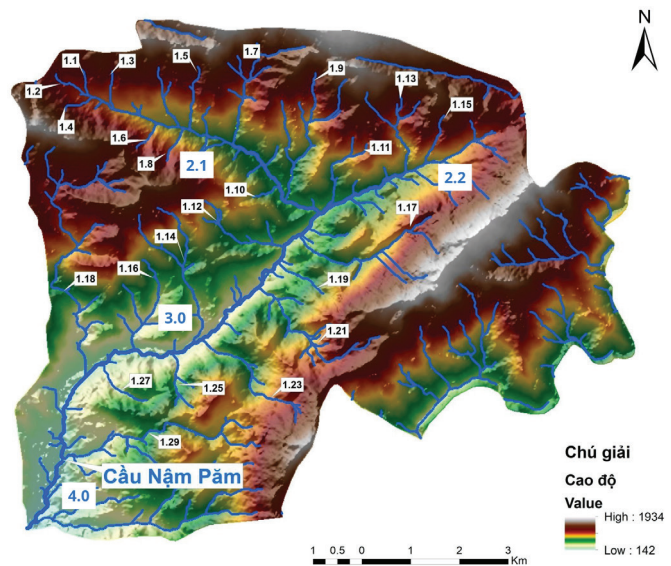
2.1. Tình hình chung về LBD-LQ Nậm Păm

Trận lũ tại lưu vực suối Nậm Păm xảy ra đêm ngày 2/8/2017 và rạng sáng 3/8/2017 có đặc tính đa thiên tai, là sự chuyển hóa từ trượt lở, sạt lở, kết hợp với nước mưa thành LBD trên các lưu vực cấp 1; tiếp theo chuyển hóa thành LBD-LQ trên lưu vực cấp 2; chuyển hoá thành LQ-LBD trên lưu vực cấp 3; và đến khi chảy vào lưu vực cấp 4 chuyển hóa thành LQ. Do đó, để đảm bảo tính thống nhất và phù hợp với đặc tính của trận lũ, tác giả gọi trận lũ này là LBD-LQ Nậm Păm 2017.

Khoảng một tuần trước ngày xảy ra LBD-LQ trên địa bàn xã Nậm Păm liên tục có mưa nhỏ, đến ngày 2/8/2017 xảy ra mưa lớn. Lượng mưa lũy tích trong vòng 24 giờ (tính từ 13 giờ ngày 2/8/2017 đến 13 giờ ngày 3/8/2017) đạt khoảng 100 mm. Mưa lớn tổ hợp cùng với những yếu tố bất lợi về địa hình dốc, địa mạo lưu vực lòng chảo thuận lợi tập trung nước, địa chất có nhiều đất đá rời rạc đã hình thành nên trận LBD-LQ lớn nhất trong lịch sử 70 năm trên toàn bộ các lưu vực suối Nậm Păm chảy qua địa bàn xã Nậm Păm và một phần thị trấn Ít Ong. Người dân bản địa xác nhận chưa từng xảy ra trận lũ có quy mô tương tự. Trận lũ đã gây ra những thiệt hại nặng nề về người và tài sản, để lại thách thức vô cùng lớn đối với người dân và chính quyền trong tái thiết, phục hồi sinh kế.

2.2. Cơ chế tác động của LBD-LQ

Nghiên cứu tiến hành điều tra 24 lưu vực suối cấp 1 đã xảy ra LBD vào ngày 2-3/8/2017 thuộc lưu vực suối Nậm Păm, xã Nậm Păm, huyện Mường La, tỉnh Sơn La. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành phỏng vấn người dân và cán bộ địa phương về tình hình thiên tai, mức độ thiệt hại do LBD; khảo sát xác định phạm vi lưu vực LBD và tính toán một số đặc trưng lưu vực LBD. Sơ đồ các lưu vực đã xảy ra LBD-LQ tại Nậm Păm được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ các lưu vực xảy ra LBD-LQ Nậm Păm 3/8/2017. Các ký hiệu từ 1.1 đến 1.29 thể hiện các lưu vực suối LBD cấp 1: các suối có cửa ra đổ trực tiếp vào suối Piêng, Nậm Chiến hoặc Nậm Păm; ký hiệu 2.1, 2.2 thể hiện các lưu vực suối LBD cấp 2: suối Piêng (2.1) và Nậm Chiến (2.2); ký hiệu 3.0 thể hiện lưu vực LBD-LQ cấp 3: suối Nậm Păm đoạn từ điểm hợp lưu của suối Piêng và Chiến đến đoạn suối Nậm Păm bị uốn cong, thu hẹp; ký hiệu 4.0 thể hiện lưu vực LQ cấp 4: suối Nậm Păm đoạn từ vị trí bị uốn cong, thu hẹp đến cầu Nậm Păm và một phần thị trấn Ít Ong.

Các lưu vực này được phân chia thành các cấp khác nhau. Phân chia cấp lưu vực, cơ chế phát sinh và tác động của các suối thuộc hệ thống suối Nậm Păm được trình bày ở bảng 1. Một số hình ảnh điều tra thực địa được thể hiện ở hình 2.

LBD-LQ đã gây những thiệt hại nặng nề cho xã Nậm Păm và một phần thị trấn Ít Ong. Về người, tài sản, cơ sở hạ tầng khu vực: 13 người chết, 2 người mất tích, 15 người bị thương, 279 nhà ở bị sập đổ, cuốn trôi, 159 nhà bị sạt lở, hư hỏng nhẹ, 140 nhà phải di chuyển, 15 điểm trường bị thiệt hại, ảnh hưởng. Về nông nghiệp: lũ đã làm sạt lở, vùi lấp, xói mòn, cuốn trôi khoảng 282 ha lúa, 304 ha cây màu trên nương, 2.500 con gia súc, 15.790 con gia cầm và 56 ha ao nuôi cá. Về thủy lợi: 9 phai đập, 10.500 m kênh mương, 2.000 m kè bị vùi lấp, cuốn trôi. Về giao thông: 6,83 km đường bị sạt lở, hư hỏng, 0,44 km bị ngập, 49 cầu, cống bị cuốn trôi, hư hỏng, trong đó cầu Nậm Păm bị lũ cuốn trôi cả hai đầu cầu. Về đường điện lưới: 170 cột điện cao thế, trung thế bị sạt lở, nghiêng, gãy đổ, 1 trạm biến áp bị lũ cuốn trôi, hư hại.

Thống kê thiệt hại cho thấy, phần lớn những bản nằm trong phạm vi giao thoa cửa ra của các dòng LBD-LQ đổ ra từ các suối cấp 1 và cấp 2 hoặc suối cấp 1 và cấp 3 đều

Bảng 1. Cơ chế tác động của LBD-LQ tại các lưu vực suối Nậm Păm.

