

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

TẬP 65, SỐ 8, THÁNG 8 NĂM 2023
VOLUME 65, NUMBER 8, AUGUST 2023

TẠP CHÍ & KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST VIỆT NAM



HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Chủ tịch

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

Thành viên

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tổng biên tập

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

Ban biên tập

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

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

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

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

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

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

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

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

EDITORIAL BOARD

Chairman

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

Members

Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering, Vietnam

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

Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology, Vietnam

Tran Tho Dat - National Economics University, Vietnam

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

Vu Minh Giang - VNU, Hanoi, Vietnam

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

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

Pham Huy Khang - University of Transport and Communications, Vietnam

Pham Gia Khanh - Vietnam Society of Organ Transplantation, Vietnam

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

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

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

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

Mai Trong Nham - VNU, Hanoi, Vietnam

Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship, Vietnam

Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University, Vietnam

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

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

Editor-in-Chief

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

Managing Editors

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

Phi Cong Thuong - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Vu Van Hung - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Ninh Van Dien - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Le Thi Bac - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Tang Xuan Binh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

Doan Duc Khai - Ministry of Science and Technology, Vietnam

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

TÒA SOẠN

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

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

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021

Số 50/GP-BTTTT ngày 01/02/2023

Giá: 18000^d

EDITORIAL OFFICE

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

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

Email: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn

E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

Tách loại clorua trong kẽm oxit có hàm lượng clorua cao thu hồi từ bụi lò hồ quang điện luyện thép

Trần Ngọc Vượng¹, Phạm Minh Tuấn¹, Vũ Duy Hùng¹,
Nguyễn Đình Đăng^{1*}, Nguyễn Tiến Tùng¹, Trần Đại An²

¹Viện Công nghệ Xạ hiếm, 48 Láng Hạ, phường Láng Hạ, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Cao đẳng Sư phạm Nam Định, 813 Trường Chinh, phường Vị Xuyên, TP Nam Định, tỉnh Nam Định, Việt Nam

Ngày nhận bài 6/5/2022; ngày chuyển phản biện 8/5/2022; ngày nhận phản biện 31/5/2022; ngày chấp nhận đăng 3/6/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả khảo sát quá trình tách loại clorua trong bột kẽm oxit (ZnO) có hàm lượng clorua cao thu hồi từ bụi lò hồ quang điện luyện thép (EAFD) bằng phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay. Mẫu nguyên liệu là ZnO có hàm lượng Zn 53%, Pb 12% và Cl 5,2%. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất tách loại clorua như pH, tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ và thời gian phản ứng đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, hiệu quả tách loại clorua đạt đến 96% với điều kiện hòa tách như sau: tỷ lệ rắn/lỏng (R/L)=1/10, pH 12, nhiệt độ hòa tách 80°C và thời gian hòa tách 120 phút. Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại có hàm lượng Zn 55% và hàm lượng clorua giảm xuống còn 0,2% theo khối lượng. Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại clorua bằng phương pháp này đạt tiêu chuẩn đưa vào quá trình hòa tách kiềm phục vụ quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột.

Từ khóa: bụi lò hồ quang điện luyện thép (EAFD), clorua, kẽm oxit.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Hàng năm, quá trình tái chế EAFD có thể cung cấp khoảng 1500-2000 tấn ZnO chất lượng thấp dùng làm nguyên liệu cho sản xuất Zn kim loại và các sản phẩm chứa Zn. Do hàm lượng clorua trong ZnO thu hồi từ EAFD thường rất cao (2-10%) nên cần phải tiến hành xử lý tách loại clorua trước khi sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình chế biến một số sản phẩm chứa Zn, đặc biệt là cho quá trình điện phân Zn kim loại.

Trong quá trình sản xuất Zn kim loại bằng điện phân trong môi trường axit sulfuric, clorua ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất dòng của quá trình điện phân. Tuy nhiên, clorua (và cả florua) gây ăn mòn điện cực, từ đó làm giảm chất lượng sản phẩm Zn sau điện phân do làm tăng hàm lượng chì (Pb) trong sản phẩm Zn kim loại và gây khó khăn cho quá trình bóc tách Zn ở cực dương. Việc tách loại clorua và fluorua trong ZnO nguyên liệu là rất cần thiết, nồng độ clorua và fluorua trong dung dịch điện ly cần giảm xuống dưới 100 mg/l [1-3].

Với quá trình điện phân Zn từ dung dịch hòa tách kiềm, khi nguyên liệu ZnO có chứa clorua nó sẽ đi vào dung dịch điện phân và tích tụ lại. Sau mỗi chu trình điện phân, dung dịch điện ly được tái sử dụng để hòa tan ZnO nguyên liệu cho quá trình điện phân tiếp theo. Theo thời gian, clorua tích tụ dần và hàm lượng clorua trong dung dịch sẽ tăng lên vượt qua giới hạn cho phép. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, với hàm lượng clorua trong dung dịch điện phân trên 20 g/l, chúng sẽ làm giảm hiệu suất dòng điện phân và giảm chất lượng Zn sản phẩm [2-7]. Do đó, việc tách loại để giảm thiểu hàm lượng clorua trong nguyên liệu ban đầu là cần thiết nhằm tăng số chu kỳ tái sử dụng dung dịch sau điện phân.

Có nhiều nghiên cứu về tách loại clorua trong EAFD đã được công bố [1, 4, 6, 8]. Z. Li và cs (2015) [8] đã tiến hành tách loại

clorua bao gồm một loạt các giai đoạn nung và rửa nước. Quá trình rửa bằng nước có thể loại bỏ hoàn toàn những muối clorua hòa tan trong nước ở tỷ lệ rắn và lỏng là 1:10. Tuy nhiên, những chất không tan trong nước còn lại rất khó khử clorua. Ví dụ, chì clorua tạo thành hydroxyl-halogenua (PbOHCl) và chì clorua cacbonat (Pb₂CO₃Cl₂)... là những chất khó bị loại bỏ khi rửa nước. W.J. Bruckard và cs (2005) [6] thí nghiệm trên bụi lò thép chứa khoảng 2,1% Cl, 23,1% Zn, 27,1% Fe cùng với một lượng nhỏ Pb, Cd, Cr và các tạp chất khác. Bằng cách rửa nước ở nhiệt độ môi trường và pH khoảng 12 trong 60 phút tách loại được 99% clorua với tác nhân điều chỉnh pH là CaO.

Ngoài CaO, những tác nhân khác có thể được sử dụng để điều chỉnh pH nhằm tăng tốc độ, hiệu suất rửa clorua và giảm hàm lượng các tạp chất kim loại Pb, Zn, Fe trong dung dịch như Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄HCO₃ [5]. Một số công trình nghiên cứu tách loại clorua trong EAFD bằng vi sóng cũng đã được công bố [4, 8]. Những nghiên cứu này tiến hành một số thử nghiệm trong phòng thí nghiệm để xác định tính khả thi về mặt kỹ thuật của một phương pháp tách loại clorua mới.

Trong bài báo này, NaOH được sử dụng làm tác nhân để điều chỉnh pH và tách loại clorua nhằm giảm thiểu lượng clorua trong dung dịch điện ly, từ đó tăng hiệu quả của quá trình điện phân thu hồi bột Zn trong môi trường kiềm.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Mẫu nghiên cứu là sản phẩm ZnO thu hồi từ bụi lò luyện thép của Công ty Cổ phần Môi trường Tân Thiên Nhiên (Đồng Nai) theo phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay.

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

Removal of zinc oxide with high content of chlorides derived from steel mill electric arc furnace dust

Ngoc Vuong Tran¹, Minh Tuan Pham¹, Duy Hung Vu¹, Dinh Dang Nguyen^{1*}, Tien Tung Nguyen¹, Dai An Tran²

¹Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements,
48 Lang Ha Street, Lang Ha Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²Nam Dinh Pedagogical College,
813 Trung Chinh Street, Vi Xuyen Ward, Nam Dinh City, Nam Dinh Province, Vietnam

Received 6 May 2022; revised 31 May 2022; accepted 3 June 2022

Abstract:

This article presents the investigation results of the chloride removal process in high chloride content zinc oxide (ZnO) derived from steel mill electronic arc furnace dust (EAFD) by oxidation-reduction method. The raw material sample is ZnO with a content of Zn 53%, Pb 12%, and Cl 5.2%. The factors affecting the chloride removal efficiency such as pH, solid/liquid ratio, temperature, and reaction time were investigated. The obtained results showed that the chloride removal efficiency reached up to 96% under the following conditions: solid/liquid ratio = 1/10, pH 12, temperature 80°C, and reaction time of 120 mins. The washed ZnO has a zinc content of 55% and the chloride content is reduced to 0.2% by weight. The ZnO raw material, after removing chloride by this method, meets the required standards for the preparation of electrolytes for zinc electrowinning in an alkaline medium to recover metallic zinc powder.

Keywords: chloride, steel mill electronic arc furnace dust, zinc oxide.

Classification number: 1.4

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quá trình tách loại clorua được thực hiện trong thiết bị hòa tách có khuấy dung tích 1000 ml, 50 g mẫu được nạp vào bình phản ứng, sau đó bổ sung nước cho đến khi đạt tỷ lệ rắn/lỏng dự kiến và gia nhiệt đến nhiệt độ yêu cầu. Dung dịch NaOH 500 g/l được sử dụng để duy trì pH khối hòa tách. Tốc độ khuấy không đổi ở 300 vòng/phút. Các thí nghiệm được tiến hành nhằm khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng, nhiệt độ, thời gian hòa tách và pH phản ứng đến quá trình tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua được tính bằng tỷ số giữa lượng clorua đã đi vào dung dịch hòa tách và tổng lượng clorua trong nguyên liệu ban đầu. Nhiễu xạ Rơn-ghen (XRD) của bã rắn sau hòa tách được sử dụng để đánh giá khả năng tách loại clorua của các tạp chất chứa clorua trong mẫu ở các điều kiện phản ứng khác nhau. Thành phần pha của nguyên liệu và các mẫu rắn sau quá trình tách loại clorua được xác định bằng phương pháp XRD trên thiết bị Miniflex 600/Rigaku. Hàm lượng clorua trong bã và dung dịch rửa được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch AgNO₃ 0,025 M với chỉ thị K₂CrO₄ 5%. Hàm lượng Zn trong nguyên liệu, dung dịch rửa và bã sau hòa tách được xác định bằng phương pháp chuẩn độ sử dụng dung dịch EDTA 0,05 M và phương pháp quang phổ phát xạ nguồn Plasma cảm ứng (ICP-OES) trên thiết bị ICP-OES Horiba Ultima 2. Hàm lượng Pb,

Fe trong nguyên liệu, dung dịch rửa và bã sau hòa tách được xác định bằng phương pháp ICP-OES trên thiết bị ICP-OES Horiba Ultima 2.

3. Kết quả và bàn luận

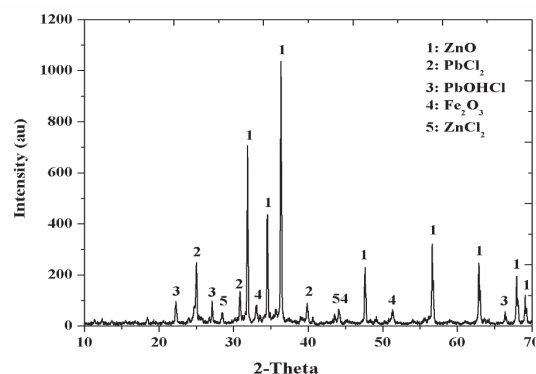
3.1. Đặc trưng của nguyên liệu ZnO

Mẫu nguyên liệu là ZnO sản xuất theo phương pháp hoàn nguyên - oxy hóa bằng lò nung quay, là sản phẩm thu hồi từ quá trình tái chế bụi lò luyện thép. Thành phần chính của nguyên liệu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng những nguyên tố chính trong nguyên liệu ZnO.

Nguyên tố	Zn	Pb	Fe	Cl
Hàm lượng (%)	53	12	2,1	5,2

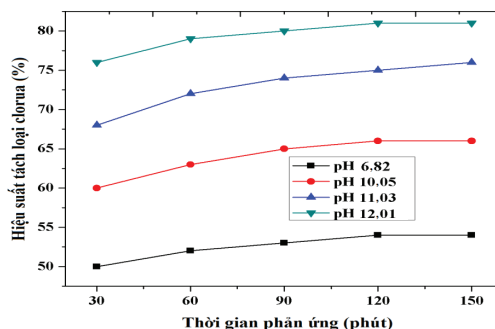
XRD của mẫu nguyên liệu được thể hiện ở hình 1. Kết quả thu được cho thấy, thành phần chính của mẫu nguyên liệu bao gồm ZnO, ZnCl₂, PbCl₂, PbOHCl và Fe₂O₃.



Hình 1. XRD của mẫu ZnO nguyên liệu.

3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng tách loại clorua

Nguyên liệu ZnO được hòa tách bằng nước và dung dịch NaOH ở các điều kiện pH khác nhau. Dung dịch sau hòa tách được lọc, phân tích xác định hàm lượng clorua để tính hiệu suất quá trình hòa tách. Kết quả được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH và thời gian đến hiệu suất hòa tách clorua.

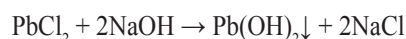
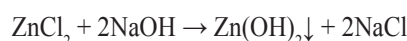
Kết quả thí nghiệm cho thấy, khi hòa tách bằng nước, pH dung dịch là 6,82, hiệu quả tách loại clorua tương đối thấp, khoảng 54% sau thời gian phản ứng 120 phút. Điều này có thể giải thích rằng, ở pH 7 chỉ có muối ZnCl₂ có độ tan trong nước tốt sẽ đi vào dung dịch,

còn các muối clorua của Pb có độ tan kém như $PbCl_2$ ($K_{sp}=1,6 \times 10^{-5}$ ở $20^\circ C$) hay không tan $Pb(OH)Cl$ ($K_{sp}=10^{-13,377}$) dẫn đến hiệu quả tách loại clorua thấp. Đồng thời, ở pH 7, khi $ZnCl_2$ trong nguyên liệu tan trong dung dịch hòa tách kèm theo một lượng Zn đi vào dung dịch nên gây tổn thất Zn (bảng 2).

Bảng 2. Thành phần dung dịch khi rửa tách loại clorua.

Dung dịch sau rửa	Hàm lượng các nguyên tố (ppm)			
	Zn	Pb	Fe	Cl
Dung dịch rửa bằng nước (pH 6,82)	520	12	60	2800
Dung dịch rửa bằng NaOH ở pH 12,01	2,2	0,1	0,1	4300

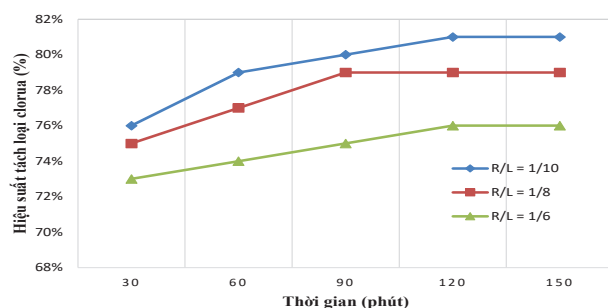
Để hạn chế tổn thất Zn trong quá trình tách loại clorua, dung dịch NaOH được sử dụng để hạn chế Zn chỉ tan vào dung dịch theo các phản ứng sau:



Khi pH 12, hàm lượng Zn trong dung dịch sau rửa chỉ còn 2,2 ppm và hàm lượng clorua lên đến 4300 ppm (bảng 2). Clorua được rửa trôi dưới dạng muối NaCl, các kim loại sẽ được giữ lại dưới dạng kết tủa hydroxit. Như vậy, khi tách clorua bằng dung dịch NaOH, Zn được giữ lại gần như hoàn toàn trong bã, chỉ có clorua tan vào dung dịch, hiệu quả tách loại clorua khi sử dụng NaOH tăng lên. Kết quả thu được cũng cho thấy, hiệu quả tách clorua tăng lên khi thời gian hòa tách tăng lên, tuy nhiên độ tăng không nhiều khi thời gian hòa tách lên đến 120 phút.

3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng

Clorua trong nguyên liệu ZnO được hòa tách bằng dung dịch NaOH (pH 12) ở các điều kiện tỷ lệ rắn/lỏng và thời gian khác nhau. Kết quả được thể hiện ở hình 3.



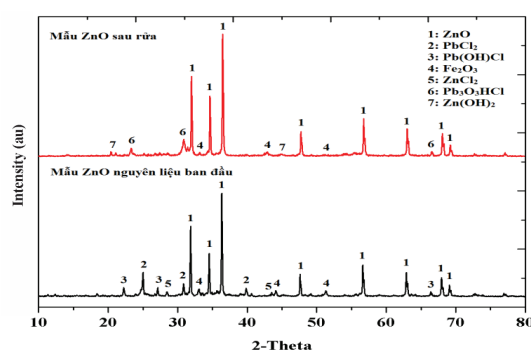
Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng (R/L) đến hiệu suất hòa tách clorua.

Kết quả thu được cho thấy, khi tỷ lệ rắn/lỏng giảm, hiệu quả tách loại clorua tăng. Khi hòa tách ở tỷ lệ rắn/lỏng lớn, độ tan của các muối clorua trong dung dịch sẽ thấp hơn làm giảm hiệu quả tách loại clorua. Tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 phù hợp cho quá trình thực hiện tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua cũng tăng lên theo thời gian phản ứng, khi thời gian phản ứng lên đến 120 phút thì hiệu quả hầu như không tăng. Bảng 3 thể hiện thành phần chính trong nguyên liệu trước và sau khi rửa ở pH 12, tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 ở nhiệt độ thường. Kết quả cho thấy, hàm lượng Zn trong bã rắn sau rửa tăng lên 55% và hàm lượng clorua trong nguyên liệu giảm từ 5,2 xuống còn 1,0% (bảng 3).

Bảng 3. Thành phần nguyên liệu ZnO trước và sau khi rửa.

Mẫu	Thành phần (% khối lượng)			
	Zn	Pb	Fe	Cl
ZnO ban đầu	53	12	2,1	5,2
ZnO sau rửa	55	12,5	2,7	1,0

Kết quả bảng 3 cho thấy, khi không gia nhiệt, quá trình rửa clorua với tỷ lệ rắn/lỏng là 1/10 kết hợp với sử dụng dung dịch NaOH để điều chỉnh pH 12, hàm lượng clorua trong mẫu ZnO giảm từ 5,2 xuống đến 1,0%, hiệu suất tách loại clorua đạt khoảng 81%. Kết quả XRD ở hình 4 cho thấy, trong bã sau rửa, clorua tồn tại ở dạng Pb_3O_3HCl không hòa tan nên hiệu quả tách loại clorua chỉ đạt khoảng 81%.