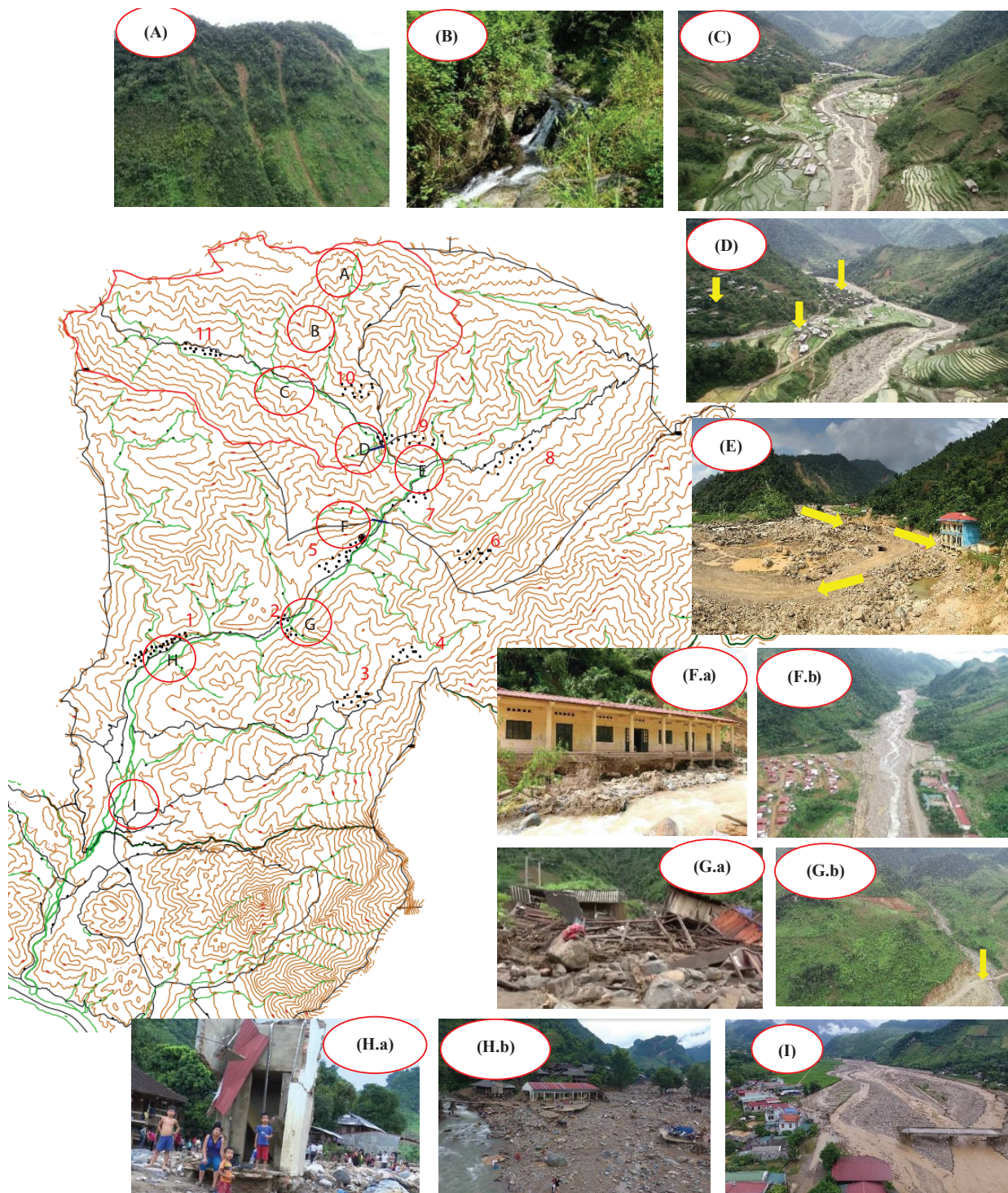
Cấp suối/loại lũ	Khu vực	Cơ chế tác động	Đối tượng thiệt hại
Suối cấp 1: (LBD): Gồm các suối nhánh được ký hiệu từ 1.1 đến 1.29 ở hình 1. Các suối cấp 1 ở Nậm Păm có độ dốc lòng suối trung bình khoảng 15°	Khu vực hình thành	- Xói mòn lớp bề mặt, tạo rãnh xói, nương xói trên sườn dốc. - Trượt lở dạng trượt nông hàng loạt với độ dày khoảng 0,5-1,5 m trên sườn đồi, sườn núi. - Sạt lở, đá lăn, đá rơi từ sườn đồi, sườn núi, vách núi. - Địa hình khu vực hình thành thường có dạng phẳng, thuận lợi cho tập trung nước mưa. Độ dốc sườn đồi núi thường trên 25°.	- Thảm phủ. - Rừng tự nhiên, rừng trồng. - Ruộng lúa, ngô. - Nhà cửa, ruộng vườn trên sườn núi.
	Khu vực dịch chuyển	- Trượt lở bờ suối và thêm suối do dòng lũ đổ về từ khu vực phát sinh. - Xói và dịch chuyển đất đá trầm tích tại lòng suối hòa cùng với LBD. - Đá tảng, cuội tảng, cây trôi và đập, xô đẩy cơ sở hạ tầng, nhà cửa, ruộng vườn. - Mặt cắt ngang lòng dẫn: Suối ở khu vực dịch chuyển hình chữ V, thường có đoạn mặt cắt bị co hẹp, gây nghẽn, lấp dòng. Độ dốc lòng dẫn thường từ 10 đến 25°.	- Nhà cửa, chuồng trại trên thềm suối, ven suối bị đổ, sập, cuốn trôi. - Ruộng canh tác dọc theo bờ và lòng suối bị vùi lấp, cuốn trôi.
	Khu vực lắng đọng	- Khu vực lắng đọng bao gồm dọc lòng suối và tại cửa ra lưu vực, còn gọi là nón phóng vật. - Đá tảng, cuội tảng, cây trôi và đập, xô đẩy, vùi lấp cơ sở hạ tầng, nhà cửa, ruộng vườn. - Một phần đá tảng, cuội tảng, cây trôi chảy xuống lưu vực cấp 2. - Mặt cắt ngang lòng dẫn: Suối ở khu vực lắng đọng thường có hình chữ U, mặt cắt mở rộng, độ dốc lòng dẫn giảm xuống còn từ 10 xuống 2°.	- Nhà cửa, trường học, đường giao thông, cống bị vùi lấp, xô đổ, cuốn trôi. - Ruộng, vườn, chuồng, trại bị phá hủy. - Khu vực cửa suối là nơi bị thiệt hại nặng nề nhất trong lưu vực cấp 1. Đây là nơi có địa hình thoải, bằng phẳng, rộng nên thường được người dân chọn làm nơi xây nhà ở định cư và chính quyền chọn làm nơi xây trường học. Các nơi chịu ảnh hưởng nặng nề của LBD do suối cấp 1 gồm: bản Piêng, Hóc, Huổi Liêng và Hua Nậm.
Suối cấp 2: (LBD-LQ): Gồm suối Piêng và Chiến. Suối Piêng là hợp lưu của các suối cấp 1 (từ 1.1 đến 1.10). Suối Chiến là hợp lưu của các suối cấp 1 gồm: 1.11, 1.13, 1.15. Độ dốc lòng dẫn suối cấp 2 trung bình khoảng 6°.	Nhiều dòng LBD từ lưu vực suối cấp 1 đổ vào suối cấp 2 tạo thành LBD-LQ. Hàm lượng bùn đá và kích thước đá giảm so với LBD ở lưu vực suối cấp 1.	- Một phần vật liệu đất đá từ LBD suối cấp 1 chảy vào suối cấp 2, phá hủy bờ kè, đường giao thông, đất đá, cây khô tiếp tục dịch chuyển trong lòng suối cấp 2. - Trượt lở đất đá hai bờ suối và thêm suối. Hàm lượng vật chất đất đá trong dòng lũ ít hơn và kích thước đá tảng, cuội tảng nhỏ hơn LBD ở lưu vực cấp 1. - Đá, cuội dạng lũ tích tại lòng suối bị xô và cuốn trôi bổ sung thêm nguồn vật chất cho dòng lũ. - Vật chất đất đá lắng đọng một phần ở lưu vực cấp 2 và một phần đá nhỏ, cuội, cát, đất, cây, tiếp tục cuốn theo dòng lũ đổ về suối cấp 3. - Xô đẩy, va đập, bồi lắng, vùi lấp. - Mặt cắt ngang lòng dẫn mở rộng hình chữ U.	- Nhà cửa, trường học xây dựng ở thềm suối bị phá hủy, như điểm trường tiểu học Nậm Păm. - Đường giao thông, cầu, cống, kè bị vùi lấp, xô đổ, cuốn trôi. - Ruộng, vườn, chuồng, trại bị phá hủy. - Bản làng xây dựng dọc thềm suối bị phá hủy. Chiều cao dòng lũ phá hủy trung bình là 7 m tính từ mặt nước dòng suối vào mùa cạn. Các bản làng bị thiệt hại bởi dòng cấp 2 là: Hua Piêng, Huổi Sỏi, Piêng, Ít.
Suối cấp 3: (LQ-LBD): Là suối Nậm Păm từ đoạn ngã ba suối Piêng - Nậm Chiến đến khe hẹp trước cầu Nậm Păm. Độ dốc lòng dẫn trung bình khoảng 2,5°.	Nhiều dòng LBD từ suối cấp 1 và dòng LBD-LQ ở suối cấp 2 đổ về suối cấp 3 tạo thành LQ-LBD. Hàm lượng bùn đá và kích thước đá giảm so với LBD-LQ ở lưu vực suối cấp 2.	- Dòng LQ-LBD mang ít hàm lượng vật chất đất đá và kích thước đá nhỏ, chủ yếu tác động làm xói lòng dẫn và xói bờ suối, bờ sông, phá hủy ruộng, kè, kênh mương, đường và nhà dân dọc ven suối. - Xô đẩy, va đập, bồi lắng, vùi lấp. - Mặt cắt ngang lòng dẫn mở rộng hình chữ U.	- Xói, phá hủy bờ kè, mở rộng lòng dẫn, làm sụt đổ nhà dọc ven suối, phá hủy 9 km đường tỉnh lộ 109. - Vùi lấp, cuốn trôi ruộng vườn, chuồng trại, ao nuôi. - Cuốn trôi các phương tiện giao thông. - Các bản bị thiệt hại nặng nề gồm: Bàu, Hóc, Huổi Liêng, Hua Nậm.
Suối cấp 4: (LQ): Là suối Nậm Păm khe hẹp trước cầu Nậm Păm chảy qua thị trấn Ít Ong. Độ dốc lòng dẫn trung bình khoảng 1,5°.	LQ-LBD ở suối cấp 3 đổ về suối cấp 4 thành LQ. Hàm lượng bùn cát, đá rất nhỏ, chiếm dưới 10% so với tổng lượng dòng lũ. Thành phần vật chất không có đá tảng, cuội tảng.	- LQ, lưu lượng lớn, gây xói lòng, xói lở mạnh bờ kè, đường giao thông, mở trụ cầu. - Mặt cắt ngang lòng dẫn rất rộng, thường được cải tạo thành ruộng canh tác lúa nước của nhân dân.	- Xói, phá hủy bờ kè, đường giao thông. - Xói lở mở cầu, gây sập hai đầu cầu Nậm Păm. - Vùi lấp ruộng.

chịu thiệt hại nặng nề về người và tài sản. Đó là các bản: Hua Nậm, Huổi Liêng, Hóc, Piêng. Các bản chịu ảnh hưởng chỉ bởi một suối thuộc các cấp 2, 3 hoặc 4 có mức độ thiệt hại nhỏ hơn. Đối với thị trấn Ít Ong, vì khu vực có dân cư tập trung đông đúc, nhiều công trình cơ sở hạ tầng được xây dựng nên bị ảnh hưởng bởi dòng LQ Nậm Păm ở cấp 4 nhưng mức độ thiệt hại vẫn rất nghiêm trọng. Một phần nguyên nhân có thể nhận thấy là do cầu Ít Ong và kè dọc hai bờ hạ lưu cầu được xây dựng đã thu hẹp trên 50% chiều

rộng lòng suối so với lòng suối phía thượng lưu cầu (hình 21). Do đó, vấn đề cần được nhấn mạnh và rút kinh nghiệm trong quy hoạch dân cư, xây dựng cầu giao thông đối với khu vực này là khi xây dựng tránh gây thu hẹp dòng chảy tự nhiên của sông, suối.

3. Đặc trưng hình thái các lưu vực LBD-LQ

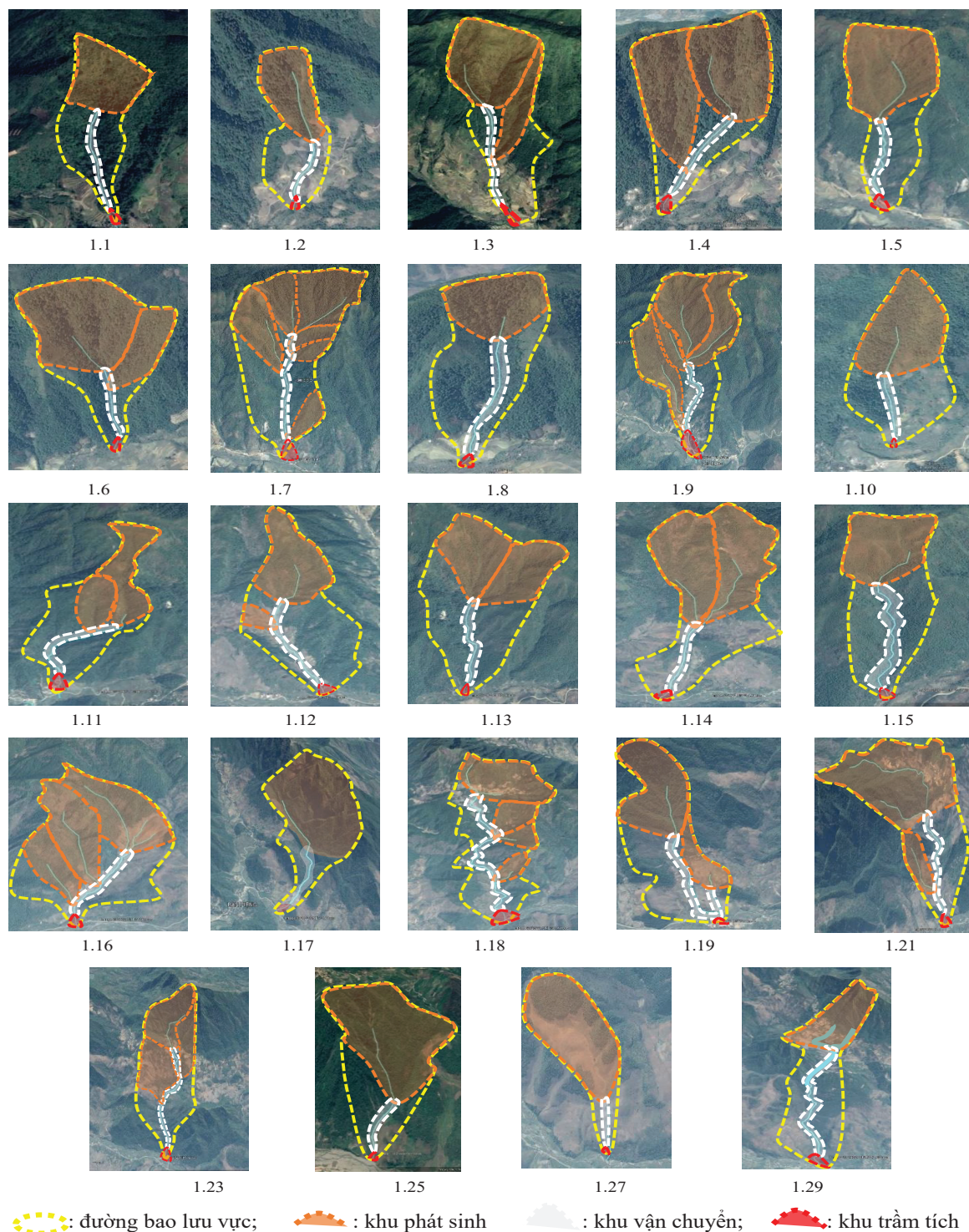
Nghiên cứu đã lập sơ đồ hình thái của 24 lưu vực LBD dựa trên bản đồ Google Earth, bản vẽ địa hình và hiệu chỉnh theo kết quả điều tra khảo sát thực địa trong hai đợt (đợt