Hình 4. XRD của mẫu ZnO trước và sau khi rửa.

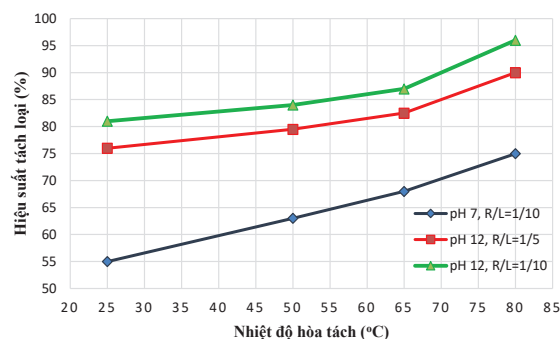
3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tách loại clorua được trình bày ở bảng 4 và hình 5-7.

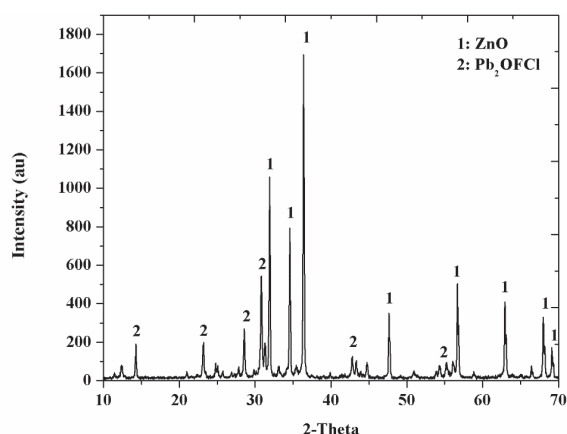
Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tách loại clorua.

Nhiệt độ (°C)	Hiệu quả tách loại					
	pH 7, R/L=1/10		pH 12, R/L=1/5		pH 12, R/L=1/10	
	Cl (%)	Zn (%)*	Cl (%)	Tiêu hao NaOH (%)**	Cl (%)	Tiêu hao NaOH (%)**
25	55	0,95	76	4,5	81	6,0
50	63	1,01	79,5	4,5	84	6,0
65	68	1,04	82,5	4,5	87	6,0
80	75	1,08	90	4,5	96	6,0

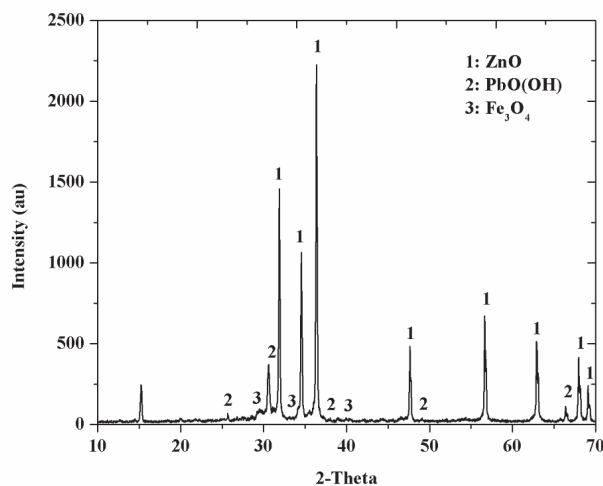
*: lượng Zn bị hòa tan, mất theo dung dịch hòa tách; **: tỷ lệ (%) khối lượng giữa lượng NaOH sử dụng và khối lượng ZnO nguyên liệu.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tách loại clorua.

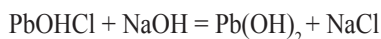


Hình 6. XRD mẫu sau rửa nước (pH 7, R/L=1/10, 80°C, 2 giờ).



Hình 7. XRD mẫu sau rửa bằng dung dịch NaOH (pH 12, R/L=1/10, 80°C, 2 giờ).

Từ các kết quả thí nghiệm cho thấy, khi nhiệt độ hòa tách tăng, hiệu quả tách loại clorua tăng lên rõ rệt. Ở nhiệt độ nâng cao, độ tan của các hợp chất chứa clorua trong nguyên liệu tăng lên, ngay cả khi hòa tách nước (pH 7) thì hiệu quả tách loại clorua cũng đạt đến 75%. Hợp chất chứa clorua duy nhất không bị hòa tan là Pb_2OCl_2 (hình 7). Khi tách loại clorua ở nhiệt độ nâng cao cùng với việc sử dụng dung dịch NaOH để duy trì pH khối phản ứng ở pH 12, quá trình tách loại clorua gần như hoàn toàn, đồng thời Zn được giữ lại trong bã rắn. Điều này có thể được giải thích rằng các muối Pb không tan (Pb_3O_3HCl , $PbOCl_2$, $PbOHCl$) phản ứng với NaOH ở nhiệt độ cao để tạo ra NaCl là chất dễ tan theo phản ứng sau:



Như vậy, dung dịch NaOH vừa có vai trò giảm thiểu tổn thất Zn, vừa hỗ trợ quá trình phá vỡ cấu trúc các tạp chất chứa clorua của Pb nên quá trình tách loại clorua xảy ra gần như hoàn toàn (hình 7).

Với tỷ lệ rắn/lỏng 1/10 ở 80°C và thời gian hòa tách 2 giờ, hiệu quả tách loại clorua đạt 96%. Điều này làm giảm hàm lượng clorua có trong dung dịch sau điện phân và giúp tăng số lần tuần hoàn dung dịch hòa tách, qua đó làm tăng hiệu quả của quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột trong môi trường kiềm.

4. Kết luận

Clorua trong nguyên liệu ZnO ban đầu tồn tại ở các dạng $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $Pb(OH)Cl$. Ở nhiệt độ thường, khi sử dụng NaOH để duy trì khối phản ứng hòa tách clorua pH 12, hiệu suất tách loại clorua đạt 81% khi hòa tách với tỷ lệ rắn/lỏng 1/10, thời gian phản ứng 120 phút. Clorua nằm lại trong bã ở dạng Pb_3O_3HCl chiếm 1,0% theo khối lượng. Hiệu quả hòa tách clorua tăng khi nhiệt độ hòa tách tăng lên. Bằng phương pháp sử dụng NaOH để duy trì môi trường hòa tách ở pH 12, Zn được thu hồi gần như hoàn toàn sau quá trình tách loại clorua. Hiệu suất tách loại clorua đạt đến 96% khi hòa tách ở nhiệt độ 80°C, tỷ lệ rắn/lỏng 1/10, pH 12 và thời gian hòa tách 120 phút. Lượng NaOH chi phí cho quá trình tách loại clorua phụ thuộc vào thành phần tạp chất và cấu trúc tinh thể của các tạp chất chứa clorua trong nguyên liệu, đối với mẫu thử nghiệm trong nghiên cứu này, lượng NaOH tiêu tốn tương đương với khối lượng của clorua chứa trong mẫu (khoảng 5,5%).

Nguyên liệu ZnO sau khi tách loại clorua đủ tiêu chuẩn sử dụng để làm tăng hiệu quả quá trình điện phân thu hồi Zn kim loại dạng bột trong môi trường kiềm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F.C. Sahin, B. Derin, O. Yucel (2000), "Chloride removal from zinc ash", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, **29(5)**, pp.224-230, DOI: 10.1034/j.16000692.2000.d01-26.x.
- [2] G.D. Zhao, Q. Liu (2011), "Effects of impurities ions on zinc electrowinning process in alkaline leaching", *International Conference on Biology, Environment and Chemistry*, IPCBEE, **1**, IACSIT Press, Singapore.
- [3] H. Fukubayashi (1972), "The effect of impurities and additives on the electrowinning of zinc", *Doctoral Dissertation, Department of Materials Science and Engineering*, University of Missouri-Rolla, pp.18-22.
- [4] M.A. Yuan, Z.X. Mei, P.J. Hui, et al. (2017), "Dechlorination of zinc oxide dust derived from zinc leaching residue by microwave roasting in a rotary kiln", *Braz. J. Chem. Eng.*, **34(1)**, pp.193-202, DOI: 10.1590/01046632.20160331s00003530.
- [5] S. Liu, S. Yang, T. Luo, et al. (2022), "Removal of halogens from Pb-bearing dust by alkaline washing", *Hydrometallurgy*, **209**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105838.
- [6] W.J. Bruckard, K.J. Davey, T. Rodopoulos, et al. (2005), "Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts", *Int. J. Miner. Process.*, **75(1-2)**, pp.1-20, DOI: 10.1016/j.minpro.2004.04.007.
- [7] Z. Youcai, Z. Chenglong (2017), "Pollution control and resource reuse for alkaline hydrometallurgy of amphoteric metal hazardous wastes", *Handbook of Environmental Engineering*, DOI: 10.1007/978-3-319-55158-6.
- [8] Z. Li, L. Zhang (2015), "Removal of fluorides and chlorides from zinc oxide fumes by microwave sulfating roasting", *High Temp. Mater. Proc.*, **34(6)**, pp.563-569, DOI: 10.1515/htmp-2014-0109.

Xác định hàm lượng polysaccharide, phenolic và hoạt tính chống oxy hóa của cao chiết hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng *Tropicoporus linteus* NTH-PL3

Nguyễn Mạnh Tuấn*, Hoàng Văn Hưng, Đỗ Thị Hiền, Đỗ Bích Duệ, Phạm Thị Phương Lan

Trường Đại học Nông Lâm, Đại học Thái Nguyên, xã Quyết Thắng, TP Thái Nguyên, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2022; ngày chuyển phân biện 15/9/2022; ngày nhận phân biện 7/10/2022; ngày chấp nhận đăng 11/10/2022

Tóm tắt:

Nấm Thượng Hoàng (*Tropicoporus* hay *Phellinus*) là một trong các loại nấm dược liệu quý và được chứng minh có vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ sức khỏe. Những nghiên cứu về nấm Thượng Hoàng mới chỉ được triển khai ở nước ta trong khoảng 10 năm trở lại đây nên nguồn dữ liệu khoa học về nguồn nấm này chưa thực sự phong phú. Nghiên cứu này được triển khai nhằm bổ sung dữ liệu về định danh phân tử chủng nấm NTH-PL3 được thu thập trong tự nhiên và xác định các hoạt chất sinh học, cũng như khả năng chống oxy hóa của cao chiết tổng số từ hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng. Kết quả phân tích trình tự gen ITS của rDNA cho thấy, chủng nấm NTH-PL3 thuộc loài *Tropicoporus linteus* với độ tương đồng cao nhất về trình tự ITS là 99,87%. Hiệu suất thu cao chiết tổng số từ hệ sợi bằng methanol 75% đạt $29,75 \pm 3,84\%$. Trong cao chiết hệ sợi nấm chứa polysaccharide với hàm lượng $23,72 \pm 1,34$ mg glucose/g và $18,54 \pm 1,87$ mg axit gallic/g đối với phenolic. Giá trị EC_{50} đối với khả năng bắt gốc tự do DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) và tạo phức chất với sắt của cao chiết từ hệ sợi nấm Thượng Hoàng đạt lần lượt là $268,54 \pm 3,89$ và $411,65 \pm 10,87$ $\mu\text{g/ml}$.

Từ khóa: hoạt tính chống oxy hóa, nấm dược liệu, phenolic, polysaccharide, *Tropicoporus linteus*.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Nấm Thượng Hoàng (*Tropicoporus linteus*) hay được gọi với tên *Phellinus linteus*, *Inonotus linteus*, *Polyporus linteus*, *Sanghuangporus sanghuang* thuộc họ *Hymenochaetaceae* phân bố chủ yếu ở các khu vực nhiệt đới thuộc châu Mỹ và Đông Á [1, 2]. Giá trị dược liệu của nấm Thượng Hoàng nhận được nhiều sự quan tâm từ khi kết quả nghiên cứu của T. Ikekawa và cs (1968) [3] được công bố cho thấy khả năng ức chế tế bào ung thư Sarcoma-180 ở chuột của cao chiết nấm Thượng Hoàng đạt cao nhất (97,6%) so với nấm Hương (80,7%), nấm Vân Chi (75-77%), nấm Linh Chi (65-70%), nấm Mộc nhĩ (42,6%) ở liều lượng cao chiết thử nghiệm là 200 mg/kg chuột. Cho đến nay, có khoảng hơn 11.400 kết quả nghiên cứu về nấm Thượng Hoàng (các loài tiêu biểu như *Phellinus linteus*, *Phellinus baumii*, *Phellinus igniarius*, *Phellinus hartigii* và *Phellinus gilvus*) được công bố trên dữ liệu Google Scholar. Các nghiên cứu cho thấy, trong nấm Thượng Hoàng bao gồm cả hệ sợi và quả thể chứa đựng đa dạng các hoạt chất sinh học tiềm năng như polysaccharide, phenolic, flavonoid, carotenoid... Các hoạt chất này được chứng minh có vai trò sinh học quan trọng như chống oxy hóa [4], chống ung thư [5], chống viêm [6], điều hòa hệ thống miễn dịch [7], kháng khuẩn (bao gồm cả *Staphylococcus aureus* kháng methicillin) [8], chống đái tháo đường [9], bảo vệ gan [10] và bảo vệ thần kinh [11]. Chính vì vậy, nấm Thượng Hoàng được coi là một trong các loại nấm dược liệu quý và được sử dụng rộng rãi trong y học cổ truyền.

Việt Nam thuộc vùng khí hậu nhiệt đới, thuận lợi cho các loại nấm sinh trưởng, trong đó có nấm Thượng Hoàng. Tuy nhiên, các nghiên cứu về nấm Thượng Hoàng chủ yếu được công bố trong khoảng 10 năm trở lại đây. Kết quả của các nghiên cứu đề cập đến đặc điểm nuôi cấy hệ sợi nấm Thượng Hoàng [12-15]. Một số hoạt chất sinh học tiềm năng có trong quả thể nấm Thượng Hoàng thu thập tại nước ta cũng được báo cáo như hàm lượng phenolic chiếm 4,6 mg axit gallic/g quả thể *Phellinus linteus* [16], 4 hoạt chất (meshimakobnol A, meshimakobnol B, ergosterol và ergosterol peroxide) có khả năng ức chế các dòng tế bào ung thư được tìm thấy trong quả thể *Phellinus igniarius* [17]. Tuy nhiên, nghiên cứu về hoạt tính chống oxy hóa của dịch tách chiết từ hệ sợi nấm Thượng Hoàng ở nước ta gần như chưa có công bố. Do vậy, kết quả nghiên cứu này sẽ bổ sung dữ liệu về hàm lượng polysaccharide và phenolic có trong hệ sợi, cũng như hoạt tính chống oxy hóa của dịch tách từ hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng *Tropicoporus linteus* NTH-PL3 nhằm phục vụ cho phát triển các sản phẩm hỗ trợ sức khỏe con người.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3 ở dạng hệ sợi đã được phân lập và thuần khiết bởi H.V. Hung và cs (2022) [18] (hình 1).

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenvanhtuan@tua.edu.vn

Determination of polysaccharide and phenolic contents and antioxidant activity of the crude extract from mycelial biomass of strain *Tropicoporus linteus* NTH-PL3

Manh Tuan Nguyen*, Van Hung Hoang, Thi Hien Do, Bich Due Do, Thi Phuong Lan Pham

Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry,
Quyet Thang Ward, Thai Nguyen City, Thai Nguyen Province, Vietnam

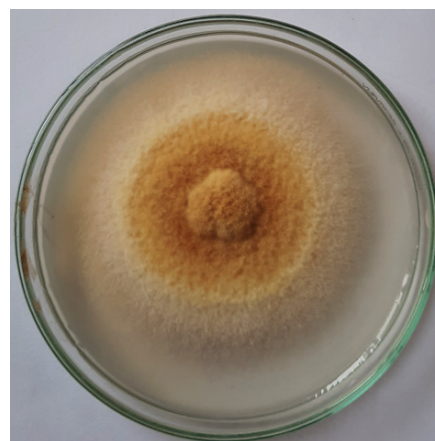
Received 12 September 2022; revised 7 October 2022; accepted 11 October 2022

Abstract:

Tropicoporus (synonym *Phellinus*) mushroom is one of the precious medicinal mushrooms and has been proven to play a significant role in supporting health. However, studies on the *Tropicoporus* mushroom have only been carried out in our country within the last ten years, so the scientific data on this mushroom source is not really rich. This study aimed to add research data on molecular identification of strain NTH-PL3 collected in nature and determination of bioactive compounds, as well as antioxidant activity of the total extract from mycelium of *Tropicoporus*. Results of rDNA ITS sequence analysis showed that strain NTH-PL3 belongs to *Tropicoporus linteus* species with the highest similarity in ITS sequence of 99.87%. The total yield of bioactive compounds extracted from the mycelium using 75% methanol was 29.75±3.84%. In the crude bioactive extract, total polysaccharide content was 23.72±1.34 mg glucose/g and 18.54±1.87 mg gallic acid/g for phenolic. EC₅₀ values for 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging and ferrous ion chelating ability of total crude bioactive extract from mycelium of *Tropicoporus* were 268.54±3.89 and 411.65±10.87 µg/ml, respectively.

Keywords: antioxidant activity, medicinal mushroom, phenolic, polysaccharide, *Tropicoporus linteus*.

Classification number: 1.6



Hình 1. Hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3 trên môi trường PDA ở 25°C, 7 ngày.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nuôi cấy hệ sợi, tách chiết DNA và định danh phân tử: Hệ khuẩn ty của chủng NTH-PL3 được nuôi cấy trong môi trường potato dextrose broth (PDB) (g/l): dịch chiết từ khoai tây (200), dextrose (20), pH 6,5 ở 25°C, 3 ngày nuôi lắc 130 vòng/phút. Thu nhận sinh khối hệ sợi và tách chiết DNA tổng số theo phương pháp của H.W. Kang và cs (2002) [19]. Cặp mồi ITS5 xuôi (5'-GGAAGTAAAAGTCGTAACAAGG-3') và ITS4 ngược (5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3') được sử dụng cho phản ứng khuếch đại gen ITS1 + 5.8S rRNA + ITS2 + 28S rRNA [20]. Chu trình của phản ứng PCR được thực hiện như sau: biến tính trong 2 phút ở 95°C; 25 chu kỳ: biến tính trong 30 giây ở 95°C, gắn mồi 30 giây ở 60°C, kéo dài 1 phút ở 72°C; kéo dài ở 72°C trong 10 phút. Sản phẩm PCR tinh sạch bằng kit QIAquick® PCR, được giải trình tự thông qua hệ thống Applied Biosystems 3730 xl DNA analyzer sử dụng Big Dye terminator cycle sequencing kit v.3.1 (Macrogen, Hàn Quốc). Nhận diện trình tự vùng gen ITS1 + 5.8S rRNA + ITS2 + 28S rRNA của chủng NTH-PL3 với dữ liệu công bố trên GenBank thông qua NCBI Blast. Quan hệ di truyền (Neighbor joining tree) của chủng phân lập được thiết lập bằng phần mềm MEGA 7 [21].