Hình 2. Một số hình ảnh điều tra thực địa về cơ chế tác động và thiệt hại do LBD năm 2017 và 2018. Các vị trí đánh số từ 1 đến 11 tương ứng với vị trí 11 bản bị thiệt hại của xã Nậm Pấm (1: Hua Nậm; 2: Huổi Liểng; 3: Nong Bấu; 4: Huổi Có; 5: Hốc; 6: Huổi Hốc; 7: Bàu; 8: Ít; 9: Piêng; 10: Huổi Sỏi; 11: Hua Piêng); **(A)** Xói lở bề mặt tạo rãnh xói ở khu phát sinh suối cấp 1 tại Nậm Pấm; **(B)** Khu vực dịch chuyển của LBD ở suối cấp 1 tại Huổi Lát và Nậm Pấm; **(C)** LBD mang theo nhiều đá vùi lấp toàn bộ ruộng và cuốn trôi nhà ven suối Piêng (chụp ảnh UAV tại vị trí Huổi Lát xã Nậm Pấm sau lũ 6 tháng); **(D)** Bản Piêng sau LBD (ảnh chụp sau lũ 6 tháng); **(E)** Trường Tiểu học Nậm Pấm nằm ở phía bờ cong lõm bị lũ phá hủy còn trơ lại 4 phòng học (ảnh chụp ngay sau lũ); **(F.a)** Trường học tại bản Hốc bị tàn phá trơ cả móng nhà (ảnh chụp ngay sau lũ); **(F.b)** Toàn cảnh từ vị trí UBND xã Nậm Pấm xuôi về hạ lưu sau lũ 6 tháng; **(G.a)** Nhà tại bản Huổi Liểng bị lũ phá hủy (ảnh chụp ngay sau lũ); **(G.b)** Nhà cửa của 16 hộ dân tại khu trầm tích bản Huổi Liểng bị cuốn trôi hoàn toàn; **(H.a)** Những người dân vô gia cư sau lũ (ảnh chụp ngay sau lũ); **(H.b)** Toàn cảnh bản Hua Nậm tan hoang sau lũ (ảnh chụp ngay sau lũ); **(I)** LBD xói lòng, bờ suối và cầu giao thông tại thị trấn Ít Ong (ảnh chụp ngay sau lũ).

một vào tháng 8/2018, đợt hai vào 10/2020). Từ các sơ đồ hình thái có thể nhận thấy rằng, lưu vực LBD thường có hình lòng chảo thuận lợi cho tập trung nước, ba mặt lưu vực là đồi núi có độ dốc lớn, mặt còn lại là cửa ra lưu vực ở dạng cửa suối nối với suối chính. Hình thái lưu vực LBD cơ bản đều có thể phân chia thành 3 khu vực gồm: khu hình

thành, khu dịch chuyển và khu trầm tích. Đối tượng chịu thiệt hại phân bố chủ yếu ở khu dịch chuyển dọc ven suối và khu trầm tích, vì người dân thường chọn địa hình khá bằng phẳng tại khu vực cửa ra của suối để xây dựng nhà cửa. Hình thái các lưu vực LBD thuộc các suối cấp 1 của khu vực Nậm Păm được thể hiện ở hình 3.



Hình 3. Sơ đồ hình thái các lưu vực LBD cấp 1 Nậm Păm.

4. Phân tích đặc trưng hình thái các lưu vực LBD-LQ

Dựa vào các sơ đồ hình thái lưu vực LBD và số liệu đo đạc thực địa, tiến hành tính toán các thông số đặc trưng lưu vực LBD gồm: diện tích, chiều dài lưu vực, chiều dài suối chính, cao độ điểm cao nhất lưu vực, cao độ điểm cao nhất suối, cao độ điểm cửa ra suối (cao độ điểm cửa ra lưu vực), chênh cao lưu vực, chênh cao lòng suối, độ dốc lưu vực trung bình, độ dốc lòng suối trung bình, hệ số hình dạng lưu vực, hệ số Melton. Kết quả tính toán thông số của 24 suối LBD cấp 1 được thể hiện trên các biểu đồ từ hình 4 đến 11. Mỗi biểu đồ thể hiện một thông số đặc trưng lưu vực với số trận LBD và phần trăm lũy tích số trận LBD.

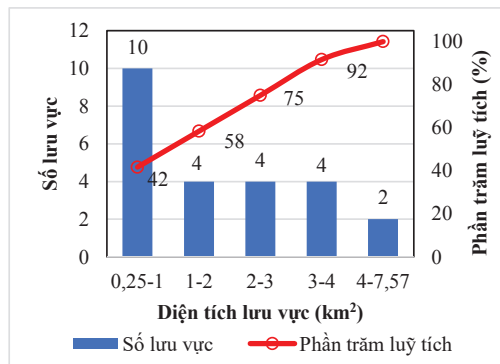
4.1. Đặc trưng lưu vực LBD thuộc lưu vực cấp 1

Kết quả hình 4 cho thấy 96% lưu vực có diện tích từ 0,25 đến 5 km². Hình 5 cho thấy khoảng 90% các lưu vực đã xảy ra LBD có chiều dài từ 1 đến 5 km. Hình 6 cho thấy khoảng 83% lưu vực có cao độ điểm cửa ra suối (cửa ra lưu vực LBD) thấp hơn 900 m. Các lưu vực có cao độ điểm cửa ra khoảng 500 m có tỷ lệ xuất hiện LBD nhiều nhất. Đây là số liệu có thể tham khảo để xem xét quy hoạch xây dựng nhà cửa tại cao độ khu vực cửa lưu vực.

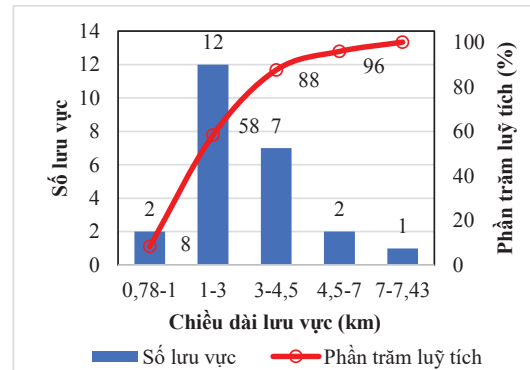
Kết quả hình 7 cho thấy khoảng 92% lưu vực có độ chênh

cao lưu vực nhỏ hơn 1500 m. Trong đó, chỉ có khoảng 4% số trận lũ xảy ra ở lưu vực có độ chênh cao nhỏ hơn 400 m và 8% số trận lũ xảy ra ở lưu vực có độ chênh cao lớn hơn 1500 m; các lưu vực có độ chênh cao từ 400 đến 1500 m có tỷ lệ xảy ra LBD cao nhất, chiếm khoảng 90% tổng số lưu vực. Kết quả hình 8 cho thấy, LBD xảy ra ở độ dốc lòng suối nhỏ nhất là 17,6% (10°), 88% số lưu vực đã xảy ra LBD có độ dốc lòng suối trung bình lớn hơn 20% (12°). Trong đó, các lưu vực có độ dốc lòng suối trung bình từ 20 đến 45% (12 đến 24°) có tỷ lệ xảy ra LBD cao nhất, chiếm khoảng 75% tổng số lưu vực LBD.

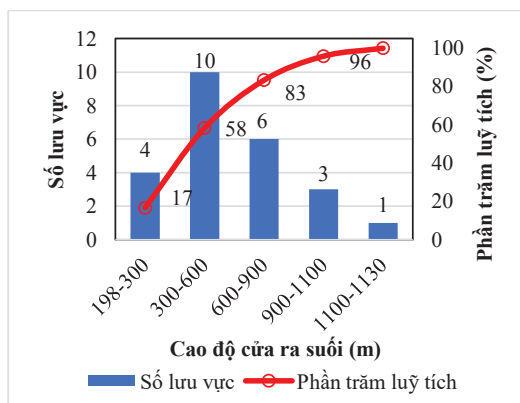
Kết quả hình 9 cho thấy khoảng 88% các lưu vực đã xảy ra LBD có độ dốc lưu vực lớn hơn 30% (18°). Các lưu vực LBD có độ dốc lưu vực trung bình từ 30 (18°) đến khoảng 50% (30°) có tỷ lệ xảy ra LBD cao nhất (chiếm khoảng 80% tổng số lưu vực LBD). Kết quả hình 10 cho thấy 88% các lưu vực đã xảy ra lũ bùn có hệ số hình dạng lưu vực nhỏ hơn 0,30. Các lưu vực có hệ số hình dạng lưu vực từ 0,15 đến 0,30 có tỷ lệ xảy ra LBD cao nhất (chiếm khoảng 80% tổng số trận LBD). Kết quả hình 11 cho thấy khoảng 90% các lưu vực đã xảy ra LBD có hệ số Melton nhỏ hơn 1,05. Các lưu vực có hệ số Melton từ 0,6 đến 1,05 có tỷ lệ xảy ra LBD cao nhất (chiếm trên 85% tổng số trận LBD).



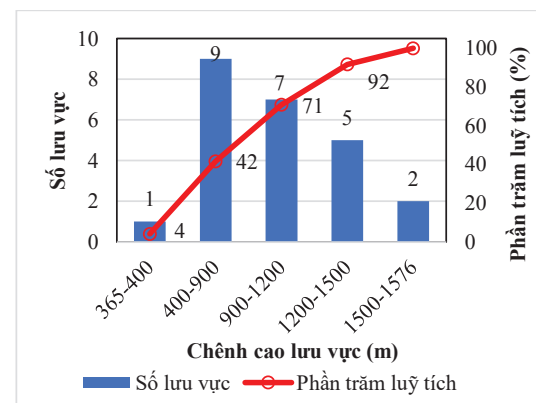
Hình 4. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và diện tích lưu vực.