2.2.2. Lên men chìm và thu nhận sinh khối hệ sợi: Chủng NTH-PL3 được nuôi cấy trong bình tam giác dung tích 500 ml chứa 200 ml môi trường dịch thể PDB ở 25°C trong 3 ngày nuôi lắc (130 vòng/phút). Tiếp đến, 3% dịch nuôi được cấy chuyển sang bình lên men 20 l chứa 16 l môi trường PDB ở 25°C, sục khí ở tốc độ 1 VVM (tốc độ dòng khí/thể tích môi trường/phút), khuấy ở 150 vòng/phút trong 7 ngày. Sinh khối hệ sợi được thu nhận bằng giấy lọc Whatman No.1 và được rửa 3 lần bằng nước cất khử trùng. Sấy khô sinh khối hệ sợi ở 65°C đến trọng lượng không đổi, nghiền nhỏ và bảo quản trong lọ tối màu ở 4-6°C.

2.2.3. Tách chiết cao tổng số: Bột hệ sợi (30 g) được cho vào bình Duran tối màu dung tích 1 l, sau đó 5 phần dung môi methanol 75% được bổ sung vào mẫu, lắc qua đêm ở

100 vòng/phút. Thu nhận dịch chiết bằng giấy lọc Whatman No.1, cặn được tách lại bằng methanol 75% trong 1 giờ. Loại bỏ dung môi bằng máy cô quay chân không ở 40°C, hòa cặn trong nước cất khử trùng và đông khô. Bảo quản cao tổng số trong lọ tối màu ở 4-6°C.

2.2.4. Xác định hàm lượng polysaccharide tổng số: Hàm lượng polysaccharide tổng số được xác định bằng cách sử dụng phenol-sulfuric theo phương pháp của M. Dubois và cs (1956) [22]. Bột tách chiết (10 mg) được hòa tan trong 5 ml nước cất, sau đó 2 ml dung dịch ở nồng độ 50 µg/ml được cho vào ống thủy tinh. Tiếp đến, 0,05 ml phenol 80% được thêm vào mẫu và được trộn đều trước khi thêm 5 ml axit sulfuric 95%. Hỗn hợp dung dịch được trộn đều, đặt trong nồi cách thủy ở 30°C trong 20 phút. Hàm lượng polysaccharide tổng số trong mẫu được xác định thông qua hàm lượng glucose bằng máy quang phổ UV-VIS ở bước sóng 490 nm.

2.2.5. Xác định hàm lượng phenolic tổng số: Hàm lượng phenol tổng số có trong cao tổng số được xác định theo phương pháp cải tiến bằng cách sử dụng thuốc thử Folin-Ciocalteu [23]. Hòa bột tách chiết tổng số trong nước cất có nồng độ cuối cùng 100 µg/ml. Sau đó, 0,2 ml thuốc thử Folin-Ciocalteu 10% được thêm vào 1,6 ml dịch chiết, trộn đều trong 3 phút trước khi thêm 0,2 ml natri cacbonat 10%. Hỗn dịch này được giữ ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Hàm lượng phenolic tổng số được xác định thông qua axit gallic ở bước sóng 760 nm.

2.2.6. Khả năng khử gốc tự do DPPH: Khả năng khử gốc tự do của cao chiết hệ sợi nấm Thượng Hoàng được đo bằng cách sử dụng DPPH theo phương pháp của Q.D. Do và cs (2014) [23]. DPPH được hòa trong methanol ở nồng độ 0,1 mM. Trộn đều 2,5 ml dung dịch mẫu với 2,5 ml dung dịch DPPH, hỗn dịch được bao phủ bằng giấy bạc và để đứng trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Khả năng khử 50% gốc tự do (EC_{50}) của cao chiết được xác định ở bước sóng 517 nm. Axit gallic và axit citric được sử dụng là đối chứng.

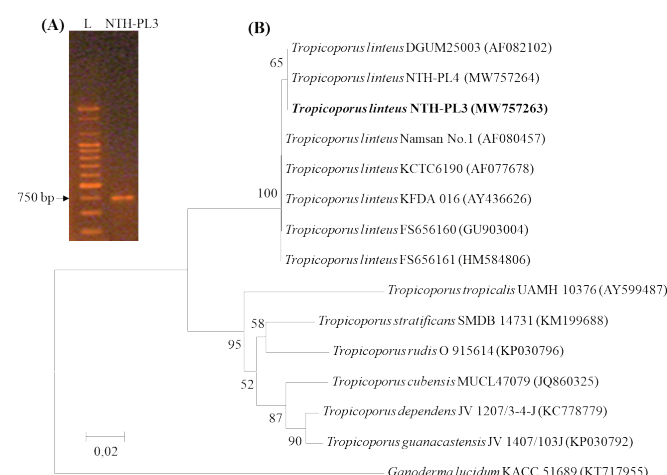
2.2.7. Khả năng tạo phức chất với sắt: Sử dụng phương pháp của A.A. Soares và cs (2009) [24] để xác định khả năng tạo phức chất với sắt của cao chiết. Mẫu (0,7 ml) được pha loãng trong 0,7 ml nước cất. Dung dịch pha loãng được trộn với 0,175 ml $FeCl_2$ 0,5 mM, đo hấp thụ quang học lần 1 ở bước sóng 550 nm. Sau đó, 0,175 ml $C_{20}H_{12}N_4Na_2O_6S_2$ 0,5 mM được thêm vào dung dịch hỗn hợp, lắc trong 1 phút. Phản ứng được giữ ở nhiệt độ phòng trong 20 phút trước khi đo hấp thụ quang học lần 2 ở bước sóng 550 nm. Axit ethylenediaminetetraacetic (EDTA) và axit citric được sử dụng là đối chứng.

2.2.8. Xử lý số liệu: Kết quả của các thí nghiệm được xử lý bằng Student's t-test để xác định ý nghĩa thống kê. Giá trị $p < 0,05$ là giới hạn sai khác có ý nghĩa thống kê.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Định danh chủng nấm NTH-PL3

Kết quả điện di sản phẩm PCR cho nhân trình tự vùng gen ITS1 + 5.8S rRNA + ITS2 + 28S rRNA (ITS) bằng cặp mồi ITS5/ITS4 của chủng NTH-PL3 cho thấy xuất hiện một băng duy nhất có kích thước khoảng 750 bp (hình 2A). Báo cáo của A.M. Romanelli và cs (2014) [25] cho thấy trình tự vùng gen ITS của ngành Basidiomycota có kích thước khoảng 700~800 bp.



Hình 2. Định danh chủng nấm NTH-PL3 dựa trên trình tự vùng ITS. (A) Kết quả điện di sản phẩm PCR vùng gen ITS. L: thang chuẩn 1 kb; **(B)** Sơ đồ phân hệ của chủng NTH-PL3 dựa trên trình tự vùng ITS. Hệ số bootstrap: 1000.

Kết quả giải trình tự cho thấy, trình tự vùng gen ITS của chủng nấm NTH-PL3 có chiều dài 766 bp, được công bố trên GenBank với mã số truy nhập là MW757263. Kết quả so sánh với dữ liệu công bố trên GenBank cho thấy, trình tự vùng gen ITS của chủng NTH-PL3 có sự tương đồng 99,87% với *Tropicoporus linteus* NTH-PL4 (MW757264), 99,74% với các loài *Inonotus* (= *Tropicoporus*) *linteus* FS656161 (HM584806), *Inonotus* (= *Tropicoporus*) *linteus* PL0801 (FJ940906), *Phellinus* (= *Tropicoporus*) *linteus* DGUM25003 (AF082102). Báo cáo của M. Thines và cs (2018) [26] cho thấy, giới hạn về sự tương đồng khi so sánh trình tự vùng gen ITS lớn hơn 99% được coi là loài đã nhận diện. Bên cạnh đó, cây quan hệ di truyền (hình 2B) cho thấy chủng NTH-PL3 được sắp xếp vào một nhóm của chi *Tropicoporus*. Dựa vào kết quả nhận diện trình tự vùng gen ITS cho thấy chủng NTH-PL3 thuộc loài *Tropicoporus linteus*.

Việc phân loại nấm, đặc biệt là các chi có quan hệ gần về mặt di truyền gặp rất nhiều khó khăn. Dựa vào đặc điểm kiểu hình như hình thái, màu sắc quả thể nấm, hệ sợi nấm, hình dạng bào tử..., S.C. Teng (1963) [27] đã phân loại chủng nấm Thượng Hoàng thuộc chi *Phellinus* với danh pháp khoa học là *Phellinus linteus*. Đến năm 1992, chủng nấm Thượng Hoàng được phân loại lại do có các đặc

điểm kiểu hình tương đồng của chi *Inonotus* và được gọi tên là *Inonotus linteus* [28]. Gần đây, sử dụng kết hợp dữ liệu về đặc điểm kiểu hình và chỉ thị phân tử, chủng nấm Thượng Hoàng được phân loại lại, là một loài thuộc chi *Tropicoporus* [29]. Cho đến nay, danh pháp khoa học của nấm Thượng Hoàng là *Tropicoporus linteus* hay *Phellinus linteus* hoặc *Inonotus linteus* [2].

3.2. Hàm lượng polysaccharide và phenolic trong cao chiết hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3

Các chất chống oxy hóa tổng hợp được sử dụng rộng rãi trong cuộc sống, tuy nhiên các bằng chứng nghiên cứu cho thấy một số chất như butylated hydroxyanisole (BHA) và butylated hydroxytoluene (BHT) có khả năng gây ra ung thư dạ dày [30, 31]. Ngược lại, nấm được biết đến là nguồn thực phẩm an toàn, chứa đựng rất nhiều hoạt chất sinh học tiềm năng hỗ trợ sức khỏe con người. Polysaccharide và phenolic là những hoạt chất sinh học tự nhiên có hàm lượng dồi dào cả trong hệ sợi và quả thể, được chứng minh có khả năng chống oxy hóa hiệu quả [1, 32, 33].

Theo báo cáo của Q.D. Do và cs (2014) [23] khi so sánh hàm lượng tách chiết của các hoạt chất chống oxy hóa dưới tác động của các loại dung môi khác nhau bao gồm nước, methanol, ethanol và acetone cho thấy, methanol 75% cho hàm lượng tách chiết các chất chống oxy hóa cao nhất so với các loại dung môi còn lại. Trong nghiên cứu này, methanol 75% được sử dụng để tách chiết hoạt chất có trong hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng, lượng cao chiết thu được là $8,93 \pm 1,15$ g (chiếm $29,75 \pm 3,84\%$). Kết quả xác định hàm lượng polysaccharide và phenolic có trong cao chiết tổng số cho thấy có mặt đồng thời cả 2 hoạt chất này với hàm lượng lần lượt là $23,72 \pm 1,34$ mg glucose/g và $18,54 \pm 1,87$ mg axit gallic/g. Polysaccharide là một phân tử lớn, có khả năng chống oxy hóa hiệu quả [34], được phân chia thành 2 nhóm là homopolysaccharide (chiếm đa số và có hoạt chất sinh học chính của nấm, chứa các phân tử glucose liên kết với nhau) và heteropolysaccharide (không chứa các phân tử glucose) [35]. Trong nấm cũng chứa dồi dào hoạt chất phenolic, trong đó axit gallic là một trong những chất chính. Bên cạnh đó, axit protocatechuic, catechol, axit gentisic... cũng được tìm thấy trong nấm [36]. Do vậy, xác định hàm lượng polysaccharide và phenolic thông qua glucose và axit gallic theo thứ tự thường cho kết quả thấp hơn so với hàm lượng polysaccharide và phenolic thực tế có trong nấm.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hàm lượng polysaccharide cao hơn khoảng 1,3 lần so với phenolic. Hàm lượng polysaccharide có trong hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3 cao hơn so với *Phellinus* (= *Tropicoporus*) *nigricans* ($15,33 \pm 0,21\%$) [34]. Báo cáo của R. Prasad và cs (2015) [37] tiến hành xác định hàm lượng phenolic có trong hệ sợi và quả thể nấm của 16 loài nấm đảm (Basidiomycota), bao gồm *Agaricus bisporus*, *Armillaria mellea*, *Auricularia auriculajudae*, *Ganoderma applanatum*, *Ganoderma*

lucidum, *Laetiporus sulphureus*, *Lentinus tigrinus*, *Lycoperdon pyriforme*, *Phellinus linteus*, *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus sajorajaju*, *Polyporus arcularius*, *Russula brevipes*, *Schizophyllum commune*, *Sparassis crispa* và *Spongipellis unicolor* cho thấy, trong các hệ sợi và quả thể nấm có chứa hàm lượng phenolic trung bình lần lượt là $8,17 \pm 1,28$ và $15,03 \pm 4,71$ mg axit gallic/g; mặc dù hàm lượng phenolic trong hệ sợi thấp hơn khoảng 1,8 lần so với quả thể nhưng thời gian nuôi cấy của hệ sợi ngắn và dễ dàng kiểm soát điều kiện nuôi cấy hơn so với nuôi trồng quả thể nấm.

3.3. Khả năng chống oxy hóa của cao chiết tổng số từ hệ sợi nấm chủng Thượng Hoàng NTH-PL3

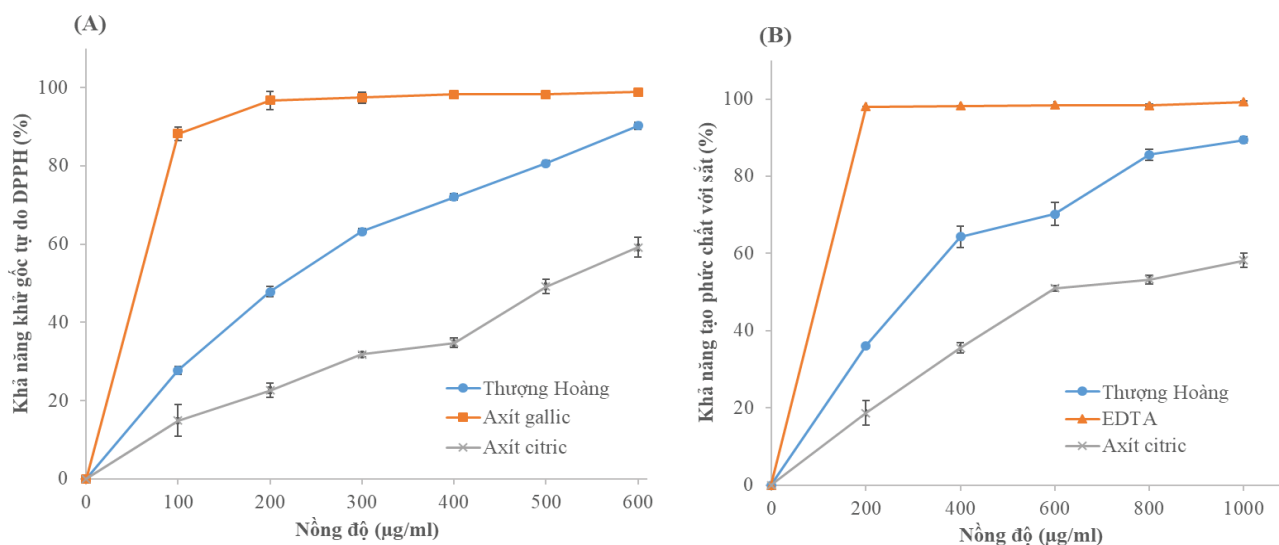
Cao chiết tổng số của hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng và các chất chuẩn được thử nghiệm đồng thời để xác định khả năng chống oxy hóa. Kết quả được thể hiện ở bảng 1 và hình 3. Đối với khả năng khử gốc tự do DPPH, giá trị EC_{50} của cao chiết tổng số từ hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng, axit gallic và axit citric lần lượt là $268,54 \pm 3,89$, $13,96 \pm 2,16$ và $513,92 \pm 12,99$ $\mu\text{g/ml}$. Tuy nhiên, hoạt tính khử gốc tự do DPPH của cao chiết tổng số của hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng ($EC_{50} = 268,54 \pm 3,89$ $\mu\text{g/ml}$) trong nghiên cứu này yếu hơn so với cao chiết tổng số từ quả thể nấm ($EC_{50} = 50,9$ $\mu\text{g/ml}$) của N.X. Duy và cs (2016) [38].

Bảng 1. Hoạt tính chống oxy hóa của cao chiết tổng số từ hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3 và các chất chuẩn.

Thành phần	EC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)	
	Khử gốc tự do DPPH	Tạo phức chất với sắt
Hệ sợi nấm chủng Thượng Hoàng	$268,54 \pm 3,89^a$	$411,65 \pm 10,87^b$
Axit gallic	$13,96 \pm 2,16^a$	-
Axit citric	$513,92 \pm 12,99^a$	$737 \pm 13,62^b$
EDTA	-	$49,06 \pm 0,61^b$

Ghi chú: chữ cái trong cùng một cột chỉ ra sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$); giá trị được biểu thị là trung bình $\pm$ độ lệch chuẩn ($n=3$); -: không đánh giá.

Kết quả bảng 1 cho thấy, hoạt tính khử gốc tự do DPPH của cao chiết tổng số của nấm hệ sợi nấm Thượng Hoàng yếu hơn so với axit gallic ($p=0,0001$), nhưng mạnh hơn so với axit citric ($p=0,0013$). Ở nồng độ 600 $\mu\text{g/ml}$, khả năng khử gốc tự do của cao chiết hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng đạt $90,21 \pm 0,86\%$, axit gallic đạt $98,87 \pm 0,21\%$ và axit citric đạt $59,13 \pm 2,57\%$ (hình 3A). Đối với khả năng tạo phức chất với sắt đạt cao nhất đối với chất chuẩn EDTA (giá trị $EC_{50} = 49,06 \pm 0,61$ $\mu\text{g/ml}$). Cao chiết tổng số của hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng cần lượng cao hơn so với EDTA để liên kết với sắt tạo phức chất với giá trị $EC_{50} = 411,65 \pm 10,87$ $\mu\text{g/ml}$, nhưng lại mạnh hơn có ý nghĩa ($p < 0,05$) so với axit citric ($EC_{50} = 737 \pm 13,62$ $\mu\text{g/ml}$). Ở nồng độ 1000 $\mu\text{g/ml}$, khả năng tạo phức chất với sắt của cao chiết tổng số của hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng, axit citric và



Hình 3. Khả năng khử gốc tự do DPPH (A) và tạo phức chất với sắt (B) của cao chiết tổng số từ hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3.