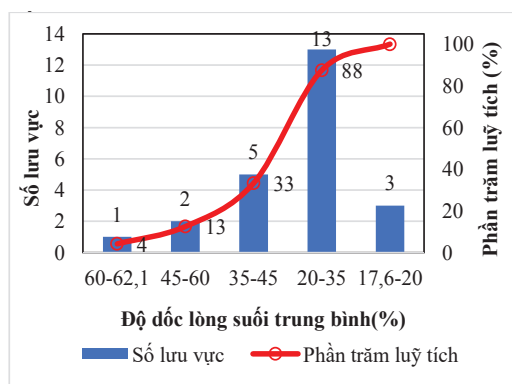
Hình 5. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và chiều dài lưu vực.



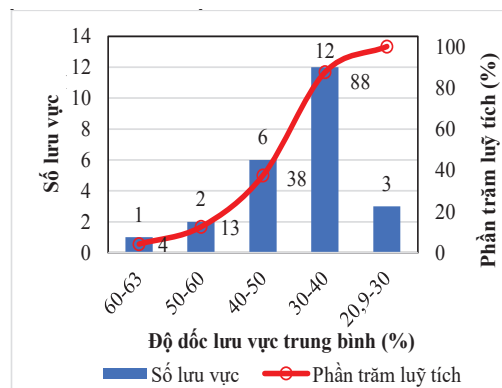
Hình 6. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và cao độ cửa ra suối.



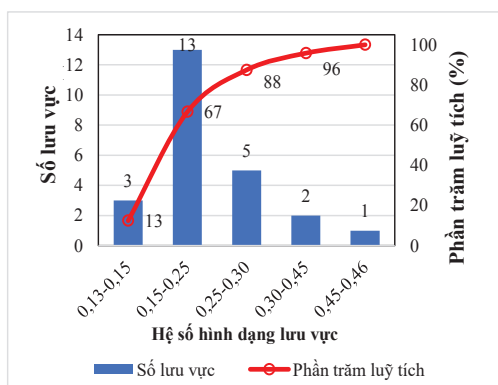
Hình 7. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và độ chênh cao lưu vực.



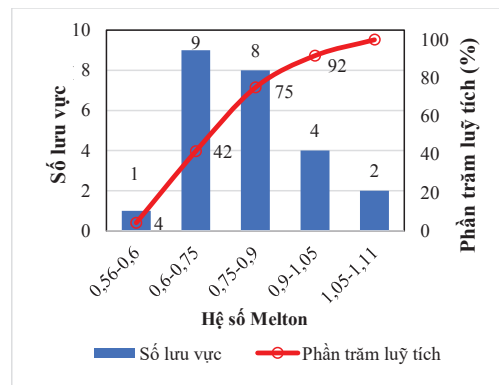
Hình 8. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và độ dốc lòng suối trung bình.



Hình 9. Biểu đồ quan hệ giữa số lưu vực LBD và độ dốc lưu vực trung bình.



Hình 10. Biểu đồ quan hệ giữa số trận LBD và hệ số hình dạng lưu vực.



Hình 11. Biểu đồ quan hệ giữa số trận LBD và hệ số Melton.

4.2. Đặc trưng lưu vực LBD-LQ thuộc lưu vực cấp 2 và cấp 3

Lưu vực LBD-LQ Nậm Păm là lưu vực cấp 3. Lưu vực có diện tích lớn khoảng 63,5 km², gấp khoảng 30 lần diện tích trung bình lưu vực LBD cấp 1; chiều dài lưu vực là 15,8 km, gấp khoảng 5 lần chiều dài lưu vực LBD cấp 1; độ dốc lưu vực trung bình khoảng 6°, bằng khoảng 1/3 so với độ dốc trung bình tại các lưu vực LBD cấp 1; độ dốc lòng suối trung bình khoảng 4°, bằng khoảng 1/4 so với độ dốc lòng suối trung bình tại các lưu vực LBD cấp 1, riêng đoạn cuối của lưu vực LBD-LQ, độ dốc lòng suối trung bình giảm còn khoảng 2,5°; lưu vực có hệ số hình dạng lưu vực 0,25, hệ số Melton 0,20.

4.3. Đặc trưng lưu vực LQ thuộc lưu vực cấp 4

Lưu vực LQ Nậm Păm là lưu vực cấp 4. Lưu vực có diện tích lớn khoảng 116,9 km², gấp khoảng gần 60 lần diện tích các lưu vực LBD cấp 1; chiều dài lưu vực là 21,7 km, gấp khoảng 7 lần chiều dài các lưu vực LBD cấp 1; độ dốc lưu vực trung bình khoảng 5°, bằng khoảng 1/4 độ dốc lưu vực LBD cấp 1; độ dốc lòng suối trung bình khoảng 3°, bằng khoảng 1/5 độ dốc lòng suối trung bình lưu vực LBD cấp 1, riêng đoạn cuối của lưu vực LQ, độ dốc lòng suối trung bình giảm còn khoảng 1,5°, lưu vực có hệ số hình dạng lưu vực 0,25, hệ số Melton là 0,16.

Thông qua nghiên cứu đặc trưng của lưu vực LBD-LQ Nậm Păm được trình bày chi tiết ở trên, chúng tôi nhận thấy: ở lưu vực LQ Nậm Păm (lưu vực cấp 4), các thông số đặc trưng về hình thái lưu vực như diện tích khoảng 116,9 km², chiều dài lưu vực 21,7 km, độ dốc lưu vực trung bình khoảng 5°, hệ số hình dạng lưu vực 0,25 là tương đối phù hợp với những nghiên cứu về LQ tại Việt Nam được trình bày ở phần đặt vấn đề. Ở lưu vực LBD Nậm Păm (lưu vực cấp 1), những thông số về đặc trưng hình thái lưu vực có nhiều khác biệt so với lưu vực cấp 4, sự khác biệt này chính là đặc điểm nhận dạng góp phần phân biệt LBD và LQ, đây cũng chính là tính mới trong nghiên cứu này.

5. Kết luận

Trận lũ lịch sử xảy ra đêm 2/8/2017 và rạng sáng 3/8/2017 tại lưu vực suối Nậm Păm mang đặc trưng điển hình đa thiên tai chuyển hóa từ tai biến địa chất thành LQ, từ “trượt lở” thành “LBD” thành “LBD-LQ” thành “LQ-LBD” chuyển hóa thành LQ. Trượt lở dạng trượt nông từ 0,5 đến 1,5 m xảy ra trên các sườn núi, kết hợp với nước mưa chuyển hóa thành LBD trên các lưu vực cấp 1; tiếp theo chuyển hóa thành LBD-LQ trên lưu vực cấp 2; hàm lượng bùn đá tiếp tục giảm dần thành LQ-LBD trên lưu vực cấp 3; và đến khi chảy vào lưu vực cấp 4 chuyển hóa thành LQ.

Đặc trưng hình thái lưu vực LBD cấp 1 tại Nậm Pấm gồm: địa hình, địa mạo lưu vực dạng lòng chảo với ba mặt là đồi núi và một mặt là cửa ra lưu vực, diện tích lưu vực 0,25-5,0 km², chiều dài lưu vực 1,0-5,0 km, độ chênh cao lưu vực phổ biến 800-1500 m, độ dốc lưu vực 18-30°, độ dốc lòng suối 12-24°, hệ số hình dạng lưu vực từ 0,15 đến 0,30, hệ số Melton từ 0,6 đến 1,05. Các đặc trưng hình thái lượng hóa này dùng căn cứ đánh giá sơ bộ các lưu vực có nguy cơ cao phát sinh LBĐ.

Độ dốc lưu vực và độ dốc lòng suối giảm dần theo cấp lưu vực, làm giảm động năng và thể năng dòng chảy khiến vật chất đất đá dần lắng đọng lại và chuyển hóa từ LBĐ thành LQ. Tại lưu vực suối cấp 2 là dạng LBĐ-LQ với độ dốc lưu vực trung bình 12°, độ dốc lòng suối trung bình khoảng 6°. Tại lưu vực suối cấp 3 là loại LQ-LBĐ với độ dốc lòng suối trung bình khoảng 2,5°. Tại lưu vực suối cấp 4 là loại LQ với độ dốc lòng suối trung bình khoảng 1,5°.

Cơ chế tác động của mỗi loại hình thiên tai LBĐ, LBĐ-LQ, LQ-LBĐ và LQ được phân tích chi tiết ở bảng 1. Cơ chế tác động gây ra loại hình và đối tượng thiệt hại khác nhau, đây là cơ sở quan trọng để đề xuất các giải pháp phòng tránh phù hợp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này thuộc đề tài cấp quốc gia “Nghiên cứu cơ chế phát sinh, quy luật tác động và xác định các thông số lũ bùn đá phục vụ thiết kế công trình đập chắn bùn đá khu vực miền núi phía Bắc” (mã số 79/2021.ĐTĐL.CN-CNN, 2021-2024). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Prime Minister (2021), *Decision No. 18/2021/QĐ-TTg: Regulations on Forecasting, Warning, Communication of Natural Disaster Information and Natural Disaster Risk Levels* (in Vietnamese).

[2] V.C. Minh (1996), *Provincial Level Project Report and Basic Investigation: Investigation and Assessment of Landslides - Mud and Rock Floods in Lai Chau and Proposed Prevention Measures*, Department of Natural Resources and Environment of Lai province Chau (in Vietnamese).

[3] V.B. Thao, T.Q. Hoai, B.X. Viet, et al. (2021), *Draft Handbook for Preventing Flash Floods and Landslides*, Department of Dyke Management and Natural Disaster Prevention (in Vietnamese).

[4] D.J. Wilford, M.E. Sakals, J.L. Innes, et al. (2004), “Recognition of debris flow, debris flood and flood hazard through watershed morphometrics”, *Landslide*, **1**, pp.61-66, DOI: 10.1007/s10346-003-0002-0.

[5] L. Marchi, V.D. Agostino (2004), “Estimation of debris flow magnitude in the eastern Italian Alps”, *Earth Surface Processes and Landforms*, **29(2)**, pp.207-220, DOI: 10.1002/esp.1027.

[6] K.K. Suk (2008), “Characteristics of basin topography and rainfall triggering debris flow”, *KSCE Journal of Civil and Environmental Engineering Research*, **28(5C)**, pp.263-271.

[7] V.B. Thao (2020), “Introducing standards converted from Japanese standards: Planning and design of mud and rock flood prevention works”, *Geotechnical Journal*, **24(2)**, pp.81-88 (in Vietnamese).

[8] People’s Republic of China (2004), *D2/T0239-2004, Design Standards for Mud and Rock Embankments*, Institute of Hydropower (in Vietnamese).

[9] C.D. Du, L.B. Huynh (2003), *Flash Floods - Causes and Prevention Measures*, Agriculture Publishing House, 96pp (in Vietnamese).

[10] L.B. Huynh (1995), “Preliminary comments on the causes, formation mechanisms and impacts of two flash floods in Nam Lay”, *Journal of Hydrometeorology*, **413(5)**, pp.9-18 (in Vietnamese).

[11] D.D. Bac, D.V. Bao, N. Hieu, et al. (2008), “Towards realistic warning of high-risk spaces for some common types of natural disasters in Vietnam”, *Summary of The Third International Conference on Vietnamese Studies*, pp.1-25 (in Vietnamese).

[12] P.D. Pha, N.D. Tuc, N.X. Huyen, et al. (2014), “Flash flood risk map - mud and rock flood in the Central Highlands”, *Journal of Earth Sciences*, **36(3CD)**, pp.365-372 (in Vietnamese).

[13] D.M. Ngoc (2014), *Research on The Risk of Mud and Rock Flood Disasters in Tan Nam Commune, Quang Binh District, Ha Giang Province And Propose Prevention Solutions*, Master’s Thesis, University of Natural Sciences, Ha Noi national university (in Vietnamese).

[14] V.B. Thao, N.T.T. Huong, N.V. Hai (2022), “Evaluating the morphological characteristics of stream basins to the formation of mud and rock floods in the Northern mountainous region”, *Journal of Irrigation Science and Technology*, **70**, pp.1-16 (in Vietnamese).

Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nhằm ứng dụng xử lý nhanh chất màu methylen xanh trong nước

Phạm Thị Lan Hương¹, Nguyễn Văn Quang^{2*}

¹Khoa Công nghệ Sinh học, Hóa học và Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, đường Nguyễn Văn Linh, phường Xuân Hòa, TP Phúc Yên, tỉnh Vĩnh Phúc, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/2/2022; ngày chuyển phản biện 21/2/2022; ngày nhận phản biện 16/3/2022; ngày chấp nhận đăng 21/3/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản. Giảm nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cho thấy tồn tại pha Fe_3O_4 rõ ràng bên cạnh lớp SiO_2 với cấu trúc vô định hình. Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) chỉ ra vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có cấu trúc lõi vỏ với kích thước dạng hạt 10-20 nm. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho thấy tồn tại các liên kết Fe-O, Si-O-Si đặc trưng cho vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Kết quả phân tích bề mặt riêng (BET) chứng tỏ diện tích bề mặt của mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tăng lên khoảng 4 lần so với Fe_3O_4 . Kết quả đo từ mẫu kế rung (VSM) cho thấy, từ độ bão hòa của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (23,1 emu/g) giảm mạnh so với mẫu Fe_3O_4 (58,1 emu/g) được giải thích là do sự che chắn của lớp phi từ SiO_2 trong mẫu. Nghiên cứu khả năng xử lý xanh methylen (MB) của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cho thấy hiệu suất hấp phụ MB lên đến 88,8% sau thời gian hấp phụ bão hòa 60 phút, cao gấp 3 lần so với mẫu Fe_3O_4 . Mô hình giải thích cơ chế tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được đề xuất. Kết quả thu được chứng minh rằng, vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có tiềm năng lớn trong xử lý chất màu trong môi trường nước.

Từ khóa: hạt nano Fe_3O_4 , hấp phụ, vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, xanh methylen.

Chỉ số phân loại: 2.9

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, có rất nhiều chất nhuộm màu được sử dụng trong các ngành công nghiệp khác nhau và ước tính 15% chất nhuộm màu trong khoảng 1,6 triệu tấn sản xuất mỗi năm được thải ra môi trường dưới dạng nước thải [1]. Đây không chỉ là mối đe dọa lớn đối với con người mà còn ảnh hưởng tác động mạnh mẽ đến sinh vật biển dù chỉ tồn tại với một lượng nhỏ trong nước [1-5]. Cho đến nay, nhiều công nghệ khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ chất màu trong nước, tuy nhiên, phương pháp hấp phụ được đánh giá là triển vọng, hiệu quả và có chi phí thấp so với các loại khác [2-5]. Vì vậy, nghiên cứu tìm ra một loại vật liệu mới nhằm nâng cao hiệu suất hấp phụ các chất nhuộm màu đang là thách thức đối với các nhà khoa học.

Trong những loại vật liệu hấp phụ, các hạt nano Fe_3O_4 đã thu hút nhiều sự quan tâm bởi vì nó dễ phân tách và có độc tính thấp [3]. Nhược điểm lớn nhất của các hạt nano từ tính là dễ bị kết tụ do lực hút lưỡng cực dị hướng [1]. Điều này dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt riêng và giảm tính chất hấp phụ của các hạt nano Fe_3O_4 . Vì vậy, để khắc phục nhược điểm này, có thể thay đổi trạng thái bề mặt của các hạt nano Fe_3O_4 hoặc kết hợp với một loại vật liệu phù hợp dưới dạng cấu trúc lõi vỏ, tổ hợp lai hóa [5, 6]. Trong số đó, SiO_2 được xem là vật liệu tổ hợp tốt nhất với Fe_3O_4 vì nó có tính ổn định cao, độc tính thấp, đặc biệt

là có thể bảo vệ các hạt từ tính khỏi tác động nhiệt [7]. Do đó, loại vật liệu này đang được quan tâm sâu rộng trong lĩnh vực xử lý chất nhuộm màu trong môi trường nước.

Cho đến nay đã có nhiều phương pháp tổng hợp vật liệu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ như Stober, thủy nhiệt, vi nhũ, sol-gel [1, 8-11]. Đặc điểm chung của các phương pháp này là quy trình chế tạo phức tạp, chi phí cao, thời gian tổng hợp mẫu dài và cần sử dụng nhiều chất hoạt động bề mặt nên khả năng ứng dụng bị hạn chế. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, cấu trúc lõi vỏ có thể tồn tại dưới 2 dạng: thứ nhất, lõi là một hạt được bao bọc bởi lớp vỏ bên ngoài [1, 6]; thứ hai, lõi bao gồm nhiều hạt được bao bọc lớp vỏ bên ngoài [4]. Tính chất hấp phụ của hai cấu trúc này cũng có đặc điểm khác nhau.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển quy trình chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có cấu trúc lõi vỏ dạng thứ hai bằng phương pháp đồng kết tủa. Quy trình có tính đơn giản, độ lặp lại cao, thân thiện với môi trường và chi phí thấp. Hình thái bề mặt, cấu trúc tinh thể, các liên kết, tính chất từ sẽ được nghiên cứu chi tiết. Sự tăng cường khả năng hấp phụ MB trong môi trường nước bằng vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được thử nghiệm. Mô hình giải thích cơ chế tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được đưa ra và bàn luận chi tiết.

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposite for fast removal of methylene blue from water

Thi Lan Huong Pham¹, Van Quang Nguyen^{2*}

¹Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, To Huu Street, Yen Nghia Ward, Ha Dong District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Chemistry, Hanoi Pedagogical University 2,

Nguyen Van Linh Street, Xuan Hoa Ward, Phuc Yen City, Vinh Phuc Province, Vietnam

Received 17 February 2022; revised 16 March 2022; accepted 21 March 2022

Abstract:

In this work, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanocomposites were successfully synthesised via a simple co-precipitation method. X-ray diffraction pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ clearly shows the existence of a main phase of Fe_3O_4 , beside an amorphous structure of SiO_2 . The core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ with an average particle size in the range of 10-20 nm is observed by SEM and TEM images. FTIR spectrum illustrates the Fe-O and Si-O-Si bonds in the sample, indicating the formed nanocomposite of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. The brunauer, emmett and teller surface area analysis of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ sample is 4 times higher than that of Fe_3O_4 . The vibrating sample magnetometer data indicated that the saturation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (23.1 emu/g) is strongly decreased in comparison with Fe_3O_4 nanoparticles (58.1 emu/g), explained by the shielding of the SiO_2 nonmagnetic materials. The methylene blue adsorption efficiency in the saturation adsorption time of 60 min for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite is 88.8%, which is 3 times higher than that of Fe_3O_4 nanoparticles. A model explaining the enhanced mechanism in methylene blue adsorption efficiency of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite is proposed. The obtained results show that the synthesised $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite has great potential in dye removal applications from water.

Keywords: adsorption, Fe_3O_4 nanoparticles, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposites, methylene blue.

Classification number: 2.9

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất

Muối sắt II clorua ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%), muối sắt III clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%), natri hydroxide (NaOH, 97%), tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99%) và MB ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, $\geq 82\%$) được cung cấp bởi Hãng Sigma-Adrich.

2.2. Tổng hợp các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Quy trình chế tạo các hạt nano Fe_3O_4 như sau: 0,995 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và 2,705 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được hoà tan trong 100 ml nước cất hai lần [6]. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 1 M và khuấy nhẹ đến khi pH11 ta thu được dung dịch chất kết tủa. Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất đến khi pH7 ta thu được chất kết tủa màu đen. Cuối cùng, sấy chất kết tủa ở trên tại 60°C thời gian 5 giờ trong môi trường chân không để thu được các hạt nano từ tính Fe_3O_4 .

Quy trình chế tạo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cũng được tiến hành các bước tương tự như chế tạo các hạt nano từ tính Fe_3O_4 . Tuy nhiên, lượng TEOS được tính toán sao cho tỷ lệ khối lượng chất tạo thành giữa Fe_3O_4 và SiO_2 bằng 1:0,5.

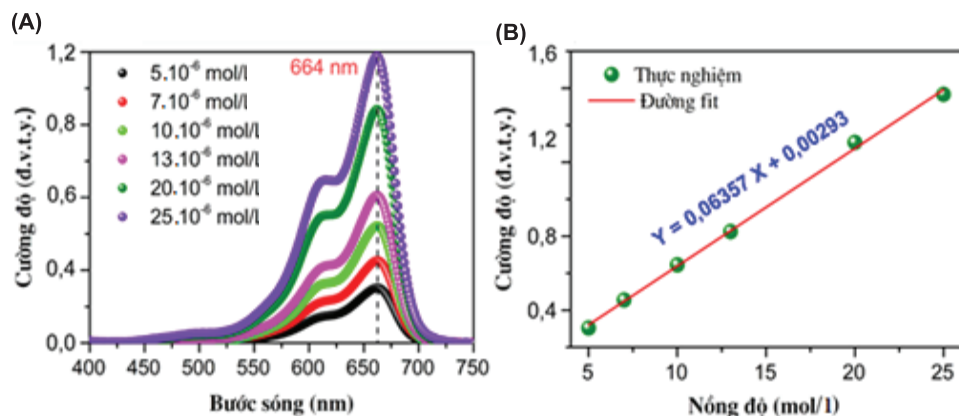
2.3. Phân tích cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng XRD sử dụng thiết bị D8 Advance, Bruker. Hình thái bề mặt của các mẫu được quan sát bằng SEM (Hitachi S4800) và TEM (JEOL JEM-1010). Các liên kết và tính chất từ của vật liệu được nghiên cứu bằng FTIR (Nicolet 6700) và VSM (MicroSense EV9). Nghiên cứu khả năng hấp phụ chất màu MB dựa trên phổ hấp thụ UV-Vis đo trên thiết bị SHIMADZU 2450.

2.4. Nghiên cứu hấp phụ MB của các hạt nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Đường chuẩn xác định nồng độ MB được xây dựng bằng cách pha các dung dịch MB với nồng độ 5, 7, 10, 13, 20 và 25 ($\times 10^{-6}$ mol/l), sau đó đo phổ UV-Vis (hình 1A). Đường chuẩn là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc cường độ đỉnh hấp thụ tại bước sóng 664 nm vào nồng độ MB (hình 1B) theo phương trình bậc nhất có dạng $y=0,06357X+0,00132$ ($R^2=0,9978$).