EDTA lần lượt là $89,39 \pm 0,87$, $58,20 \pm 1,83$ và $99,20 \pm 0,35\%$ (hình 3B).

Khả năng tạo phức chất với sắt của cao chiết tổng số của hệ sợi chủng nấm Thượng Hoàng NTH-PL3 ($EC_{50} = 411,65 \mu\text{g/ml}$) yếu hơn so với kết quả đánh giá từ quả thể nấm Thượng Hoàng ($EC_{50} = 54,2 \mu\text{g/ml}$) của N.X. Duy và cs (2016) [38].

Theo báo cáo của C. Sánchez (2017) [33], các hoạt chất chống oxy tiềm năng bao gồm polysaccharide, polyphenol, carotenoid... Những hoạt chất này có hàm lượng trong quả thể nấm nhiều hơn so với hệ sợi nấm [33, 34]. Do vậy, hoạt tính chống oxy hóa của cao chiết tổng số từ quả thể thường tốt hơn so với tách chiết từ hệ sợi nấm.

Các gốc tự do được tạo ra trong quá trình trao đổi chất của tế bào trong trạng thái sinh lý bình thường. Cùng với đó, sắt cần thiết cho sự phát triển, sinh sản của tế bào, tổng hợp các phân tử sinh học, các phản ứng của enzyme và khả năng miễn dịch của cơ thể. Hàm lượng của các gốc tự do và sắt trong cơ thể được kiểm soát ở giới hạn an toàn trong điều kiện sinh lý bình thường. Tuy nhiên, dưới các tác nhân ngoại cảnh (tia cực tím, thuốc lá...) và nội sinh (rối loạn chuyển hóa, các enzyme hoạt động không bình thường...) dẫn đến hàm lượng các gốc tự do và sự tích tụ kim loại tăng cao, gây độc cho tế bào [39]. Các hoạt chất trong nấm Thượng Hoàng được chứng minh có hiệu quả tốt trong việc khử các gốc tự do, cũng như tạo phức chất với kim loại (cơ thể dễ dàng đào thải kim loại dưới dạng phức chất) [1, 34, 40].

4. Kết luận

Dựa vào kết quả phân tích trình tự vùng ITS, chủng nấm NTH-PL3 được định danh thuộc loài *Tropicoporus linteus*. Hiệu suất thu cao chiết tổng số từ hệ sợi bằng methanol 75% đạt $29,75 \pm 3,84\%$. Hàm lượng polysaccharide và

phenolic có trong cao chiết hệ sợi nấm đạt tương ứng là $23,72 \pm 1,34 \text{ mg glucose/g}$ và $18,54 \pm 1,87 \text{ mg axit gallic/g}$. Cao chiết tổng số của hệ sợi nấm có khả năng khử gốc tự do DPPH (giá trị $EC_{50} = 268,54 \pm 3,89 \mu\text{g/ml}$) và tạo phức chất với sắt ($EC_{50} = 411,65 \pm 10,87 \mu\text{g/ml}$).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được sự hỗ trợ về kinh phí bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo thuộc Chương trình “Nghiên cứu phát triển và ứng dụng công nghệ cao trong sản xuất cây trồng đặc trưng cho các tỉnh miền núi phía Bắc”, mã số: CT2020.03.TNA-06. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. Chen, H. Tan, Q. Liu, et al. (2019), “A review: The bioactivities and pharmacological applications of *Phellinus linteus*”, *Molecules*, **24**(10), DOI: 10.3390/molecules24101888.
- [2] G.J. Min, H.W. Kang (2021), “Artificial cultivation characteristics and bioactive effects of novel *Tropicoporus linteus* (Syn. *Phellinus linteus*) strains HN00K9 and HN6036 in Korea”, *Mycobiology*, **49**(2), pp.161-172, DOI: 10.1080/12298093.2021.1892568.
- [3] T. Ikekawa, M. Nakanishi, N. Uehara, et al. (1968), “Antitumor action of some basidiomycetes, especially *Phellinus linteus*”, *GANN Japanese Journal of Cancer Research*, **59**(2), pp.155-157, DOI: 10.20772/cancersci1959.59.2_155.
- [4] Y. Lee, W.M. Lee, J.Y. Kim, et al. (2008), “Src kinase-targeted anti-inflammatory activity of davallialactone from *Inonotus xeranticus* in lipopolysaccharide-activated RAW264.7 cells”, *Br. J. Pharmacol.*, **154**(4), pp.852-863, DOI: 10.1038/bjp.2008.136.
- [5] S. Konno, K. Chu, N. Feuer, et al. (2015), “Potent anticancer effects of bioactive mushroom extracts (*Phellinus linteus*) on a variety of human cancer cells”, *J. Clin. Med. Res.*, **7**(2), pp.76-82, DOI: 10.14740/jocmr1996w.
- [6] L.Y. Yang, S.C. Shen, K.T. Cheng, et al. (2014), “Hispolon inhibition of inflammatory apoptosis through reduction of iNOS/NO production via HO-1 induction in macrophages”, *J. Ethnopharmacol.*, **156**, pp.61-72, DOI: 10.1016/j.jep.2014.07.054.

- [7] P. Suabjakyong, K. Nishimura, T. Toida, et al. (2015), "Structural characterization and immunomodulatory effects of polysaccharides from *Phellinus linteus* and *Phellinus igniarius* on the IL-6/IL-10 cytokine balance of the mouse macrophage cell lines (RAW 264.7)", *Food Funct.*, **6**(8), pp.2834-2844, DOI: 10.1039/c5fo00491h.
- [8] J.M. Hur, C.H. Yang, S.H. Han, et al. (2004), "Antibacterial effect of *Phellinus linteus* against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*", *Fitoterapia*, **75**(6), pp.603-605, DOI: 10.1016/j.fitote.2004.06.005.
- [9] H. Feng, S. Zhang, J.M.F. Wan, et al. (2018), "Polysaccharides extracted from *Phellinus linteus* ameliorate high-fat high-fructose diet induced insulin resistance in mice", *Carbohydr. Polym.*, **200**, pp.144-153, DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.07.086.
- [10] S.C. Huang, P.W. Wang, P.C. Kuo, et al. (2018), "Hepatoprotective principles and other chemical constituents from the mycelium of *Phellinus linteus*", *Molecules*, **23**(7), DOI: 10.3390/molecules23071705.
- [11] D.J. Choi, S. Cho, J.Y. Seo, et al. (2016), "Neuroprotective effects of the *Phellinus linteus* ethyl acetate extract against H₂O₂-induced apoptotic cell death of SKN-MC cells", *Nutr. Res.*, **36**(1), pp.31-43, DOI: 10.1016/j.nutres.2015.11.005.
- [12] P.Q. Thu (2016), "Biological characteristics of *Phellinus linteus* mushroom in pure culture", *Journal of Forest Science*, **1**, pp.4231-4237 (in Vietnamese).
- [13] T.T. Lua, V.V. Hanh (2017), "Research on conditions for multiplying the biomass of *Phellinus baumi* mushroom", *Vietnam Journal of Agricultural Science and Technology*, **8**(81), pp.106-108 (in Vietnamese).
- [14] T.T. Hien, T.V. Tuan, N.T. Ly, et al. (2020), "Effects of some environmental conditions on the development of *Phellinus linteus* mushroom biomass", *Industry and Trade Journal*, **42**, pp.20-23 (in Vietnamese).
- [15] N.V. Giang, N.T.B. Thuy, V.T.K. Linh, et al. (2021), "Effect of culture conditions on mycelial growth of *Phellinus linteus* mushroom", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **63**(2), pp.39-43 (in Vietnamese).
- [16] T.T.V. Thi, L.L. Son, L.T. Hieu, et al. (2016), "Research on the antioxidant activity of *Phellinus linteus* (Berk. Et Curt.) Teng grown in Vietnam Nam", *Journal of Science and Technology, Hue University*, **6**(1), pp.107-116 (in Vietnamese).
- [17] N.T. Thanh, N.N. Tuan, P.C. Kuo, et al. (2018), "Chemical constituents from the fruiting bodies of *Phellinus igniarius*", *Nat. Prod. Res.*, **32**(20), pp.2392-2397, DOI: 10.1080/14786419.2017.1413572.
- [18] H.V. Hung, D.B. Due, D.T. Hien, et al. (2022), "Morphological characteristics and culture of *Phellinus* spp. collected in the Northern mountainous provinces, Vietnam", *Journal of Science and Technology, Thai Nguyen University*, **227**(5), pp.171-177 (in Vietnamese).
- [19] H.W. Kang, D.S. Part, Y.J. Part, et al. (2002), "PCR based detection of *Phellinus linteus* using specific primers generated from universal rice primer (URP) derived PCR polymorphic band", *Mycobiology*, **30**(4), pp.202-207, DOI: 10.4489/MYCO.2002.30.4.202.
- [20] T. White, T. Bruns, S. Lee, et al. (1990), "Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogenetics", *PCR Protocols*, **18**(1), pp.315-322, DOI: 10.1016/B978-0-12-372180-8.50042-1.
- [21] S. Kumar, G. Stecher, K. Tamura (2016), "MEGA7: Molecular evolutionary genetics analysis version 7.0 for bigger datasets", *Mol. Biol. Evol.*, **33**(7), pp.1870-1874, DOI: 10.1093/molbev/msw054.
- [22] M. Dubois, K.A. Giles, J.K. Hamilton, et al. (1956), "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Anal. Chem.*, **28**(3), pp.350-356, DOI: 10.1021/ac60111a017.
- [23] Q.D. Do, A.E. Angkawijaya, P.L.T. Nguyen, et al. (2014), "Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*", *J. Food Drug Anal.*, **22**(3), pp.296-302, DOI: 10.1016/j.jfda.2013.11.001.
- [24] A.A. Soares, C.G.M.D. Souza, F.M. Daniel, et al. (2009), "Antioxidant activity and total phenolic content of *Agaricus brasiliensis* (*Agaricus blazei* Murril) in two stages of maturity", *Food Chem.*, **112**(4), pp.775-781, DOI: 10.1016/j.jfda.2013.11.001.
- [25] A.M. Romanelli, J. Fu, M.L. Herrera, et al. (2014), "A universal DNA extraction and PCR amplification method for fungal rDNA sequence-based identification", *Mycoses*, **57**(10), pp.612-622, DOI: 10.1111/myc.12208.
- [26] M. Thines, P.W. Crous, M.C. Aime, et al. (2018), "Ten reasons why a sequence-based nomenclature is not useful for fungi anytime soon", *IMA Fungus*, **9**(1), pp.177-183, DOI: 10.5598/ima fungus.2018.09.01.11.
- [27] S.C. Teng (1963), *Fungi of China*, Science Press, 808pp.
- [28] A.R. Teixeira (1992), "New combinations and new names in the *Polyporaceae*", *Revista Brasileira De Botanica*, **15**(2), pp.125-127.
- [29] L.W. Zhou, J. Vlasák, C. Decock, et al. (2016), "Global diversity and taxonomy of the *Inonotus linteus* complex (Hymenochaetales, Basidiomycota): *Sanghuangporus* gen. nov., *Tropicoporus excentrodendri* and *T. guanacastensis* gen. et spp. nov., and 17 new combinations", *Fungal Diversity*, **77**, pp.335-347, DOI: 10.1007/s13225-015-0335-8.
- [30] A.A. Botterweck, H. Verhagen, R.A. Goldbohm, et al. (2000), "Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: Results from analyses in the Netherlands Cohort Study", *Food Chem. Toxicol.*, **38**(7), pp.599-605, DOI: 10.1016/S0278-6915(00)00042-9.
- [31] S.P. Felter, X. Zhang, C. Thompson (2021), "Butylated hydroxyanisole: Carcinogenic food additive to be avoided or harmless antioxidant important to protect food supply?", *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, **121**, DOI: 10.1016/j.yrtph.2021.104887.
- [32] M. Kozarski, A. Klaus, D. Jakovljevic, et al. (2015), "Antioxidants of edible mushrooms", *Molecules*, **20**(10), pp.19489-19525, DOI: 10.3390/molecules201019489.
- [33] C. Sánchez (2017), "Reactive oxygen species and antioxidant properties from mushrooms", *Synth. Syst. Biotechnol.*, **2**(1), pp.13-22, DOI: 10.3390/molecules201019489.
- [34] Z. Wang, C. Wang, Y. Quan (2014), "Extraction of polysaccharides from *Phellinus nigricans* mycelia and their antioxidant activities *in vitro*", *Carbohydr. Polym.*, **99**, pp.110-115, DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.073.
- [35] M. Friedman (2016), "Mushroom polysaccharides: Chemistry and antiobesity, antidiabetes, anticancer, and antibiotic properties in cells, rodents, and humans", *Foods*, **5**(4), DOI: 10.3390/foods5040080.
- [36] F. Bach, A.A.F. Zielinski, C.V. Helm, et al. (2019), "Bio compounds of edible mushrooms: *In vitro* antioxidant and antimicrobial activities", *LWT - Food Science and Technology*, **107**, pp.214-220, DOI: 10.1016/j.lwt.2019.03.017.
- [37] R. Prasad, V.K. Varshney, N.S.K. Harsh, et al. (2015), "Antioxidant capacity and total phenolics content of the fruiting bodies and submerged cultured mycelia of sixteen higher Basidiomycetes mushrooms from India", *Int. J. Med. Mushrooms*, **17**(10), pp.933-941, DOI: 10.1615/intjmedmushrooms.v17.i10.30.
- [38] N.X. Duy, D.Q. Quoc (2016), "Antioxidant and tyrosinase inhibitory activities of *Ganoderma lucidum* (*Phellinus linteus*) in Vietnam", *Journal of Pharmacology*, **56**(3), pp.38-41 (in Vietnamese).
- [39] H. Ye, Y. Shou, X. Liu, et al. (2019), "Recent advances on reactive oxygen species-responsive delivery and diagnosis system", *Biomacromolecules*, **20**(7), pp.2441-2463, DOI: 10.1021/acs.biomac.9b00628.
- [40] I. Gulcin, S.H. Alwasel (2022), "Metal ions, metal chelators and metal chelating assay as antioxidant method", *Processes*, **10**(1), DOI: 10.3390/pr10010132.

Nhận dạng đặc điểm hình thái và trình tự vùng *ITS* và *rbcL* của giống khoai sọ bản địa Cù Cang

Vì Thị Xuân Thủy^{1*}, Vũ Thị Nụ¹, Phạm Thanh Tùng²

¹Trường Đại học Tây Bắc, đường Chu Văn An, tổ 2, phường Quyết Tâm, TP Sơn La, tỉnh Sơn La, Việt Nam

²Viện Công nghệ Sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/1/2022; ngày chuyển phản biện 5/1/2022; ngày nhận phản biện 24/1/2022; ngày chấp nhận đăng 26/1/2022

Tóm tắt:

Khoai sọ bản địa Cù Cang ở huyện Thuận Châu, tỉnh Sơn La là nguồn gen bản địa quý, có chất lượng cao và thích ứng tốt với điều kiện tự nhiên đặc trưng của Thuận Châu, tỉnh Sơn La. Tuy nhiên, hiện nay khoai sọ Cù Cang đã có hiện tượng bị lẫn tạp với các giống đang được trồng tại địa phương. Trong bài báo này, các tác giả trình bày đặc điểm hình thái, trình tự nucleotide vùng *ITS* (Internal transcribed spacer) và đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang. Kết quả hình thái cho thấy, khoai sọ Cù Cang thuộc nhóm môn sọ (*Colocasia* sp.). Vùng *ITS* và đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang có kích thước lần lượt là 506 và 630 bp. Kết quả so sánh độ tương đồng trên NCBI đã xác định được đoạn DNA phân lập từ vùng *ITS*, đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang thuộc loài *Colocasia esculenta*. Vùng *ITS* của khoai sọ Cù Cang có độ tương đồng 99,27% với *Colocasia esculenta* var. *antiquorum*.

Từ khóa: *ITS*, khoai sọ Cù Cang, *rbcL*, Sơn La, Thuận Châu.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Việt Nam nằm trong khu vực Đông Nam Á, nơi được coi là trung tâm đa dạng di truyền cây trồng và là nơi phát sinh của nhiều cây họ Ráy (*Araceae*), trong đó có nhóm khoai môn - sọ (*Colocasia* spp.). Vì vậy, nguồn gen khoai môn - sọ ở nước ta rất phong phú và đa dạng [1]. Cây khoai môn - sọ đã được người dân bản địa thuần hoá và trồng trọt từ lâu đời, cung cấp nguồn lương thực quan trọng đối với nhiều người dân Việt Nam [2]. Khoai môn - sọ được trồng phổ biến ở một số tỉnh như Bắc Kạn, Yên Bái, Lạng Sơn, Hòa Bình, Ninh Bình... đã đem lại thu nhập cao cho người sản xuất [3]. Bởi giống khoai có nhiều công dụng, vừa là cây lương thực, cây thực phẩm, thức ăn chăn nuôi, làm thuốc chữa bệnh, vừa có tiềm năng chế biến cao... [4].

Thuận Châu là huyện miền núi của tỉnh Sơn La, có vị trí địa lý và địa hình phức tạp, tạo nên sự đa dạng về điều kiện sinh thái. Nơi đây có sự phong phú về tài nguyên di truyền thực vật, hình thành nên nhiều giống cây trồng đặc sản cho vùng Tây Bắc, trong đó có khoai sọ. Khoai sọ có tên địa phương là Cù Cang được biết đến là một giống khoai sọ đặc sản của tỉnh Sơn La bởi độ bở, thơm, ngon. Giống này đã tồn tại và phát triển từ lâu đời, có khả năng thích nghi cao với điều kiện sinh thái, phù hợp với tập quán canh tác của người dân địa phương [5]. Theo Quyết định số 79/2005/QĐ-BNN ngày 5/12/2005 của Bộ trưởng Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn ban hành quy định về trao đổi quốc tế nguồn gen cây trồng quý hiếm, giống khoai sọ Cù Cang (Thuận Châu, Sơn La) được đưa vào danh sách các loại nguồn gen cây trồng quý hiếm của Việt Nam hạn chế trao đổi với quốc tế. Đây là nguồn gen bản địa quý, có chất

lượng cao và thích ứng tốt với điều kiện tự nhiên tại huyện Thuận Châu, có khả năng phát triển thành vùng sản xuất lớn, mang lại hiệu quả kinh tế, thu nhập cho người dân địa phương [6]. Tuy nhiên hiện nay, tại các địa phương trồng khoai môn - sọ, tên gọi của các giống khoai môn - sọ không thống nhất. Chủ yếu gọi tên dựa trên đặc điểm hình thái, điều này gây khó khăn cho vấn đề bảo tồn, chọn, tạo giống khoai này. Hơn nữa, do sự thay đổi cơ cấu cây trồng, chúng ta có nhiều loại giống cây trồng mới nên tài nguyên di truyền khoai môn - sọ có xu hướng bị giảm dần [1, 3].