Hấp phụ MB trên vật liệu nano Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tiến hành như sau: lấy 100 ml dung dịch MB nồng độ 25×10^{-6} mol/l vào cốc 250 ml, khuấy trên máy khuấy từ với tốc độ khoảng 200 vòng/phút. Cho 0,03 g vật liệu Fe_3O_4 hoặc $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ thêm vào dung dịch và để trong phòng tối, bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Sau các khoảng thời gian 10, 20, 30, 60, 90 và 120 phút, lấy 5 ml dung dịch mẫu bằng pipet, ly tâm để tách vật liệu còn lại trong mẫu. Tiến hành đo phổ hấp thụ UV-Vis và xác định cường độ hấp thụ quang tại bước sóng cực đại 664 nm.



Hình 1. Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch MB với các nồng độ khác nhau (A) và đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ hấp thụ đỉnh 664 nm vào nồng độ MB (B).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc và tính chất vật liệu

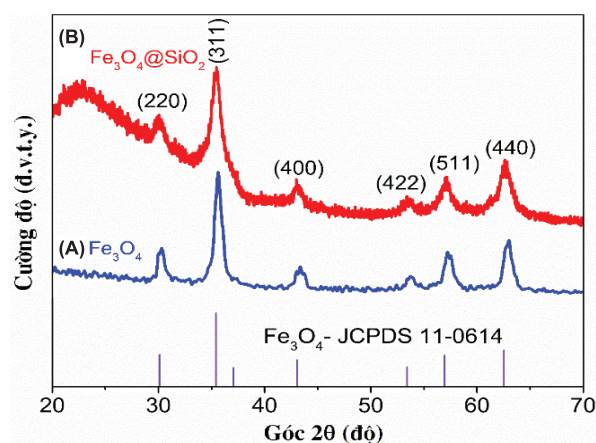
XRD của mẫu Fe_3O_4 (hình 2A) cho thấy tồn tại các đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta=30,2, 35,6, 43,3, 45,3, 57,2$ và $62,9^\circ$, tương ứng với các mặt tinh thể (111), (311), (400), (422), (511) và (440) đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt của vật liệu Fe_3O_4 (theo thẻ chuẩn JCPDS#11-0614), mà không có pha lạ nào khác [12, 13]. Bên cạnh các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho Fe_3O_4 , XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (hình 2B) cho thấy, có thêm một đỉnh phổ rộng tại góc $2\theta \sim 22,7^\circ$. Nguồn gốc của dải phổ rộng này được lý giải là do cấu trúc vô định hình của SiO_2 gây ra [3]. So sánh hình 2A và 2B cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ của giản đồ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ và Fe_3O_4 gần như không thay đổi, chứng tỏ việc tổ hợp SiO_2 với Fe_3O_4 đã không làm thay đổi cấu trúc của các hạt Fe_3O_4 ban đầu. Tuy nhiên, giản đồ có cường độ nhiễu xạ yếu hơn và bán độ rộng lớn hơn so với Fe_3O_4 . Điều này được giải thích là do sự che chắn của lớp SiO_2 bên ngoài các hạt Fe_3O_4 của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Kết quả này khá phù hợp với các báo cáo trước đây [1-3, 6]. Từ XRD, kích thước tinh thể của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có thể được xác định bởi công thức Scherrer sau:

$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (1)$$

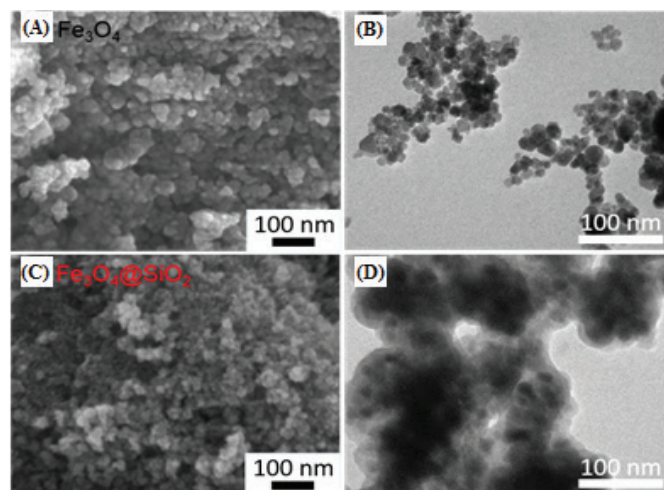
trong đó D là kích thước tinh thể (nm); λ là bước sóng được sử dụng ($\lambda_{\text{Cu}}=1,54 \text{ \AA}$); β là bán độ rộng; θ là góc nhiễu xạ; K là hệ số có giá trị theo thông số máy.

Tính toán trên đỉnh nhiễu xạ tại góc $2\theta=35,6^\circ$ ứng với mặt tinh thể (311), kích thước của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ lần lượt là 7,7 và 5,4 nm. Rõ ràng kích thước tinh thể của Fe_3O_4 lớn hơn so với $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, gián tiếp cho thấy kích thước hạt thu được của Fe_3O_4 có thể lớn hơn $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Hình 3 trình bày ảnh SEM và ảnh TEM của mẫu hạt Fe_3O_4 (A, B) và mẫu nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (C, D). Ảnh SEM (hình 3A) cho thấy các hạt Fe_3O_4 với kích thước cỡ 20-30 nm có xu hướng co cụm lại để tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn. Kích thước của các hạt Fe_3O_4 có thể được quan sát rõ ràng hơn trên ảnh TEM (hình 3B). Trong khi đó, các hạt nano tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (hình 3C) biểu lộ tính xốp và kích thước hạt bé hơn so với các hạt Fe_3O_4 .

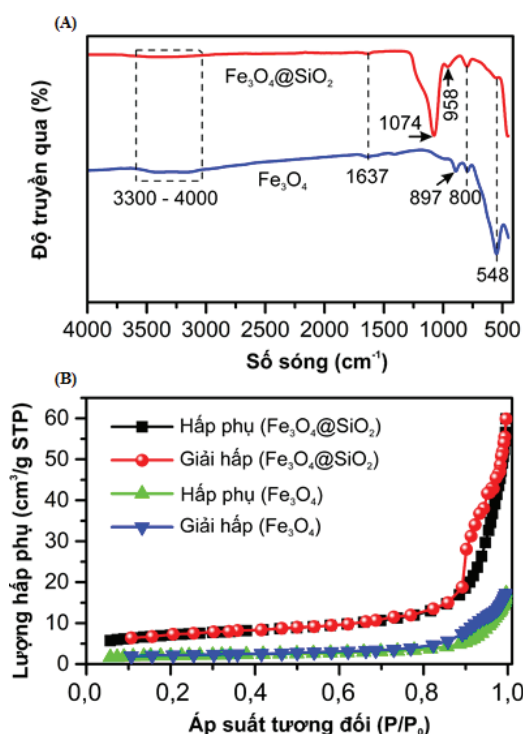


Hình 2. XRD của Fe_3O_4 (A) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (B).



Hình 3. Ảnh SEM và TEM của mẫu hạt Fe_3O_4 (A, B) và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (C, D).

Ảnh TEM trên hình 3D cho thấy, hình thái các hạt $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ chia làm hai phần rõ rệt, gồm các hạt màu đen Fe_3O_4 bên trong được bao bởi lớp vỏ SiO_2 bên ngoài để hình thành cấu trúc lõi vỏ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ với kích thước khoảng 10-20 nm. Kết quả này cũng khá phù hợp với công bố của N.K. Yetim và cs (2020) [3].

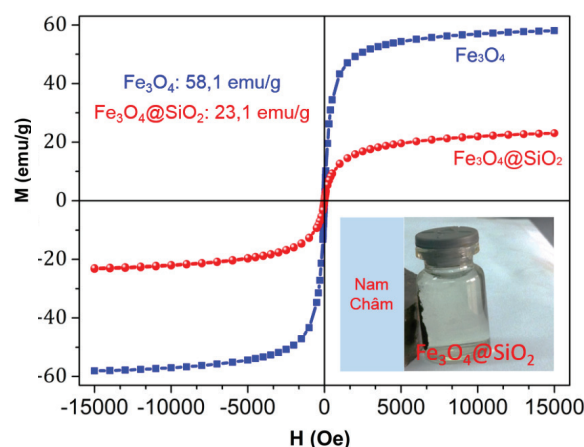


Hình 4. FTIR (A) và đường cong hấp phụ, giải hấp phụ N_2 ở 77K (B) của mẫu hạt Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$.

Hình 4A là FTIR của mẫu hạt Fe_3O_4 và mẫu nano tổ hợp $Fe_3O_4@SiO_2$. Quan sát FTIR của mẫu Fe_3O_4 cho thấy xuất hiện một số đỉnh hấp thụ mạnh tại các số sóng lần lượt là 548, 800, 897 cm^{-1} và hai vùng hấp thụ với cường độ yếu hơn tại số sóng 1637 và 3400-3500 cm^{-1} . Các đỉnh hấp thụ tại 548, 800 và 897 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Fe-O của vật liệu Fe_3O_4 [14, 15]. Đỉnh 1637 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết C=O của CO_2 trong môi trường [14]. Vùng hấp thụ rộng xung quanh bước sóng 3400-3500 cm^{-1} liên quan đến liên kết O-H của các phân tử H_2O hấp thụ trên bề mặt của mẫu [15]. So sánh với mẫu Fe_3O_4 , FTIR của $Fe_3O_4@SiO_2$ có hai điểm cần chú ý đó là (i) Sự xuất hiện hai đỉnh hấp thụ mới tại số sóng 897 và 1074 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết Si-O-Si và Si-O; (ii) Sự giảm cường độ của đỉnh hấp thụ liên kết Fe-O có thể do sự che chắn của lớp SiO_2 trên bề mặt của các hạt Fe_3O_4 [14]. Kết quả thu được chứng tỏ lớp SiO_2 đã được phủ lên các hạt Fe_3O_4 . Hình 4B trình bày đường cong hấp phụ và giải hấp phụ N_2 ở 77K của mẫu Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$. Có thể thấy rằng, đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của hai mẫu Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$ đều có vòng trễ loại IV (theo phân loại của IUPAC) và diện tích bề mặt có giá trị lần lượt là 8,6252 và 32,2432 m^2/g . Điều này chứng tỏ lớp vỏ SiO_2 có thể làm tăng diện tích bề mặt riêng của Fe_3O_4 . Kết quả này cũng khá phù hợp với báo cáo của A. Farmany và cs (2016) [16].

Nghiên cứu tính chất từ để biết khả năng thu hồi, tái sử dụng của vật liệu hấp phụ bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Đường từ độ bão hòa của mẫu hạt Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$ được trình bày ở hình 5. Từ độ bão hòa (M_s) của Fe_3O_4 và $Fe_3O_4@SiO_2$ có giá trị lần

lượt là 58,1 và 23,1 emu/g. Rõ ràng M_s của $Fe_3O_4@SiO_2$ giảm gần 2 lần so với mẫu Fe_3O_4 . Các nghiên cứu giải thích rằng, sự giảm từ độ bão hòa của mẫu $Fe_3O_4@SiO_2$ là do hiệu ứng che chắn bề mặt của các lớp vỏ phi từ SiO_2 bao bọc bên ngoài các hạt nano Fe_3O_4 [17]. Thêm vào đó, hình 5 (hình chèn) cho thấy rõ ràng vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$ dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài. Đây là đặc điểm quan trọng trong chế tạo vật liệu xử lý chất màu trong môi trường nước.