Phân loại học phân tử dựa trên các dữ liệu DNA, đặc biệt là các gen hoặc đoạn DNA có tính bảo thủ cao có thể xác định được quan hệ di truyền gần hay xa giữa các mẫu nghiên cứu. Chính vì thế, P.D.N. Hebert và cs (2003) [7] đã đề xuất “mã vạch DNA” (DNA barcoding) như là một phương pháp để định danh loài. Ở hệ gen nhân của thực vật các vùng *ITS* và hệ gen lục lạp mang nhiều đặc điểm thích hợp của một DNA chỉ thị [8]. Các gen rDNA mã hóa các phân tử RNA ribosome có tính bảo thủ và thích hợp để phân biệt các loài gần gũi. Trong tế bào, rDNA được sắp xếp như các đơn vị được lặp lại ngẫu nhiên, bao gồm DNA mã hóa ribosome 18S, 5.8S, 28S và xen giữa các trình tự không mã hóa *ITS1*, *ITS2* nằm ở hai bên của gen 5.8S; trong đó vùng mã hóa của 3 gen rDNA có mức độ bảo thủ cao hơn *ITS1*, *ITS2*. Hiện nay, có nhiều dấu chuẩn gen lục lạp được sử dụng rộng rãi để làm mã vạch DNA cho thực vật, một trong số đó là trình tự *rbcL*. Đoạn trình tự *rbcL* mã hóa cho enzym rubisco tham gia vào quá trình cố định carbon ở thực vật, với ưu điểm của đoạn trình tự này là dễ khuếch đại ở phần lớn loài thực vật và được biết đến như một locus chuẩn trong nghiên cứu hệ thống phát sinh loài [9].

*Tác giả liên hệ: Email: xuanthuy@utb.edu.vn

Morphological characteristics and nucleotide sequence of *ITS* region and *rbcL* gene of Cu cang native taro

Thi Xuan Thuy Vi^{1*}, Thi Nu Vu¹, Thanh Tung Pham²

¹Tay Bac University, Chu Van An Street,

Group 2, Quyet Tam Ward, Son La City, Son La Province, Vietnam

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

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

Received 3 January 2022; revised 24 January 2022; accepted 26 January 2022

Abstract:

Cu cang taro cultivar in Thuan Chau district, Son La province is a precious indigenous genetic resource with high quality and well adapted to the characteristic natural conditions of Thuan Chau district, Son La province of Vietnam. However, Cu cang taro has been mixed with different cultivars in the locality. In this article, the authors presented morphological characteristics and nucleotide sequence of *ITS* (Internal Transcribed Spacer) region and *rbcL* gene of Cu cang taro in Thuan Chau district, Son La province. The *ITS* region and *rbcL* sequences isolated from Cu cang taro had sizes 506 and 630 bp. The results of similarity comparison on NCBI identified the DNA isolated from the *ITS* region, the *rbcL* gene of Cu cang taro is *Colocasia esculenta* species. The *rbcL* gene of Cu cang taro has 99.27% similarity with *Colocasia esculenta* var. *antiquorum*.

Keywords: Cu cang taro, *ITS*, *rbcL*, Son La, Thuan Chau.

Classification number: 1.6

Hiện nay, khoai sọ Cù Cang đã có hiện tượng bị lẫn tạp với các giống đang được trồng tại địa phương và do người dân tự đặt tên để nâng giá bán. Do đó, trong bài báo này chúng tôi trình bày đặc điểm hình thái, trình tự nucleotide vùng *ITS* và đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang ở huyện Thuận Châu, tỉnh Sơn La để góp phần vào đặc điểm nhận dạng giống khoai sọ bản địa chất lượng cao này.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mẫu cây, mẫu DNA khoai sọ Cù Cang thu thập ở huyện Thuận Châu, tỉnh Sơn La được sử dụng làm vật liệu nghiên cứu.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu đặc điểm hình thái: Được mô tả theo hướng dẫn của Viện Tài nguyên Di truyền Thực vật Quốc tế (International Plant Genetic Resources Institute - IPGRI) [10].

2.2.2. Tách chiết DNA: Theo phương pháp của M.A.S. Maroof và cs (1984) [11] và được kiểm tra bằng điện di trên gel agarose 0,8%.

2.2.3. Nhân bản vùng *ITS* và đoạn gen *rbcL* bằng PCR: Sử dụng các cặp mồi *ITS-F/ITS-R*, *rbcL-F/rbcL-R* ở bảng 1 và được tổng hợp theo J.W. Kress và cs (2005) [12]. Chu trình nhiệt của PCR đối với 2 cặp mồi *rbcL-F/rbcL-R* là 95°C trong 3 phút, lặp lại 35 chu kỳ và ở mỗi chu kỳ, biến tính ở 95°C trong 30 giây, gắn mồi ở 53°C trong 20 giây và tổng hợp ở 72°C trong 40 giây; sau 35 chu kỳ là bước kết thúc ở 72°C trong 5 phút, lưu giữ ở 4°C. Đối với cặp mồi *ITS-F/ITS-R*, chu trình nhiệt của PCR là 94°C trong 5 phút, lặp lại 40 chu kỳ và ở mỗi chu kỳ, biến tính ở 94°C trong 1 phút, gắn mồi ở 58°C trong 1 phút và tổng hợp ở 72°C trong 1 phút. Sản phẩm PCR được kiểm tra bằng điện di trên gel agarose 1%. Sản phẩm PCR thu cắt từ gel agarose được tinh sạch theo bộ kit QIAquick Gel Extraction của Hãng QIAGEN.

Bảng 1. Trình tự nucleotide của các cặp mồi PCR sử dụng trong nhân bản các đoạn DNA.

Ký hiệu	Trình tự nucleotide (5'-3')	Sản phẩm dự kiến
<i>ITS-F/ITS-R</i>	ATGCGATACTTGGTGTGAAT	0,5 kb
	GACGCTTCTCCAGACTACAAT	
<i>rbcL-F/rbcL-R</i>	ATGTCAACACAAACAGAGACTAAAGC	0,6 kb
	GTAAATCAAGTCCACCRCG	

2.2.4. Xác định trình tự DNA: Được thực hiện bằng máy phân tích trình tự nucleotide tự động ABI PRISM 3100 Avant Genetic Analyzer theo nguyên lý của Sanger với bộ kit BigDye Terminator v.3.2 Cycle Sequencing (Macrogen Inc, Hàn Quốc). Trình tự DNA thu được được xử lý và phân tích bằng phần mềm DNASTAR.

Nhận diện vùng *ITS*, đoạn gen *rbcL* và định danh loài khoai sọ Cù Cang bằng BLAST trong NCBI.

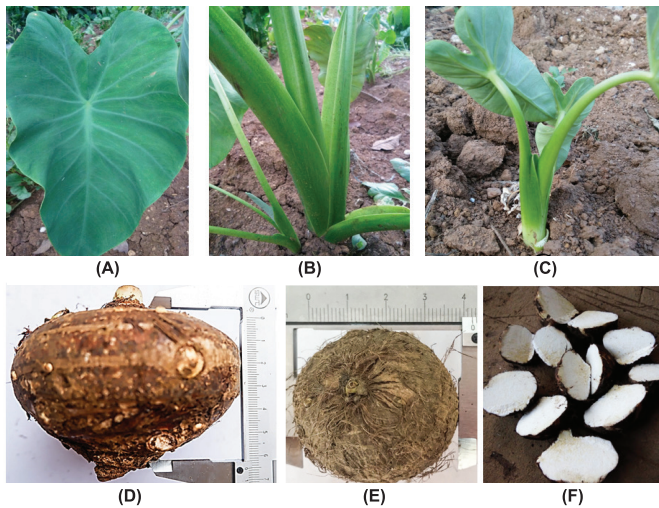
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm hình thái khoai sọ Cù Cang

Các tính trạng định lượng của các nguồn gen dễ bị biến đổi theo môi trường sống, trong môi trường thích hợp các tính trạng này biểu hiện tối đa đặc tính của nguồn gen. Nếu sống trong môi trường bất lợi thì các tính trạng này thường bị thay đổi nên trong tập đoàn các tính trạng định lượng thường có sự biến động lớn [13]. Các tính trạng định tính về thân, lá, củ của các nguồn gen khoai môn, khoai sọ là các tính trạng điển hình di truyền ổn định để phân biệt sự khác nhau giữa các nguồn gen khác nhau. Kết quả mô tả đặc điểm lá, thân, củ của khoai sọ Cù Cang được trình bày ở bảng 2 và hình 1.

Bảng 2. Một số đặc điểm hình thái của khoai sọ Cù Cang.

TT	Chỉ tiêu đánh giá	Khoai sọ Cù Cang	Phương pháp thực hiện
1	Hình dạng phiến lá	Hình trứng thuôn, gốc lõm hình tim	Quan sát
2	Màu sắc phiến lá	Xanh vừa tới đậm	Quan sát
3	Màu sắc rốn lá	Màu xanh nhạt	Quan sát
4	Màu mép lá	Màu xanh đến mép	Quan sát
5	Màu cuống lá	Màu xanh nhạt	Quan sát
6	Màu gốc bẹ cuống lá	Màu trắng	Quan sát
7	Hình dạng củ cái	Hình chóp nón	Quan sát
8	Màu sắc chồi ở đỉnh củ	Màu trắng	Quan sát
9	Màu thịt củ trung tâm	Màu trắng	Quan sát
10	Màu sắc sơ củ	Màu vàng nhạt	Quan sát



Hình 1. Đặc điểm hình thái của khoai sọ Cù cang. (A) Hình thái lá; (B) Hình thái dục; (C) Dục giáp củ; (D) Củ chính; (E) Củ con; (F) Màu thịt củ tươi.

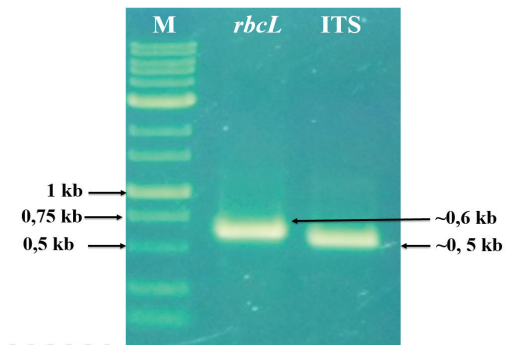
Khoai sọ Cù cang có phiến lá hình trứng thuôn, gốc phiến lõm sâu hình tim, tạo thành 2 thùy gốc gần hình tam giác hay hình trứng rộng với đỉnh tù, màu xanh vừa tới xanh đậm và màu xanh đến mép lá. Gân lá gồm 3 gân chính, 1 ở giữa phiến và 2 gân chính ở 2 thùy gốc, nổi rõ ở mặt dưới phiến; các gân bên thứ cấp làm thành góc 50-70° so với các gân chính, các gân nhỏ xuất phát từ gân bên và gân chính nối với nhau và nối với các gân bên thành hình mạng. Rốn lá (điểm phiến lá gắn với cuống lá) không định hình, màu xanh nhạt đục (hình 1A). Phần cuống lá hay còn gọi là dục có đặc điểm xốp, màu xanh ở phần trên mặt đất, phần trên hình trụ, phần dưới có bẹ, bẹ lá khá rộng, gốc bẹ chỗ tiếp giáp củ có màu trắng (hình 1B và 1C).

Khoai sọ Cù cang thuộc nhóm thân củ, thân chính phình to hình thành củ cái có hình nón, chồi bên phát triển thành củ con dạng cụm, số củ con trên khóm từ 8 đến 15, củ con đa số có hình trụ. Kích thước củ cái thuộc nhóm trung bình (đường kính 7-11 cm), củ con thuộc nhóm nhỏ (đường kính 2-4 cm). Chóp củ và ruột củ phần trung tâm có màu trắng, ở gốc củ hơi phớt vàng, sơ củ màu vàng nhạt (hình 1D, 1E và 1F).

Với đặc điểm trên thì giống khoai sọ Cù cang thuộc họ Ráy (*Araceae*), chi *Colocasia*, loài *Colocasia esculenta*. Hiện nay trên thế giới có nhiều các giống khoai môn - sọ với nhiều dị thảo khác nhau. Tuy nhiên, hầu hết các giống đều thuộc vào 2 nhóm chính: nhóm *Colocasia esculenta* var. *esculenta* được mô tả là cây có một củ cái chính to hình trụ và rất ít củ con, thường được gọi là dạng *dasheen*. Ở loài này có hai nhóm là khoai nước và khoai môn; nhóm *Colocasia esculenta* var. *antiquorum* được phân biệt là có một củ cái hình cầu với nhiều củ con có kích thước to mọc ra từ củ cái, thường được gọi là dạng *eddoe*. Thuộc loài phụ này chủ yếu là nhóm cây khoai sọ. Ngoài ra, còn một nhóm trung gian mang đặc tính trung giữa 2 nhóm kể trên được gọi là môn sọ [14]. Như vậy, khoai sọ Cù cang ở Thuận Châu, Sơn La thuộc nhóm môn sọ với củ cái có kích thước lớn (giống khoai môn) và nhiều củ con (giống khoai sọ).

3.2. Đặc điểm trình tự nucleotide vùng ITS và *rbcL* của khoai sọ Cù cang

Đặc điểm trình tự nucleotide vùng ITS: DNA tổng số tách chiết từ lá khoai sọ Cù cang được điện di trên gel agarose 0,8% và xác định độ sạch bằng máy đo NanoDrop (Thermo Scientific), kết quả DNA tổng số đảm bảo chất lượng cho phản ứng PCR và các phân tích DNA khác. Kết quả nhân bản vùng ITS từ DNA tách từ khoai sọ Cù cang bằng PCR với cặp mồi ITS-F/ITS-R thu được bằng DNA có kích thước ước tính khoảng 0,5 kb, đúng như kích thước dự kiến của vùng ITS (hình 2).



Hình 2. Kết quả kiểm tra sản phẩm PCR nhân bản vùng ITS và đoạn *rbcL* của khoai sọ Cù cang. M: thang DNA 1 kb plus; *rbcL*: đoạn *rbcL* của khoai sọ Cù cang; ITS: vùng ITS của khoai sọ Cù cang.

Sản phẩm PCR được tinh sạch và giải trình tự nucleotide. Trình tự nucleotide được xử lý, phân tích bằng phần mềm DNASTAR và BLAST trong NCBI, kết quả đã xác định được đoạn DNA có kích thước 506 bp. Sử dụng chương trình BLAST trong NCBI để so sánh tương đồng, kết quả đã xác định được đoạn DNA phân lập từ vùng ITS của khoai sọ Cù cang huyện Thuận Châu, tỉnh Sơn La thuộc loài *Colocasia esculenta* (hình 3).

Description	Max Score	Total Score	Query Cover	E value	Per. Ident	Accession
Colocasia esculenta voucher 1806 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence in	726	726	79%	0,0	99,26%	MH558629.1
Colocasia esculenta cultivar Talas liar small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence	717	717	81%	0,0	98,06%	MK961250.1

Hình 3. Kết quả BLAST vùng ITS của khoai sọ Cù cang.

Cù Cang	GCGATACCTTGGGTGAATTGCAGAAATCCCGTGAACCATCGAATCTTTGAACGCAAGCTGC
KF863710	GCGATACCTTGGGTGAATTGCAGAAATCCCGTGAACCATCGAATCTTTGAACGCAAGCTGC
Cù Cang	GCCCCAGGCCACTAGGCTGAGGGCAGCGCTGCCTGGGCGTCACGCATCGCTCGCTCCCC
KF863710	GCCCCAGGCCACTAGGCTGAGGGCAGCGCTGCCTGGGCGTCACGCATCGCTCGCTCCCC
Cù Cang	CGACTCCCCCAGACGGGCACCGTCCGTGAGGGGGGCGAGGGATGCGGAGATTGGCCACCC
KF863710	CGACTCCCCCAGACGGGCACCGTCCGTGAGGGGGGCGAGGGATGCGGAGATTGGCCACCC
Cù Cang	GTGCACGCGCGGGGGGGCTGAAGAGCTCGGCCCTCCCGCGGGCGAGGACGGCGAGTG
KF863710	GTGCACGCGCGGGGGGGCTGAAGAGCTCGGCCCTCCCGCGGGCGAGGACGGCGAGTG
Cù Cang	GTGGAATAACACTCATCGTCCGCTGGCAGACGCCCGCGCGGAGGACGGACTGACCACG
KF863710	GTGGAATAACACTCATCGTCCGCTGGCAGACGCCCGCGCGGAGGACGGACTGACCACG
Cù Cang	AAGAGAACCAGTCCGGAGAGAGGAACGGCCACCGAGGACGCTCTCCGAC
KF863710	AAGAGAACCAGTCCGGAGAGAGGAACGGCCACCGAGGACGCTCTCCGAC

Hình 4. Kết quả BLAST trình tự nucleotide vùng ITS của khoai sọ Cù cang và mã KF863710.

Khi so sánh trình tự vùng *ITS* của khoai sọ Cù Cang với trình tự vùng *ITS* của loài *Colocasia esculenta* var. *antiquorum* mà R. Prasad và cs (2015) [15] đã đăng ký trên ngân hàng gen quốc tế với mã KF863710 có độ tương đồng 99,72%. *Colocasia esculenta* var. *antiquorum* là dạng có nhiều dị thảo thuộc nhóm môn sọ nhất hiện nay [14]. Hai trình tự này có 1 vị trí sai khác nhau ở vị trí nucleotide số 8, khoai sọ Cù Cang là nucleotide T còn mã KF863710 là nucleide G (hình 4).

3.3. Đặc điểm trình tự nucleotide đoạn gen *rbcL*

Kết quả khuếch đại đoạn gen *rbcL* từ DNA của khoai sọ Cù Cang bằng PCR với cặp mồi *rbcL-F/rbcL-R* có kích thước ước tính khoảng 0,6 kb (hình 2). Sử dụng chương trình BLAST trong NCBI đã xác định được trình tự đoạn DNA trong đoạn trình tự *rbcL* của khoai sọ Cù Cang thuộc loài *Colocasia esculenta* (hình 5).

Description	Max Score	Total Score	Query Cover	E value	Per. Ident	Accession
Colocasia esculenta ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase (large subunit)	1162	1162	100%	0,0	100,00%	MH270468.1
Colocasia esculenta isolate RR chloroplast complete genome	1162	1162	100%	0,0	100,00%	JN105690.1
Colocasia esculenta isolate GP chloroplast complete genome	1162	1162	100%	0,0	100,00%	JN105689.1

Hình 5. Kết quả BLAST đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang.