Hình 5. Kết quả VSM của mẫu hạt Fe_3O_4 và vật liệu $Fe_3O_4@SiO_2$.

3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

Khả năng hấp phụ MB trong nước bằng phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis. Hiệu suất hấp phụ MB được xác định bởi công thức sau:

$$H = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

trong đó C_0 và C lần lượt là nồng độ MB tại thời điểm ban đầu và thời điểm t (mol/l).

Hình 6 biểu diễn phổ UV-Vis thu được sau quá trình hấp phụ trên bề mặt của Fe_3O_4 (A) và $Fe_3O_4@SiO_2$ (B) trong khoảng thời gian 120 phút. Sự thay đổi của hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian được biểu diễn như trên hình 6C. Kết quả cho thấy, sau 20 phút hấp phụ, nồng độ MB giảm khoảng 29% đối với mẫu Fe_3O_4 và 74% với $Fe_3O_4@SiO_2$. Trong khoảng thời gian 30-120 phút hấp phụ tiếp theo, chúng tôi nhận thấy sự thay đổi hiệu suất hấp phụ MB của mẫu Fe_3O_4 là không đáng kể, chứng tỏ quá trình hấp phụ MB của các hạt Fe_3O_4 đã đạt được trạng thái bão hòa tại thời điểm 20 phút. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ của $Fe_3O_4@SiO_2$ tiếp tục tăng và đạt giá trị lớn nhất tại thời điểm 60 phút. Sự mất màu rõ nét của MB sau 60 phút hấp phụ của $Fe_3O_4@SiO_2$ được chỉ ra trên hình chèn nhỏ của hình 6B. Chúng tôi ước lượng hiệu suất hấp phụ lớn nhất của $Fe_3O_4@SiO_2$ có giá trị cỡ 88,8%. Có thể thấy rằng, hiệu suất hấp phụ chất màu MB của $Fe_3O_4@SiO_2$ cao hơn cỡ 3 lần so với Fe_3O_4 , điều này chứng tỏ vai trò quan trọng của lớp vỏ SiO_2 trong việc tăng cường hiệu suất hấp phụ MB của các hạt Fe_3O_4 [13, 18]. Để hiểu biết về cơ chế hấp phụ của vật liệu với MB, chúng tôi tiến

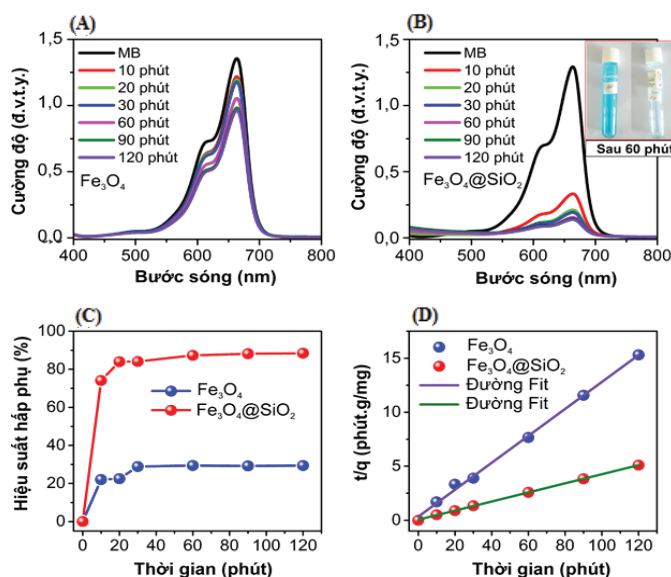
hành nghiên cứu động học hấp phụ của 2 mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ bằng mô hình động học hấp phụ bậc 1 (công thức 3) và động học hấp phụ bậc 2 (công thức 4).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e \frac{k_1 t}{2 \times 303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó q_e , q_t tương ứng là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t ; k_1 , k_2 tương ứng là hằng số hấp phụ bậc 1 và bậc 2.

Kết quả nghiên cứu với 2 mô hình cho thấy, số liệu thực nghiệm của chúng tôi phù hợp hơn với mô hình động học bậc 2 so với mô hình động học bậc 1 (đường động học bậc 1 không trình bày ở đây). Theo mô hình động học bậc 2, kết quả khớp hàm t/q_e theo thời gian t được trình bày trên hình 6D. Với hệ số tương quan cao $\sim 99,7\%$ (Fe_3O_4) và $\sim 99,9\%$ ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) chứng tỏ số liệu thực nghiệm phù hợp với số liệu tính toán theo mô hình động học bậc 2.

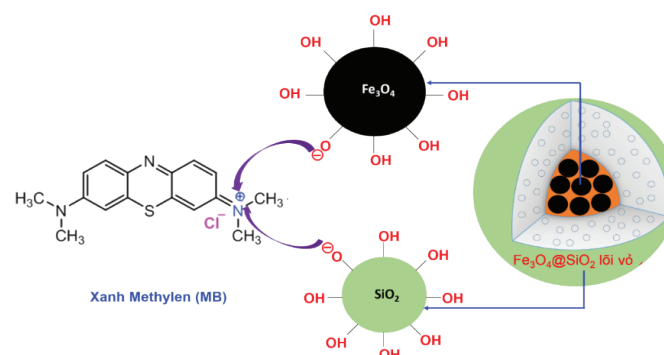


Hình 6. Phổ hấp thụ UV-Vis thu được sau quá trình hấp phụ MB trên bề mặt của các hạt Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Hình ảnh mất màu rõ nét của dung dịch MB sau 60 phút hấp phụ của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ chèn trên hình chèn nhỏ của hình 6B. Đồ thị biểu diễn hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian (C) và các đường động học hấp phụ bậc 2 (D) của hai mẫu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Trong môi trường nước, MB là cation tích điện tích dương, bề mặt của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tích điện tích âm. Cơ chế hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ thông qua tương tác tĩnh điện giữa cation và anion (hình 7). Quá trình hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ là tổng hợp sự hấp phụ của cả các hạt Fe_3O_4 và lớp vỏ SiO_2 , do đó hiệu suất hấp phụ được tăng cường. Thêm vào đó, lớp vỏ SiO_2 còn có vai trò lớn trong việc ngăn chặn sự kết tụ của các hạt Fe_3O_4 và từ đó làm tăng diện tích bề mặt riêng như được báo cáo bởi A. Farmany và cs (2016) [16]. Sự tăng cường diện tích bề mặt riêng của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

cũng là nguyên nhân chính dẫn đến tăng hiệu suất hấp phụ MB trong nghiên cứu này [1]. So sánh về hiệu suất hấp phụ MB của các công bố gần đây với nghiên cứu này được trình bày ở bảng 1. Dễ dàng thấy rằng, hiệu suất hấp phụ trong nghiên cứu của chúng tôi tương đương với các kết quả công bố gần đây. Tuy nhiên, một số yếu tố khác như pH dung dịch, nhiệt độ, nồng độ SiO_2 cũng ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất hấp phụ MB của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ [1-3, 5, 6, 16]. Vì vậy, cần có sự nghiên cứu một cách hệ thống và chi tiết hơn trong thời gian sắp tới.



Hình 7. Mô hình mô tả cơ chế hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Bảng 1. Hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ của một số nhóm nghiên cứu.

Chất hấp phụ	Phương pháp chế tạo	Điều kiện hấp phụ	Hiệu suất hấp phụ (%)	Tài liệu tham khảo
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=6,5 Nồng độ đầu 50 mg/l, m=20 mg/20ml	90,0	[19]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Thủy nhiệt	pH=8 Nồng độ đầu 10^{-5} M, m=5 mg/20 ml	93,0	[20]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Thủy nhiệt	pH=10 Nồng độ đầu 50 mg/l, m=0,03 g/10 ml	90,0	[1]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=7,4 Nồng độ đầu 25 mg/l/50 ml H_2O , m=0,25 g/75 ml	91,3	[21]
Carboxymethyl cellulose coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	pH=11 Nồng độ đầu 50 mg/l m=0,03 g/10 ml	85,0	[22]
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	Đồng kết tủa	Nồng độ đầu 25×10^{-4} mol/l, m=0,03 g/250 ml	88,0	Nghiên cứu này

4. Kết luận

Chúng tôi đã phát triển thành công quy trình chế tạo vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ bằng phương pháp đồng kết tủa đơn giản. Kết quả phân tích ảnh SEM, TEM, XRD, FITR, BET và VSM cho thấy, đã phù thành công lớp vật liệu vô định hình SiO_2 lên bề mặt các hạt Fe_3O_4 để tạo thành vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Kích thước của các hạt Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ lần lượt là 20-30 nm và 10-20 nm. Thử nghiệm xử lý chất màu MB cho thấy hiệu suất hấp phụ của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (88,8%) cao hơn gấp 3 lần so với Fe_3O_4 (29,1%). Một cơ chế

hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ đã được đề xuất. Trong đó, tương tác tĩnh điện giữa cation (MB^+) và anion ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2^-$) đóng vai trò chính. Sự tăng cường hiệu suất hấp phụ MB trong mẫu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ được lý giải là do SiO_2 vừa đóng góp trực tiếp vào quá trình hấp phụ và vừa làm tăng diện tích bề mặt riêng của mẫu. Các kết quả thu được chứng tỏ vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ có thể được ứng dụng làm chất hấp phụ chất màu trong môi trường nước. Tuy nhiên, nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện như độ dày của lớp vỏ SiO_2 , pH dung dịch, nhiệt độ lên hiệu suất hấp phụ MB của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ cần phải được thực hiện trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.32. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Subhan, S. Aslam, Z. Yan, et al. (2019), "Effective adsorptive performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core shell spheres for methylene blue: kinetics, isotherm and mechanism", *Journal of Porous Materials*, **26**(5), pp.1465-1474, DOI: 10.1007/s10934-019-00744-8.
- [2] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka (2016), "Applied surface science magnetic adsorbent of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chloroauric ion adsorption", *Appl. Surf. Sci.*, **377**, pp.30-36, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.03.099.
- [3] N.K. Yetim, K.B. Fatma, K.M. Mehmet, et al. (2020), "Characterization of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles with fluorescent properties for potential multipurpose imaging and theranostic applications", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**(20), pp.18278-18288, DOI: 10.1007/s10854-020-04375-7.
- [4] S. Khashan, S. Dagher, S.A. Omari, et al. (2017), "Photo-thermal characteristics of water-based photo-thermal characteristics of water-based $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanofluid for solar-thermal applications", *Materials Research Express*, **4**(5), pp.1-11, DOI: 10.1088/2053-1591/aa6c15.
- [5] J. Xu, C. Ju, J. Sheng, et al. (2013), "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and its application in lipase immobilization", *Bulletin of The Korean Chemical Society*, **34**(8), pp.2408-2412, DOI: 10.5012/bkcs.2013.34.8.2408.
- [6] D. Yimin, Z. Jiaqi, L. Danyang, et al. (2018), "Preparation of Congo red functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticle and its application for the removal of methylene blue", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **550**(5), pp.90-98, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.033.
- [7] G.V.S. Reddy, M. Chandrappa, V.N.P. Gowda, et al. (2017), "Efficient bulk scale synthesis of popular pesticide synthon: tetrachlorothiophene", *Catalysis, Structure & Reactivity*, **3**(3), pp.138-145, DOI: 10.1080/2055074X.2017.1327472.
- [8] A. Palani, J.S. Lee, J. Huh, et al. (2008), "Selective enrichment of cysteine-containing peptides using SPDP-functionalized superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles: Application to comprehensive proteomic profiling", *J. Proteome Res.*, **7**(8), pp.3591-3596, DOI: 10.1021/pr800067x.
- [9] M.H. Dindar, S.A.M. Fathi, M.R. Yafthian, et al. (2010), "Solid phase extraction of copper(II) ions using C18-silica disks modified by oxime ligands", *J. Hazard. Mater.*, **179**(1-3), pp.289-294, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.092.
- [10] C. Hui, C. Shen, J. Tian, et al. (2011), "Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe_3O_4 seeds", *Nanoscale*, **3**(2), pp.701-705, DOI: 10.1039/C0NR00497A.
- [11] S.K. Rastogi, H. Zhang, C.M. Gibson, et al. (2011), "Antibody@silica coated iron oxide nanoparticles: Synthesis, capture of *E. coli* and SERS titration of biomolecules with antibacterial silver colloid", *J. Nanomedicine Nanotechnol.*, **2**(7), pp.2-9, DOI: 10.4172/2157-7439.1000121.
- [12] A.G. Roca, D. Carmona, N.M. Sancho, et al. (2012), "Surface functionalization for tailoring the aggregation and magnetic behaviour of silicacoated iron oxide nanostructures", *Nanotechnology*, **23**(15), DOI: 10.1088/0957-4484/23/15/155603.
- [13] T.K.H. Ta, M.T. Trinh, N.V. Long, et al. (2016), "Synthesis and surface functionalisation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles with 3-glycidypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole for bioapplications", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **504**(5), pp.376-383, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.05.008.
- [14] D.V. Quy, N.M. Hieu, P.T. Tra, et al. (2013), "Synthesis of silica-coated magnetic nanoparticles and application in the detection of pathogenic viruses", *J. Nanomater.*, **2013**, DOI: 10.1155/2013/603940.
- [15] G.S. An, J.S. Han, J.R. Shin, et al. (2018), "In situ synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles via surface treatment", *Ceramics International*, **44**(11), pp.12233-12237, DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.005.
- [16] A. Farmany, S.S. Mortazavi, H. Mahdavi (2016), "Ultrasound-assisted synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core/shell with enhanced adsorption capacity for diazinon removal", *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **416**, pp.75-80, DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.04.007.
- [17] Y. Wang, D. Sun, G. Liu, et al. (2015), "Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{ZnO}$ core-shell structured microspheres and microwave absorption properties", *Adv. Powder Technol.*, **26**(6), pp.1537-1543, DOI: 10.1016/j.apt.2015.08.014.
- [18] N. Selvi, S. Sankar, K. Dinakaran (2013), "Surfactant assisted synthesis and multifunctional features of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructure", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **24**, pp.4873-4880, DOI: 10.1007/s10854-013-1491-9.
- [19] S.T. Yang, W. Zhang, J. Xie, et al. (2015), " $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles as a high-performance Fenton-like catalyst in a neutral environment", *RSC Adv.*, **5**(7), pp.5458-5463, DOI: 10.1039/C4RA10207J.
- [20] S. Yang, T. Zeng, Y. Li, et al. (2015), "Preparation of graphene oxide decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposites with superior adsorption capacity and SERS detection for organic dyes", *J. Nanomater.*, **16**(1), DOI: 10.1155/2015/817924.
- [21] A. Alizadeh, M. Fakhari, Z. Safaei, et al. (2020), "Ionic liquiddecorated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanocomposite coated on talc sheets: An efficient adsorbent for methylene blue in aqueous solution", *Inorg. Chem. Commun.*, **121**, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108204.
- [22] M. Zirak, A. Abdollahiyan, M. Saraei, et al. (2018), "Carboxymethyl cellulose coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles for methylene blue removal: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies", *Cellulose*, **25**, pp.503-515, DOI: 10.1007/s10570-017-1590-5.

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 6 - June 2023

Nghiên cứu phân loại hang động núi lửa Tây Nguyên.

Đặng Thị Hải Yến, Phạm Đình Sắc, Nguyễn Trung Minh

Bổ sung loài *Primulina sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang cho khu hệ thực vật Việt Nam.

Hoàng Thị Thao, Lữ Thị Ngân, Đỗ Văn Trường

Phân tích sự phức tạp về phân loại của các loài tảo thuộc nhánh *Chlorella* (*Chlorellaceae*).

Nguyễn Minh Lý, Võ Bá Duy, Mai Xuân Cường

Hoạt tính sinh học của các flavonoid phân lập từ cặn chiết ethyl acetate của lá cây Xén mủ *Garcinia mackeaniana*.

Nguyễn Thị Thu Hà, Nguyễn Thanh Trà, Lê Thị Tú Anh, Bá Thị Châm, Ninh Thế Sơn, Nguyễn Thị Thùy Linh, Lê Thị Hải Yến

Đánh giá hiệu quả của RNA silencing ở nấm sợi *Aspergillus niger* sử dụng vector nhệ thể tích hợp công nghệ tái tổ hợp Gateway.

Trần Văn Tuấn, Đỗ Thị Bình Xuân Lộc, Bùi Thị Khánh Linh, Đinh Thị Mùi, Lê Hồng Điệp, Mai Thị Đàm Linh, Trần Thị Thanh Huyền, Phạm Đức Ngọc

Một số đặc điểm sinh thái và cấu trúc thảm thực vật tại khu vực phân bố của loài Kim ngân lá to (*Lonicera hildebrandiana*) thuộc dãy Hoàng Liên Sơn.

Trần Văn Tiến, Nguyễn Hùng Mạnh, Lại Thị Thu Hằng

Chế tạo khẩu trang phân hủy sinh học từ sợi lá chuối bằng phương pháp ép nhiệt.

Văng Hoài Ân, Trần Quốc Viễn, Lê Phúc Như, Huỳnh Nguyễn Anh Tuấn, Nguyễn Vũ Việt Linh

Nghiên cứu sự phân hủy norfloxacin bởi quá trình oxy hóa tiên tiến sử dụng UV/TiO₂/H₂O₂ trong thiết bị phản ứng loại ống.

Phan Quý Trà, Nguyễn Thành Đông, Phạm Tuấn Linh, Đặng Thị Lan Hương, Nguyễn Viết Hoàng, Nguyễn Thị Thu Trang

Ứng dụng hệ thống phân tích hình ảnh Vision Pro® trong phân loại thành phần bạch cầu máu ngoại vi trên bệnh nhân lơ-xê-mi cấp.

Nguyễn Tuấn Tùng, Nguyễn Trung Hiếu

Nghiên cứu docking phân tử đa mục tiêu tương tác với các thụ thể ERα, PR, EGFR và CK2 của một số hợp chất *N*-hydroxycinnamamide.

Nguyễn Cường Quốc, Lê Đăng Quang, Nguyễn Duy Tuấn, Nguyễn Trọng Tuấn, Bùi Thị Bửu Huệ, Trần Thanh Mến, Trần Quang Đệ

Nghiên cứu sức chịu tải của một số sông nội tỉnh Bắc Ninh.

Trần Sỹ Hải, Nguyễn Minh Hưng, Nguyễn Văn Ga, Nguyễn Đức Trung, Nguyễn Bá Trung

Phân tích đặc trưng lưu vực phát sinh lũ bùn đá - lũ quét và cơ chế tác động của lũ ở lưu vực suối Nậm Păm.

Vũ Bá Thao, Nguyễn Thị Thu Hương

Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano tổ hợp cấu trúc lõi vỏ Fe₃O₄@SiO₂ nhằm ứng dụng xử lý nhanh chất màu methylen xanh trong nước.

Phạm Thị Lan Hương, Nguyễn Văn Quang

1 Research for the classification of volcanic caves in the Central Highlands.

Thị Hai Yen Dang, Dinh Sac Pham, Trung Minh Nguyen

7 *Primulina sinovietnamica* W.H. Wu & Q. Zhang, a new record for flora of Vietnam.

Thị Thao Hoàng, Thị Ngan Lu, Van Truong Do

10 Taxonomic complexity analysis of the *Chlorella* clade (*Chlorellaceae*).

Minh Ly Nguyen, Ba Duy Vo, Xuan Cuong Mai

15 Biological activity evaluation of flavonoids from the EtOAc extract of the leaves of *Garcinia mackeaniana*.

Thị Thu Ha Nguyen, Thanh Tra Nguyen, Thị Tu Anh Le, Thị Cham Ba, The Son Ninh, Thị Thùy Linh Nguyen, Thị Hai Yen Le

20 Evaluation of the effectiveness of RNA silencing in the filamentous fungus *Aspergillus niger* using a binary vector integrated with Gateway recombination cloning technology.

Van Tuan Tran, Thị Bình Xuan Loc Do, Thị Khanh Linh Bui, Thị Mui Dinh, Hong Diep Le, Thị Dam Linh Mai, Thị Thanh Huyền Tran, Duc Ngoc Pham

26 Ecological characteristics and vegetation structures of the *Lonicera hildebrandiana* species in the Hoang Lien Son range.

Van Tien Tran, Hung Manh Nguyen, Thị Thu Hang Lai

31 Fabrication of biodegradable masks from banana leaves by thermal compression method.

Hoai An Vang, Quoc Vien Tran, Phuc Nhu Le, Nguyen Anh Tuan Huynh, Vu Viet Linh Nguyen

37 Study of norfloxacin degradation by advanced oxidation process using UV/TiO₂/H₂O₂ in an annular reactor.

Qui Tra Phan, Thanh Dong Nguyen, Tuan Linh Pham, Thị Lan Huong Dang, Viet Hoang Nguyen, Thị Thu Trang Nguyen

42 Application of cell imaging analyser Vision Pro® system on white blood cells differentials in acute leukemia patients.

Tuan Tung Nguyen, Trung Hieu Nguyen

47 Multitargeted molecular docking study of some *N*-hydroxycinnamamide compounds on ERα, PR, EGFR, and CK2 receptors.

Cuong Quoc Nguyen, Dang Quang Le, Duy Tuan Nguyen, Trong Tuan Nguyen, Thị Bui Hue Bui, Thanh Men Tran, Quang De Tran

52 Research on the carrying capacity of intra-provincial rivers in Bac Ninh province.

Sy Hai Tran, Minh Hung Nguyen, Van Ga Nguyen, Duc Trung Nguyen, Ba Trung Nguyen

58 Impact mechanisms and morphological characteristics of Nam Pam debris flow - flash flood catchment.

Ba Thao Vu, Thị Thu Hương Nguyen

67 Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanocomposite for fast removal of methylene blue from water.

Thị Lan Hương Phạm, Văn Quang Nguyễn