Sản phẩm PCR được tinh sạch và giải trình tự nucleotide, kết quả thu được đoạn DNA có kích thước 630 bp với trình tự cụ thể được trình bày ở hình 6. Kết quả BLAST trình tự đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang với trình tự đoạn gen *rbcL* của loài *Colocasia esculenta* đã đăng ký trên NCBI với mã MH270468 có độ tương đồng 100% (hình 6). Kết quả này lần nữa khẳng định khoai sọ Cù Cang thuộc loài *Colocasia esculenta*.

```

Cù Cang      CCAACGCATAAATGGTGTGAGTTTCACGTTTTCATCATCCTTGGTAAATCAAGTCCACC
MH270468     CCAACGCATAAATGGTGTGAGTTTCACGTTTTCATCATCCTTGGTAAATCAAGTCCACC
Cù Cang      GCGGAGACATTTCATAAACCGCTCTACCGTAGTTTTTCGCGGATAATCCCAATTTTGGTTT
MH270468     GCGGAGACATTTCATAAACCGCTCTACCGTAGTTTTTCGCGGATAATCCCAATTTTGGTTT
Cù Cang      AATCGTACATCCCAATAGGGGACGACCATACCTTGTCAATTTATCTCTTTCAACTTGGAT
MH270468     AATCGTACATCCCAATAGGGGACGACCATACCTTGTCAATTTATCTCTTTCAACTTGGAT
Cù Cang      ACCGTGAGGCGGGCTTGGAAAGTTTGGAAATAGCGGGAGGAATTCGCAATCTCTAG
MH270468     ACCGTGAGGCGGGCTTGGAAAGTTTGGAAATAGCGGGAGGAATTCGCAATCTCTAG
Cù Cang      ACGTAGAGCTCGTAAAGCTTAAACCCAAAACATTAACCTACATAGAAGTAAACATGTT
MH270468     ACGTAGAGCTCGTAAAGCTTAAACCCAAAACATTAACCTACATAGAAGTAAACATGTT
Cù Cang      GGTAAACAGAACCTTCTCAAAAAGGCTAAAGGGTAAGCTACATAAGCAATATATTGATT
MH270468     GGTAAACAGAACCTTCTCAAAAAGGCTAAAGGGTAAGCTACATAAGCAATATATTGATT
Cù Cang      TTCTCCCCAGGAACGGCTTCGATGTGGTAGCATCTCTTTGTAAAGATCAAGACTGGT
MH270468     TTCTCCCCAGGAACGGCTTCGATGTGGTAGCATCTCTTTGTAAAGATCAAGACTGGT
Cù Cang      AAGTCCATCAGTCCACAGATTGTCCATGTACAGTAGAAGATTCCGGAGCTACTGACG
MH270468     AAGTCCATCAGTCCACAGATTGTCCATGTACAGTAGAAGATTCCGGAGCTACTGACG
Cù Cang      CCGTCTCTTTCAGGCGGAACTCCGGTTGAGGAGTTTACTCGGAATGCTGCCAAGATATC
MH270468     CCGTCTCTTTCAGGCGGAACTCCGGTTGAGGAGTTTACTCGGAATGCTGCCAAGATATC
Cù Cang      AGTATCTTTTGTCTCATAGTCAGGAGTATAAAGTCAATTTGTAATCTCTAACACCAAGC
MH270468     AGTATCTTTTGTCTCATAGTCAGGAGTATAAAGTCAATTTGTAATCTCTAACACCAAGC
Cù Cang      TTGAAATCCAGCACTTGGCTTTAGTCTCTG
MH270468     TTGAAATCCAGCACTTGGCTTTAGTCTCTG
    
```

Hình 6. Kết quả BLAST trình tự nucleotide đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang và mã MH270468.

4. Kết luận

Khoai sọ Cù Cang thuộc nhóm môn sọ, có phiến lá hình trứng thuôn, gốc phiến lõm sâu hình tim, màu xanh đến mếp lá. Rốn lá không định hình, màu xanh nhạt đục, dọc có màu xanh ở phần trên mặt đất, phần dọc giáp củ có màu trắng. Củ cái có

hình dạng đặc trưng hơi hình bánh xe nhưng có gốc nhọn. Ruột củ phần trung tâm có màu trắng, sơ củ màu vàng nhạt.

Vùng *ITS* và đoạn gen *rbcL* phân lập từ khoai sọ Cù Cang có kích thước lần lượt là 506 và 630 bp. Sử dụng BLAST trong NCBI để so sánh tương đồng, kết quả đã xác định được đoạn DNA phân lập từ vùng *ITS*, đoạn gen *rbcL* của khoai sọ Cù Cang thuộc loài *Colocasia esculenta*. Vùng *ITS* của khoai sọ Cù Cang có độ tương đồng 99,27% với *Colocasia esculenta* var. *antiquorum* (trình tự có mã KF863710). Hai trình tự này có 1 vị trí sai khác nhau ở nucleotide số 8, khoai sọ Cù Cang là nucleotide T còn mã KF863710 là nucleide G.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N.T.N. Hue, N.V. Viet (2004), *Taro Taro Genetic Resources in Vietnam*, Agriculture Publishing House, 149 pp (in Vietnamese).
- [2] N.N. Nong, N.D. Thi, H. Hai (2006), "Transfer of technical advances to build a model of intensive taro cultivation in Bac Kan province", *Journal of Science and Technology, Thai University Nguyen*, 6, pp.40-50 (in Vietnamese).
- [3] D. Bekele, M. Boru (2020), "Evaluation of released taro (*Colocasia esculenta* L.) varieties at assosa district, Western Ethiopia", *Ecol. Evolut. Biol.*, 5(3), pp.43-46, DOI: 10.11648/j.eeb.20200503.12.
- [4] S. Lakhanpaul, K.C. Velayudhan, K.V. Bhat (2003), "Analysis of genetic diversity in Indian taro [*Colocasia esculenta* (L.) Schott] using random amplified polymorphic DNA (RAPD) markers", *Genetic Resources and Crop Evolution*, 50, pp.603-609, DOI: 10.1023/A:1024498408453.
- [5] V.T. Nu, V.X. Thuy (2021), "Research on technical methods of production of *in vitro* varieties of Cu Cang taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) in Son La", *Journal Agriculture and Rural Development*, 2(1), pp.66-70 (in Vietnamese).
- [6] Ministry of Agriculture and Rural Development (2005), *Decision No. 79/2005/QĐ-BNN Promulgating Regulations on International Exchange of Rare Plant Genetic Resources* (in Vietnamese).
- [7] P.D.N. Hebert, A. Cywinska, S.L. Ball, et al. (2003), "Biological identifications through DNA barcodes", *The Royal Society. B*, 270(1512), pp.313-321, DOI: 10.1098/rspb.2002.2218.
- [8] T. Borsch, K.W. Hilu, D. Quandt, et al. (2003), "Noncoding plastid *trnT-trnF* sequences reveal a well resolved phylogeny of basal angiosperms", *J. Evol. Biol.*, 16(4), pp.558-576, DOI: 10.1046/j.1420-9101.2003.00577.x.
- [9] T.H. Dang, H.X. Lam, B.N. Duy, et al. (2020), "Building microbiological characteristics and DNA barcodes to identify Da Bia licorice plants", *Vietnam Journal of Science and Technology*, 62(12), pp.18-23 (in Vietnamese).
- [10] B.M. Reed, F. Engelmann, M.E. Dulloo, et al. (2004), *Technical Guidelines for the Management of Field and In Vitro Germplasm Collections*, International Plant Genetic Resources Institute, 116pp.
- [11] M.A.S. Maroof, K.M. Soliman, R.A. Jorgensen, et al. (1984), "Ribosomal DNA spacer-length polymorphism in barley: Mendelian inheritance, chromosomal location, and population dynamics", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 81(24), pp.8014-8019, DOI: 10.1073/pnas.81.24.8014.
- [12] J.W. Kress, K.J. Wurdack, E.A. Zimmer, et al. (2005), "Use of DNA barcodes identify flowering plants", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102(23), pp.8369-8374, DOI: 10.1073/pnas.0503123102.
- [13] N.V. Giang, V.N. Lan, T.V. Hai (2013), "Research on genetic diversity of taro - skull using DNA molecular markers", *Journal of Science and Development*, 11, pp.1-6 (in Vietnamese).
- [14] F.D. Ghani (1984), "Key to the cultivars of keladi (*Colocasia esculenta* - Araceae) in Peninsula Malaysia", *Gardens' Bullentin*, 37(2), pp.199-208.
- [15] R. Prasad, V.K. Varshney, N.S.K. Harsh, et al. (2015), "Antioxidant capacity and total phenolics content of the fruiting bodies and submerged cultured mycelia of sixteen higher basidiomycetes mushrooms from India", *Int. J. Med. Mushrooms*, 17(10), pp.933-941, DOI: 10.1615/intjmedmushrooms.v17.i10.30.

Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu cellulose sinh học hấp phụ nano berberin

Nguyễn Hữu Tuyền^{1*}, Lâm Hoàng Anh Thư¹, Ngô Hồng Loan¹, Phan Thị Kim Ngân¹, Hoàng Thùy Dương¹, Phạm Tiến Dũng¹, Nguyễn Đông Thức¹, Nguyễn Kim Thanh Kiều², Phạm Thanh Hồng³, Ngô Võ Kế Thành¹

¹Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Khu công nghệ cao, TP Hồ Chí Minh, đường D1, Khu công nghệ cao phường Tân Phú, quận 9, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh, khu phố 6, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Trường Đại học Văn Lang, 45 Nguyễn Khắc Nhu, phường Cô Giang, quận 1, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 25/4/2022; ngày chuyển phản biện 27/4/2022; ngày nhận phản biện 17/5/2022; ngày chấp nhận đăng 20/5/2022

Tóm tắt:

Berberin được biết đến như một loại kháng sinh thực vật với tác dụng kháng khuẩn, kháng nấm mạnh. Berberin ở kích thước nano cho thấy tiềm năng khắc phục các nhược điểm về độ tan trong nước và tính sinh khả dụng, từ đó mở ra nhiều tiềm năng ứng dụng. Trong nghiên cứu này, nano berberin (BerNPs) được hấp phụ trên màng cellulose vi khuẩn tạo vật liệu composite với tiềm năng ứng dụng làm vật liệu kháng khuẩn. Tính chất hạt BerNPs, cấu trúc và sự thay đổi cấu trúc bề mặt màng cellulose sinh học (Bacterial cellulose - BC) trước và sau khi hấp phụ BerNPs được khảo sát bằng phương pháp chụp FE-SEM, XRD và FT-IR. Khả năng kháng khuẩn của BerNPs và vật liệu composite được khảo sát trên vi khuẩn *Escherichia coli* và *Streptococcus pyogenes* trong điều kiện *in vitro* bằng phương pháp đồng nuôi cấy. Kết quả cho thấy, BerNPs có hoạt tính kháng *E. coli* và *S. pyogenes* mạnh, hạt BerNPs kích thước 50-60 nm có khả năng hấp phụ lên màng BC tốt nhất sau 2 giờ ngâm. Nghiên cứu bước đầu tạo được vật liệu composite có khả năng kháng lại *E. coli* và *S. pyogenes* với hiệu quả trên 80%.

Từ khóa: cellulose vi khuẩn, kháng khuẩn, nano berberin, vật liệu composite.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Berberin là một alkaloid thực vật đã được biết đến với khả năng kháng khuẩn, kháng nấm và được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như điều trị các bệnh về tiêu hóa, hỗ trợ điều trị ung thư, đái tháo đường tuýp II, chống ôxy hóa, kháng viêm, thiếu máu cục bộ... [1-3]. Tuy nhiên, tính sinh khả dụng kém làm cho khả năng ứng dụng của berberin còn hạn chế [1]. Các nghiên cứu chế tạo berberin có kích thước hạt nano đã cải thiện đáng kể tính tan trong nước, tính sinh khả dụng, góp phần tăng tiềm năng ứng dụng của dược chất berberin [2, 4].

BC là mạng lưới các sợi nano cellulose đan xen được sinh tổng hợp trong quá trình lên men của vi khuẩn *Acetobacter xylinum* trong môi trường nước dừa già. BC không chứa các hợp chất cao phân tử như hemicellulose, lignin... [5-7] và có nhiều đặc tính ưu việt hơn cellulose thực vật như độ tinh khiết cao, thấm hút dịch tốt, độ bền kéo cao, khả năng giữ nước cao, đặc biệt là tính tương hợp sinh học nên đã được ứng dụng rộng rãi trong y học, thực phẩm, mỹ phẩm... [5, 8]. Trong lĩnh vực y sinh, BC là một vật liệu tiềm năng, góp phần thúc đẩy quá trình lành vết thương nhờ vào khả năng duy trì độ ẩm, che phủ bảo vệ vết thương, đồng thời hỗ trợ quá trình tăng sinh tế bào nguyên bào sợi, giúp vết thương lành nhanh hơn [6]. Ngoài ra, BC còn có tiềm năng làm vật liệu ứng dụng trong màng bọc, túi bảo quản thực phẩm [7, 9]. Tuy nhiên, về cơ bản BC không có khả năng

kháng khuẩn, diệt khuẩn. Kết hợp BC với BerNPs được thực hiện với mục đích tạo ra vật liệu composite mang các đặc tính ưu việt của BC và BerNPs, có tiềm năng ứng dụng làm màng kháng khuẩn.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Vi khuẩn *S. pyogenes* - ATCC 49399 và *E. coli* - ATCC 25922 được lưu giữ tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Sinh học, Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Khu công nghệ cao, TP Hồ Chí Minh. Các loại môi trường sử dụng nuôi cấy vi khuẩn là LB Broth (Invitrogen, Hoa Kỳ), Tryptic Soy Agar - TSA (Scharlau, Tây Ban Nha).

BC có độ dày 2,5 mm sản xuất từ vi khuẩn *A. Xylinum* được thu nhận, xử lý và lưu giữ tại Phòng Thí nghiệm Công nghệ Sinh học [6]. Hỗn hợp BerNPs 30000 µg/ml (chế tạo từ berberin 95% chuẩn được phẩm bằng phương pháp nghiền quay [10, 11]) do Trung tâm Nghiên cứu Triển khai Khu công nghệ cao, TP Hồ Chí Minh cung cấp.

2.2. Phương pháp phân tích mẫu BC và BerNPs

Đặc tính, định hấp thụ đặc trưng của berberin được xác định bằng kỹ thuật đo quang phổ hấp thụ UV-Vis (Ultraviolet - Visible spectroscopy, Đức) với bước sóng từ 350 đến 500 nm bằng cách pha loãng trong methanol (độ ở nồng độ 1000 µg/ml).

*Tác giả liên hệ: Email: tuyen.nguyenhuu@shtplabs.org

Evaluation of the antibacterial activity of nano berberine adsorbed bacterial cellulose material

Huu Tuyen Nguyen^{1*}, Hoang Anh Thu Lam¹,
Hong Loan Ngo¹, Thi Kim Ngan Phan¹,
Thuy Duong Hoang¹, Tien Dung Pham¹,
Dong Thuc Nguyen¹, Kim Thanh Kieu Nguyen²,
Thanh Hong Pham³, Vo Ke Thanh Ngo¹

¹Saigon High-Tech Park Research Laboratories,
Road D1, Hi-Tech Park, Tan Phu Ward, District 9, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Nong Lam University Ho Chi Minh City,
Quarter 6, Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Van Lang University,
45 Nguyen Khac Nhu Street, Co Giang Ward, District 1, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 25 April 2022; revised 17 May 2022; accepted 20 May 2022

Abstract:

Berberine can be considered a natural antibiotic plant with strong antibacterial and antifungal activities. The problem of bioavailability and poor solubility can be overcome by formulating berberine at nanoparticles, which opens up a vast range of applications. In this study, berberine nanoparticles (BerNPs) were adsorbed on bacterial cellulose forming a composite with the potential for antibacterial material. The properties of BerNPs and the surface modification of bacterial cellulose membranes before and after BerNPs adsorption were analysed by FE-SEM, XRD, and FT-IR methods. The antibacterial activity of BerNPs and its composite was examined in vitro by the co-culture method with *Escherichia coli* and *Streptococcus pyogenes*. The results indicated that BerNPs exhibited great antibacterial properties against *E. coli* and *S. pyogenes*. The optimum capacity of loading BerNPs (50-60 nm) above the biological cellulose was after 2 hours of soaking. The antibacterial effectiveness of the preliminary composite against *E. coli* and *S. pyogenes* was over 80%.

Keywords: antibacterial, bacterial cellulose, composite material, nano berberine.

Classification number: 1.6

Mẫu BerNPs và màng BC được phân tích bằng phương pháp chụp ảnh FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, Hitachi S-4800, Nhật Bản) để xác định kích thước hạt, hình thái và cấu trúc bề mặt [1]. Thực hiện bằng cách nhỏ mẫu lên lưới đồng đường kính 3 mm (Sigma Aldrich, Hoa Kỳ), để khô ở nhiệt độ phòng (đối với mẫu BerNPs); đông khô chân không mẫu ở -50°C (Scanvac Coolsafe 55-4, Đan Mạch) đối với mẫu BC và tiến hành phân tích ở điện thế 10 kV với FE-SEM.

BerNPs và BC được đông khô chân không ở -50°C và phân tích XRD (Bruker D8-Advance, Đức) để xác định cấu trúc ở góc quét 4-40° [1].

Tiến hành phân tích FT-IR đối với BC, BerNPs và vật liệu composite BC/BerNPs để xác định các nhóm chức đặc trưng và tính chất liên kết hóa học trong phân tử [12].

2.3. Phương pháp xác định hàm lượng berberin trong hỗn hợp

Dựng đường chuẩn berberin: Cân 10 mg bột berberin (chuẩn HPLC, Sigma) hòa tan hoàn toàn trong 10 ml methanol [11]. Tiến hành chuẩn bị dãy dung dịch berberin từ 25 đến 1,5625 µg/ml (pha loãng bậc 2). Đo độ hấp thụ của dung dịch chuẩn tại bước sóng cực đại 350 nm với mẫu trắng là methanol, sử dụng cuvet thạch anh với độ dày 1 cm.

Xác định nồng độ berberin trong hỗn hợp BerNPs: Pha loãng hỗn hợp BerNPs trong methanol và tiến hành đo độ hấp thụ tương tự như dung dịch chuẩn. Nồng độ berberin có trong hỗn hợp BerNPs được tính toán dựa trên phương trình đường chuẩn.

2.4. Phương pháp đánh giá hoạt tính kháng khuẩn của BerNPs

Chuẩn bị dãy nồng độ BerNPs bằng cách pha loãng bậc 2 từ nồng độ 1500 µg/ml trong các ống chứa môi trường LB. Vi khuẩn thử nghiệm được nuôi cấy trong môi trường LB ở nhiệt độ phòng, đo độ hấp thụ tại bước sóng 625 nm để xác định mật độ vi khuẩn. Bổ sung 100 µl dịch vi khuẩn vào các ống môi trường chứa BerNPs (nồng độ cuối đạt 10⁵ tế bào/ml). Nghiệm thức đối chứng với ống nghiệm môi trường không chứa BerNPs. Ủ các ống nghiệm ở 37°C, sau 24 giờ hút 100 µl hỗn dịch trải đều lên môi trường thạch dinh dưỡng TSA, ủ các đĩa ở 37°C trong 24 giờ, đếm các khuẩn lạc và tính hiệu suất diệt khuẩn theo công thức sau [13].

$$H(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

trong đó A, B lần lượt là số tế bào vi khuẩn trong 1 ml ở ống đối chứng và ống thử nghiệm.

2.5. Phương pháp kết hợp tạo vật liệu BC/BerNPs

Vật liệu composite BC/BerNPs được chế tạo dựa trên sự hấp phụ vật lý của các hạt BerNPs vào mạng lưới màng BC. Chuẩn bị mẫu BC dày 2,5 mm, kích thước 2x2 cm và hỗn hợp BerNPs 1500 µg/ml. Ngâm BC vào hỗn hợp BerNPs nồng độ 1500 µg/ml. Sau các khoảng thời gian 1, 2, 3, 4, 6 và 8 giờ, thu 1 ml mẫu trong điều kiện vô trùng, đo OD₃₅₀ và xác định hàm lượng berberin còn lại trong hỗn hợp. Hàm lượng BerNPs hấp phụ lên màng BC được xác định dựa trên hàm lượng berberin mất đi trong hỗn hợp ngâm sau các khoảng thời gian khảo sát. Bảo quản các mẫu vật liệu composite ở 2-8°C.

2.6. Phương pháp đánh giá đặc tính vật liệu composite BC/BerNPs

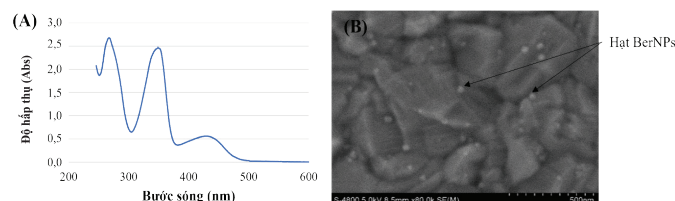
Đánh giá khả năng hấp phụ BerNPs lên màng BC, sự thay đổi màng BC trước và sau khi hấp phụ BerNPs bằng phân tích FE-SEM, phân tích XRD ở góc quét 4-40° và FT-IR.

Hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu composite BC/BerNPs được xác định bằng phương pháp tiếp xúc trực tiếp. Phương pháp này được thực hiện bằng cách đồng nuôi cấy vi khuẩn với mật độ 10^5 tế bào/ml và vật liệu BC/BerNPs kích thước 2×2 cm² ở 37°C. Thực hiện với mẫu đối chứng là màng BC không hấp phụ BerNPs. Sau thời gian 1, 8, 18 và 24 giờ, hút 100 µl hỗn dịch trải lên môi trường thạch dinh dưỡng TSA. Ủ các đĩa nghiệm thức ở 37°C, sau 24 giờ đếm số khuẩn lạc hiện diện trên các đĩa nghiệm thức và tính hiệu suất diệt khuẩn của vật liệu BC/BerNPs so với đối chứng.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc tính và hàm lượng berberin trong hỗn hợp BerNPs

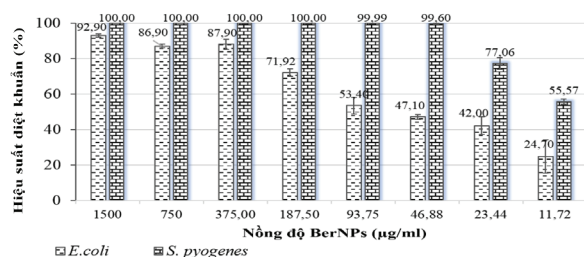
Hỗn hợp BerNPs có màu vàng, đồng nhất, không lắng đọng, không tách pha. Kiểm tra vô trùng trên môi trường thạch dinh dưỡng không thấy có sự hiện diện của vi sinh vật. Kết quả phân tích UV-vis (hình 1A) cho thấy, hỗn hợp BerNPs có 3 đỉnh (peak) hấp thụ mạnh và đặc trưng ở bước sóng khoảng 250, 350 và 430 nm, kết quả này tương đồng và cũng đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đây [10, 11, 14]. Kết quả chụp FE-SEM hỗn hợp BerNPs cho thấy có sự tồn tại của các hạt với kích thước khoảng 50-60 nm, các hạt phân tán tốt và không bị tụ lại với nhau (hình 1B).



Hình 1. Kết quả kiểm tra các đặc tính của hỗn hợp BerNPs bằng phổ UV-vis (A) và chụp FE-SEM (B).

3.2. Hoạt tính kháng khuẩn của BerNPs

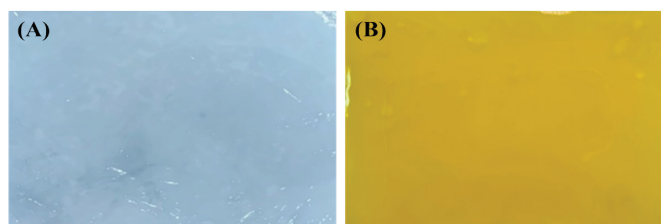
Berberin tác động đến các enzym RNA polymerase, gyrase and topoisomerase IV và ức chế sự phân chia tế bào, ngoài ra nó còn ức chế sự tổng hợp protein và phá vỡ cấu trúc tế bào vi khuẩn [12]. Kết quả hình 2 cho thấy, hỗn hợp BerNPs có khả năng diệt vi khuẩn *S. pyogenes* tốt hơn trên *E. coli*. Ở các nồng độ từ 46,88 µg/ml, BerNPs diệt gần như hoàn toàn vi khuẩn *S. pyogenes* (hiệu suất >99%). BerNPs cho thấy khả năng diệt *E. coli* yếu hơn, đạt trên 70% ở các nồng độ từ 187,5 µg/ml.



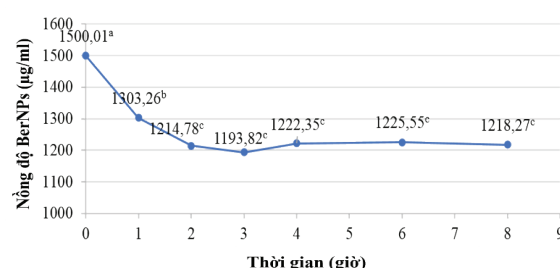
Hình 2. Khả năng diệt vi khuẩn *E. coli* và *S. pyogenes* của BerNPs.

3.3. Khả năng hấp phụ BerNPs lên màng BC

Với cấu trúc là các sợi nano cellulose đan xen thành mạng lưới và có thể thấm hút dung dịch, màng BC có khả năng hấp phụ và giữ các hạt BerNPs (hình 3). Kết quả khảo sát cho thấy sau 2 giờ ngâm màng BC đạt ngưỡng hấp phụ tối đa hoạt chất. Lượng BerNPs còn trong hỗn hợp sau 2 giờ hấp phụ giảm còn 1214,78 µg/ml. Sau hơn 2 giờ, hàm lượng berberin trong hỗn hợp thay đổi không có sự khác biệt ý nghĩa thống kê (hình 4). Kết quả cho thấy, màng BC dày 2,5 mm có khả năng hấp phụ và giữ một lượng berberin khoảng 71,305 µg/cm².



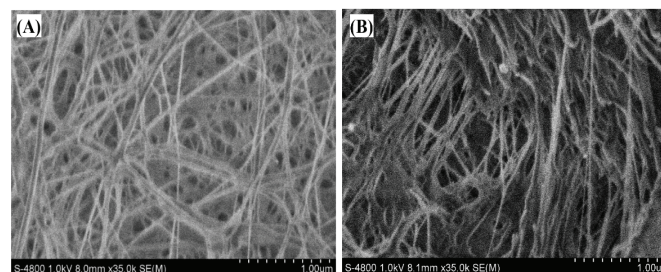
Hình 3. Bề mặt vật liệu BC trước (A) và sau khi hấp phụ BerNPs (B).



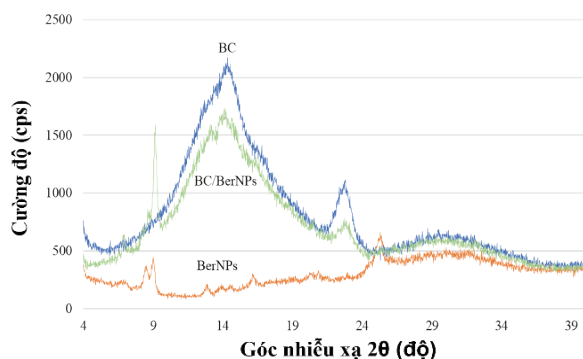
Hình 4. Hàm lượng berberin còn lại trong hỗn hợp ngâm. Các chữ cái khác nhau thể hiện sự khác biệt có ý nghĩa với $p < 0,05$.

3.4. Đánh giá đặc tính của vật liệu composite BC/BerNPs

Vật liệu BC/BerNPs sau khi chế tạo được kiểm tra sự thay đổi bề mặt, hình thái và kích thước sợi nano cellulose cũng như kích thước hạt BerNPs dưới kính hiển vi điện tử quét. Kết quả cho thấy, mẫu BC tinh khiết có cấu trúc từ các sợi nano cellulose (đường kính khoảng 100 nm) đan xen thành mạng lưới bền chặt (hình 5A). Sau khi hấp phụ BerNPs, bề mặt các sợi nano cellulose sần sùi, đường kính sợi lớn hơn (do các hạt BerNPs bám vào) và các sợi có xu hướng kết dính và xếp chồng lên nhau, không còn thấy rõ cấu trúc mạng lưới (hình 5B).



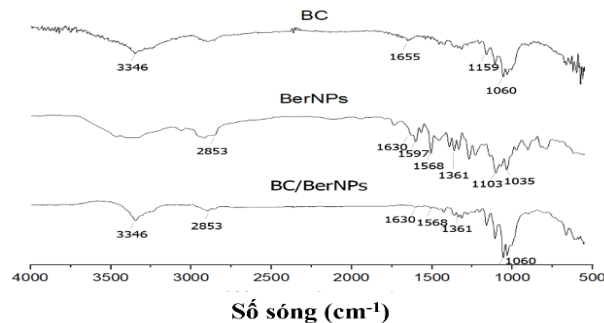
Hình 5. Ảnh chụp FE-SEM màng BC (A) và vật liệu BC/BerNPs (B).



Hình 6. Phổ XRD của BC, BerNPs và vật liệu composite BC/BerNPs.

Tiếp tục phân tích nhiễu xạ tia X để xác định sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu BC/BerNPs (hình 6). Phổ nhiễu xạ tia X của BC tinh khiết cho thấy, 2 đỉnh đặc trưng nằm ở $14,49^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (110) và $23,16^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (200) là mặt phẳng tinh thể của cellulose, điều này cũng đã được báo cáo trong một số nghiên cứu trước đây [9, 13, 14]. Hỗn hợp BerNPs cho thấy, các peak đặc trưng ở $8,6^\circ$, $9,1^\circ$, $12,9^\circ$, $16,2^\circ$ và $25,4^\circ$, tương tự như nghiên cứu của M.U.K. Sahibzada và cs (2018) [1]. Thông qua cường độ các peak có thể khẳng định BerNPs bản chất là tinh thể [1, 15]. Phổ XRD của mẫu BC/BerNPs có sự xuất hiện đồng thời của các peak có cường độ mạnh được tìm thấy trong 2 mẫu BC và BerNPs. Các peak nhiễu xạ mạnh và sắc nét ở vị trí $14,5^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (110) và 23° tương ứng với mặt phẳng (200) của cellulose, peak rất nét ở vị trí $9,1^\circ$ tương ứng với mặt phẳng (110) của BerNPs. Điều này một lần nữa khẳng định, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu composite, màng BC đã hấp phụ và giữ các hạt BerNPs vào cấu trúc mạng lưới sợi cellulose.

Tiếp tục phân tích FT-IR để xác định các nhóm chức đặc trưng của các mẫu vật liệu (hình 7). Dựa vào phổ FT-IR của mẫu BC đối chứng có thể nhận thấy rằng, BC ban đầu có những đỉnh hấp thụ đặc trưng với dải dao động kéo dài từ vị trí khoảng $3400-3500\text{ cm}^{-1}$, dao động với đỉnh nhọn và sắc nét xuất hiện ở vị trí 3346 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động kéo dài của nhóm O-H, từ vị trí 2800 đến 2900 cm^{-1} là sự kéo dài của liên kết C-H. Đỉnh IR ở vị trí 1160 cm^{-1} là sự kéo dài của liên kết C-O-C và vị trí 1035 đến 1060 cm^{-1} cho thấy đây là nhóm carbonyl của liên kết C-O. Đỉnh IR trong vùng 847 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết β -1,4 glucoside, các kết quả phổ FT-IR của BC trong nghiên cứu này tương tự như các công bố của N. Halib và cs (2012) [15], N. Atykyan và cs (2020) [16], T.G. Volova và cs (2022) [17]. Phổ FT-IR của hỗn hợp BerNPs trong nghiên cứu này tương đồng với nghiên cứu của các nhóm tác giả S.K. Battu và cs (2010) [18], P.R. Vuddanda và cs (2014) [19], M.U.K. Sahibzada và cs (2018) [1] với sự xuất hiện các đỉnh tại các vị trí 1597 cm^{-1} đặc trưng bởi dao động kéo dài C=C của vòng thơm. Ở vị trí 1568 và 1506 cm^{-1} tương ứng cho nhóm C=C uốn và vòng furyl, dao động kéo dài liên kết C=C và C-O lần lượt được nhìn thấy ở vị trí 1361 và 1103 cm^{-1} . Dao động C-H được thể hiện ở vị trí trong khoảng $1035-1184\text{ cm}^{-1}$.

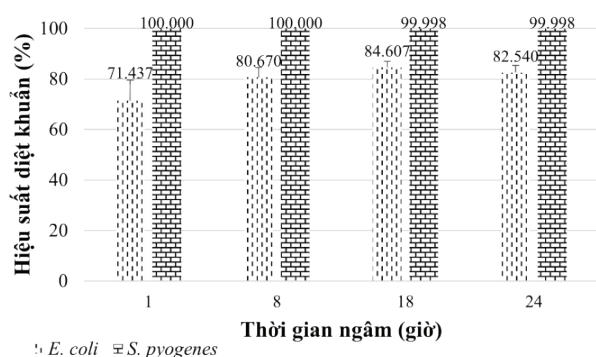


Hình 7. Phổ FT-IR các mẫu BC, BerNPs và vật liệu BC/BerNPs.

Vật liệu composite sau khi chế tạo bằng phương pháp ngâm hấp phụ vật lý giữa BC và BerNPs thể hiện gần như đầy đủ các đỉnh đặc trưng của các vật liệu ban đầu, như sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng cho BC tại 1160 cm^{-1} và vị trí 1035 đến 1060 cm^{-1} lần lượt là sự kéo dài của liên kết C-O-C và nhóm carbonyl của C-O, hay vùng 847 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết β -1,4 glucoside; các đỉnh tại 1597 , 1506 , 1035 đến 1184 cm^{-1} là các dao động đặc trưng cho BerNPs. Mẫu composite BC/BerNPs cho thấy một dải phổ rộng kéo dài, không thể hiện đỉnh nhọn sắc nét tại vị trí 3346 cm^{-1} so với BC đối chứng. Nhìn chung, phổ FT-IR của vật liệu BC/BerNPs cho thấy độ sắc nét của các đỉnh giảm đi và cường độ các đỉnh giảm so với phổ đơn từng vật liệu. Sự giảm cường độ và độ sắc nét các đỉnh của vật liệu composite có thể do ảnh hưởng của các hợp chất nano khi được hấp phụ vào màng BC. Trong nghiên cứu của L.M. Dobre và cs (2010) [20] và S. Pal và cs (2017) [21] khi cho BC hấp phụ nano bạc cũng đã ghi nhận hiện tượng tương tự.

3.5. Hoạt tính diệt khuẩn của vật liệu composite BC/BerNPs

Kết quả bước đầu khảo sát cho thấy vật liệu BC/BerNPs có khả năng diệt khuẩn khá tốt. Trong nghiên cứu này, so với mẫu đối chứng (màng BC không hấp phụ BerNPs), vật liệu BC/BerNPs cho thấy khả năng diệt và ức chế mạnh sự phát triển của các chủng vi khuẩn khảo sát. Thử nghiệm trên vi khuẩn *S. pyogenes* cho thấy hiệu quả diệt gần như tuyệt đối ($>99,99\%$) sau các mốc thời gian khảo sát (hình 8). Đối với *E. coli*, hiệu quả diệt khuẩn đạt $71,437\%$ sau 1 giờ và tăng lên hơn 80% sau 18 giờ. Điều này chứng tỏ khả năng diệt khuẩn của vật liệu composite có được là nhờ BerNPs. Khi kết hợp với màng BC, các hạt BerNPs được hấp phụ và giữ lại bên trong cấu trúc mạng lưới của màng BC. Khi khảo sát hiệu quả diệt khuẩn của vật liệu, BerNPs được giải phóng khỏi màng BC một cách từ từ và tác động diệt khuẩn. Hiện tượng kết hợp hoạt chất diệt khuẩn với màng BC và quá trình giải phóng hoạt chất khỏi màng BC một cách từ từ và diệt khuẩn cũng đã được ghi nhận trong các nghiên cứu khi cho hấp phụ nano vô cơ (nano bạc, nano đồng...) hay hoạt chất curcumin [13, 22, 23]. Một số nghiên cứu chế tạo vật liệu kháng khuẩn từ màng BC hấp phụ nano bạc, chitosan cũng đã cho thấy hiệu quả kháng khuẩn trên 90% khi thử nghiệm trên vi khuẩn *S. aureus* và *E. coli* [16, 17].



Hình 8. Hiệu suất diệt khuẩn của vật liệu BC/BerNPs.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite được chế tạo bằng cách ngâm hấp phụ vật lý giữa BC và BerNPs. Vật liệu sau khi chế tạo có khả năng diệt vi khuẩn *S. pyogenes* (trên 90%) và *E. coli* (trên 80%). Bước đầu cho thấy, vật liệu composite BC/BerNPs có tiềm năng lớn làm màng kháng khuẩn có thể ứng dụng trong y dược, mỹ phẩm và bảo quản thực phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.U.K. Sahibzada, A. Sadiq, H.S. Faidah, et al. (2018), "Berberine nanoparticles with enhanced *in vitro* bioavailability: Characterization and antimicrobial activity", *Drug Design, Development and Therapy*, **12**, pp.303-312, DOI: 10.2147/DDDT.S156123.
- [2] B. Pang, L.H. Zhao, Q. Zhou, et al. (2015), "Application of berberine on treating type 2 diabetes mellitus", *International Journal of Endocrinology*, **2015**, pp.1-12, DOI: 10.1155/2015/905749.
- [3] M.J. Iqbal, C. Quispe, Z. Javed, et al. (2021), "Nanotechnologybased strategies for berberine delivery system in cancer treatment: Pulling strings to keep berberine in power", *Frontiers in Molecular Biosciences*, **7**, pp.1-12, DOI: 10.3389/fmolb.2020.624494.
- [4] E. Mirhadi, M. Rezaee, B.M. Nikouei (2018), "Nano strategies for berberine delivery, a natural alkaloid of Berberis", *Biomed Pharmacother*, **104**, pp.465-473, DOI: 10.1016/j.biopha.2018.05.067.
- [5] J. Wang, J. Tavakoli, Y. Tang (2019), "Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods - A review", *Carbohydrate Polymers*, **219**, pp.63-76, DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.05.008.
- [6] N.T.K. Anh, H.T. Duong, T.T.K. Hoa, et al. (2016), "Evaluating the possibility of using cellulose membrane produced by *Acetobacter xylinum* as a scaffold to culture mouse fibroblast cells", *Journal of Biotechnology*, **14(3)**, pp.427-433 (in Vietnamese).
- [7] F. Esa, S.M. Tasirin, N.A. Rahman (2014), "Overview of bacterial cellulose production and application", *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, **2**, pp.113-119, DOI: 10.1016/j.aaspro.2014.11.017.
- [8] N. Pogorelova, E. Rogachev, I. Digel, et al. (2020), "Bacterial cellulose nanocomposites: Morphology and mechanical properties", *Materials (Basel)*, **13(12)**, pp.3-16, DOI: 10.3390/ma13122849.
- [9] T.T. Van, P.T.L. Huong, C.B. Cuong et al. (2020), "Manufacturing biodegradable membranes by synthesizing from environmentally friendly materials to apply to preserve Ham Yen oranges", *Proceedings of The 4th National Science Conference*, **4**, pp.608-615 (in Vietnamese).

[10] D.T. Sinh, T.N. Huu, K.V. Nhi, et al. (2020), "Material fabrication nano berberine using rotary grinding method and investigating the ability to inhibit cancer cell proliferation", *Science Journal, Can Tho University*, **56**, pp.33-40, DOI: 10.22144/ctu.jsi.2020.109 (in Vietnamese).

[11] N.H. Tuan, P.T.K. Ngan, M.N.T. Anh, et al. (2020), "Manufacturing nano berberine and evaluating its ability to fight *Candida albicans*", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **65(8)**, pp.15-19, DOI: 10.31276/VJST.65(8).15-19 (in Vietnamese).

[12] L. Xiao, A.J. Poudel, L. Huang, et al. (2020), "Nanocellulose hyperfine network achieves sustained release of berberine hydrochloride solubilized with β -cyclodextrin for potential anti-infection oral administration", *International Journal of Biological Macromolecules*, **153**, pp.633-640, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.030.

[13] J. Wu, Y. Zheng, X. Wen, et al. (2014), "Silver nanoparticle/ bacterial cellulose gel membranes for antibacterial wound dressing: Investigation *in vitro* and *in vivo*", *Biomed. Mater.*, **9(3)**, pp.1-12, DOI: 10.1088/17486041/9/3/035005.

[14] L.Y. Chung, L.Z. Rui, T.L. Wei, et al. (2017), "Spectral analysis of nanodiamond-berberine complex interaction with living cells for nanoparticle mediated drug delivery", *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, **3(1)**, DOI: 10.18287/JPBE17.03.010305.

[15] N. Halib, M. Amin, I. Ahmad (2012), "Physicochemical properties and characterization of nata de coco from local food industries as a source of cellulose", *Sains Malaysiana*, **41(2)**, pp.205-211.

[16] N. Atykyan, V. Revin, V. Shutova (2020), "Raman and FT-IR spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria gluconacetobacter sucrofermentans during the different regimes of cultivation on a molasses media", *AMB Express*, **10(1)**, pp.1-11, DOI: 10.1186/s13568020-01020-8.

[17] T.G. Volova, V. Revin, V. Shutova (2022), "Bacterial cellulose (BC) and BC composites: Production and properties", *Nanomaterials*, **12(2)**, pp.1-24, DOI: 10.3390/nano12020192.

[18] S.K. Battu, V.M. Rajamanickam, M. Yaspal, et al. (2010), "Physicochemical characterization of berberine chloride: A perspective in the development of a solution dosage form for oral delivery", *AAPS PharmSciTech*, **11(3)**, pp.1466-1475, DOI: 10.1208/s12249-010-9520-y.

[19] P.R. Vuddanda, M.A. Repka, S. Maddineni, et al. (2014), "Investigations on agglomeration and haemocompatibility of vitamin E TPGS surface modified berberine chloride nanoparticles", *BioMed Research International*, **2014**, pp.1-11, DOI: 10.1155/2014/2F951942.

[20] L.M. Dobre, R. Nisi, M. Stoppa, et al. (2010), "Characterization of composite materials based on biocellulose membranes impregnated with silver particles as antimicrobial agent", *Chemistry and Materials Science*, **72**, pp.53-58.

[21] S. Pal, A. Stoica, M. Stroescu, et al. (2017), "Silver-functionalized bacterial cellulose as antibacterial membrane for wound-healing applications", *ACS Omega*, **2(7)**, pp.3632-3639, DOI: 10.1021/acsomega.7b00442.

[22] Y. Numata, L. Mazzarino, R. Borsali (2015), "A slow-release system of bacterial cellulose gel and nanoparticles for hydrophobic active ingredients", *International Journal of Pharmaceutics*, **486(1-2)**, pp.217-225, DOI: 10.1016/j.ijpharm.2015.03.068.

[23] N.X. Thanh (2018), "Evaluation of curcumin release by orally oriented curcumin-loaded bacterial cellulose materials", *Journal of Science and Technology, Thai Nguyen University*, **184(8)**, p.17- 21 (in Vietnamese).

Chẩn đoán vùng nứt trong dầm bê tông cốt thép dưới tác dụng của tải trọng sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng kết hợp với mô hình ma trận nhằm lần

Phạm Minh Nhân^{1,2}, Nguyễn Chí Thiện^{1,2}, Lê Thanh Cao^{1,2,3}, Đinh Duy Vũ^{1,2}, Lê Bá Tùng^{1,2}, Hồ Đức Duy^{1,2*}

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

²Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, phường Linh Trung, TP Thủ Đức, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Khoa Xây dựng, Trường Đại học Nha Trang, 2 Nguyễn Đình Chiểu, phường Vĩnh Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/7/2022; ngày chuyển phản biện 18/7/2022; ngày nhận phản biện 9/8/2022; ngày chấp nhận đăng 12/8/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, một phương pháp chẩn đoán vùng nứt cho dầm bê tông cốt thép (BTCT) sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng kết hợp với mô hình ma trận nhằm lần được đề xuất. Phương pháp này được sử dụng để chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt cho dầm BTCT dưới tác dụng của tải trọng. Dầm được mô phỏng bằng phần mềm ANSYS APDL. Để chứng minh sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm, kết quả phân tích tĩnh học của dầm được so sánh với kết quả thực nghiệm và tính toán theo lý thuyết. Từ kết quả phân tích tần số dao động và dạng dao động tại các cấp tải trọng tác dụng khác nhau, phương pháp năng lượng biến dạng được áp dụng để tính chỉ số hư hỏng tại các vị trí trên dầm BTCT. Vùng nứt trong dầm được nhận dạng bằng cách so sánh chỉ số hư hỏng với ngưỡng hư hỏng được đề xuất. Sau đó, độ chính xác của phương pháp chẩn đoán được đánh giá bằng mô hình ma trận nhằm lần. Các kết quả thu được từ nghiên cứu cho thấy, phương pháp đề xuất có khả năng chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt trong dầm BTCT khi chịu tải với độ chính xác cao.

Từ khóa: chẩn đoán kết cấu, dầm bê tông cốt thép, ma trận nhằm lần, năng lượng biến dạng, vùng nứt.

Chỉ số phân loại: 2.1

1. Đặt vấn đề

Lĩnh vực theo dõi và chẩn đoán sức khỏe kết cấu (Structural health monitoring - SHM) nghiên cứu về các phương pháp phát hiện hư hỏng cấu kiện, kết cấu công trình để sửa chữa kịp thời, giúp giảm rủi ro có thể xảy ra khi gặp những điều kiện bất thường. Lĩnh vực này xuất hiện do bản chất của công trình xây dựng là có quy mô lớn, chi phí cao, yêu cầu tuổi thọ dài, dẫn đến cần hạn chế tối đa hư hỏng, sửa chữa hoặc thay thế. Với sự phát triển theo thời gian của ngành xây dựng, các công trình mới được xây dựng có kích thước ngày càng lớn nhằm tối ưu hóa công năng sử dụng. Điều này lại càng khẳng định tính cấp thiết, tính thực tiễn của công tác nghiên cứu và phát triển các kỹ thuật SHM. Trong lĩnh vực SHM, một nhóm phương pháp sử dụng các đặc trưng dao động đang nhận được nhiều sự quan tâm trong giới nghiên cứu nhờ có chi phí thấp và tính linh hoạt trong ứng dụng. Cơ sở của nhóm phương pháp này là sự xuất hiện của hư hỏng làm cho các đặc trưng động học (tần số dao động, dạng dao động) của cấu kiện hoặc kết cấu công trình bị thay đổi.

Việc áp dụng phương pháp chẩn đoán hư hỏng dựa trên tần số dao động đã bắt đầu xuất hiện trong giai đoạn 1970-1980 [1-3]. Nghiên cứu của J. Wang và cs (2008) [4] đã phát triển một phương pháp chẩn đoán vị trí và kích thước của vết nứt trên dầm dựa trên sự sai khác của dạng dao động.

Trong nghiên cứu này, mô hình cấu kiện dầm có vết nứt được phân tích động học để thu được dạng dao động, sau đó sự sai khác giữa dạng dao động ở trạng thái hư hỏng và trạng thái ban đầu được tính toán bằng phương pháp số. M. Pastor và cs (2012) [5] đã trình bày lại việc sử dụng chỉ số Modal assurance criterion (MAC) để đánh giá sự tương đồng giữa dạng dao động của mô hình thí nghiệm và mô hình phân tích, hoặc cùng một mô hình nhưng ở các trạng thái khác nhau. D. Capecchi và cs (2016) [6] đã thực hiện một nghiên cứu về chẩn đoán vị trí và mức độ hư hỏng cho cấu kiện dầm hình vòm bằng phương pháp xem xét sự thay đổi tần số dao động, dạng dao động và đường cong dạng dao động của cấu kiện.

Song song với nhóm các phương pháp chẩn đoán hư hỏng bằng tần số dao động và dạng dao động, nhóm các phương pháp chẩn đoán hư hỏng sử dụng năng lượng biến dạng biểu kiến (Modal strain energy - MSE) cũng được nghiên cứu và phát triển [7-9]. Tiếp theo đó, T.V. Duy và cs (2016) [10] đã phát triển một phương pháp 2 bước chẩn đoán vị trí hư hỏng bằng MSE và mức độ hư hỏng bằng giải thuật tiến hóa cải tiến cho cấu kiện tấm vật liệu hỗn hợp nhiều lớp. D.D. Cong và cs (2019) [11] cũng phát triển một phương pháp MSE phối hợp 2 bước chẩn đoán hư hỏng cho kết cấu tấm, trong đó mức độ hư hỏng được xác định bằng thuật toán Jaya. Nghiên cứu cho thấy, việc chuẩn hóa chỉ số hư hỏng sau khi tính toán làm tăng hiệu quả chẩn đoán

*Tác giả liên hệ: Email: hoducduy@hcmut.edu.vn

Crack detection in reinforced concrete beams under various loadings using the modal strain energy method and confusion matrix model

Minh Nhan Pham^{1,2}, Chi Thien Nguyen^{1,2},
Thanh Cao Le^{1,2,3}, Duy Vu Dinh^{1,2},
Ba Tung Le^{1,2}, Duc Duy Ho^{1,2*}

¹Faculty of Civil Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),
Vietnam National University Ho Chi Minh City,

268 Ly Thuong Kiet, Ward 14, 10 District, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City,

Linh Trung Ward, Thu Duc City, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Faculty of Civil Engineering, Nha Trang University,

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

Received 14 July 2022; revised 9 August 2022; accepted 12 August 2022

Abstract:

In this study, a damage detection method for reinforced concrete (RC) beams using the modal strain energy (MSE) method combined with a confusion matrix model is proposed. This method is used for identifying the crack zone position and length of RC beams under various loadings. The beam is modelled by ANSYS APDL software. To prove the finite element model's validity, the static properties of the model are compared with experimental data and theoretical calculation. From the natural frequencies and mode shapes at different load levels, a damage index is calculated using the MSE method. The crack zone is detected by comparing the damage index with a proposed damage threshold. Then, the damage detection method's accuracy is evaluated by the confusion matrix model. Finally, the results from this study show that the proposed method can detect the position and length of the crack zone in the RC beam under various loadings with high accuracy.

Keywords: confusion matrix, crack zone, damage detection, modal strain energy, reinforced concrete beam.

Classification number: 2.1

vị trí hư hỏng. S. Khatir và cs (2019) [12] đã trình bày một phương pháp chẩn đoán vị trí và mức độ hư hỏng cho kết cấu dầm. Trong nghiên cứu đã chẩn đoán vị trí hư hỏng bằng phương pháp sự thay đổi tần số và chỉ số MSE chuẩn hóa, đồng thời chẩn đoán mức độ hư hỏng bằng thuật toán Teaching learning based optimization (TLBO). Sau đó, kết quả từ thuật toán TLBO được so sánh với hai thuật toán tối ưu đã được ứng dụng trong các nghiên cứu trước đây là Particle swarm optimization và Bat algorithm. L.T. Cao và cs (2020) [13] đã phát triển một phương pháp chẩn đoán hư hỏng cho cấu kiện tấm sử dụng phối hợp phương pháp MSE và thuật toán di truyền. Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng, việc chỉ sử dụng thành phần chuyển vị đứng của dạng dao động vẫn đảm bảo chẩn đoán tốt vị trí hư hỏng, từ đó có thể giảm công tác thu thập dữ liệu phục vụ chẩn đoán trong thực tế. Đồng thời, nghiên cứu còn cho thấy mỗi dạng dao động nhảy với một số trạng thái hư hỏng nhất định, dẫn đến sự cần thiết phải sử dụng kết hợp các dạng dao động để có thể chẩn đoán hư hỏng một cách tổng quát.

Trước đây, các nghiên cứu sử dụng phương pháp số để chẩn đoán hư hỏng bằng phương pháp năng lượng biến dạng có đối tượng là cấu kiện dầm, dầm, sàn được mô phỏng bằng phần tử thanh hoặc phần tử tấm riêng lẻ với vật liệu đồng chất. Đồng thời, các nghiên cứu đã thực hiện khảo sát sự xuất hiện của hư hỏng khi cấu kiện không chịu tác dụng của tải trọng, điển hình là các hư hỏng đơn lẻ được mô phỏng bằng cách xóa hoặc giảm độ cứng phần tử. Trong lĩnh vực chẩn đoán hư hỏng hiện đang thiếu những nghiên cứu áp dụng phương pháp chẩn đoán cho kết cấu xuất hiện hư hỏng dưới tác dụng của tải trọng. Một thiếu sót khác trong các nghiên cứu về phương pháp năng lượng biến dạng là cần có một mô hình đánh giá, xác định độ chính xác, cũng như đặc điểm và tính ứng dụng thực tiễn của phương pháp chẩn đoán.

Mục tiêu chính của nghiên cứu này là phát triển phương pháp năng lượng biến dạng nhằm xác định vị trí và chiều dài vùng nứt xảy ra trong kết cấu dầm BTCT dưới tác dụng của tải trọng. Nghiên cứu này thực hiện cả bài toán thuận và ngược. Đối với bài toán thuận, một dầm BTCT được mô phỏng theo phương pháp phần tử hữu hạn (PTHH) sử dụng phần mềm ANSYS APDL [14] để phân tích ứng xử của dầm tương ứng với các cấp tải trọng khác nhau. Đối với bài toán chẩn đoán ngược, phương pháp năng lượng biến dạng kết hợp với mô hình đánh giá ma trận nhầm lẫn được phát triển để chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt trong dầm. Kết quả phân tích tần số dao động và dạng dao động của dầm tương ứng với từng cấp tải trọng bài toán thuận được sử dụng làm thông số đầu vào cho phương pháp chẩn đoán. Sau đó, kết quả chẩn đoán từ bài toán ngược được kiểm chứng với kết quả của bài toán thuận nhằm đánh giá tính khả thi của phương pháp chẩn đoán được đề xuất.

2. Phương pháp năng lượng biến dạng

2.1. Công thức đánh giá

Nghiên cứu của J.T. Kim và cs (2003) [7] đã đề xuất các công thức nhằm tính toán chỉ số hư hỏng cho kết cấu dầm đồng chất thông qua việc theo dõi sự thay đổi của năng lượng biến dạng. Dựa trên phương pháp đã được nêu [7], những nội dung sau đây sẽ trình bày các công thức nhằm áp dụng phương pháp năng lượng biến dạng cho việc chẩn đoán hư hỏng dầm BTCT.

Xét một cấu kiện dầm BTCT được mô phỏng theo phương pháp PTHH. Mô hình dầm gồm các phần tử bê tông khối 8 nút và các phần tử cốt thép thanh 2 nút. Dầm có tiết diện không đổi. Các giá trị tung độ của dạng dao động được lấy tại nút phần tử. Chỉ số hư hỏng tại vị trí thứ j của dầm được xác định theo công thức sau:

$$\beta_{ij} = \frac{1 + \sum_i^{nm} \gamma_{ij}^*}{1 + \sum_i^{nm} [\gamma_i g_i + \gamma_{ij}]} \quad (1)$$

trong đó chỉ số hư hỏng β_{ij} được tính tại vị trí thứ j tương ứng với dạng dao động thứ i ; γ_i là độ thay đổi tương đối độ cứng dầm trong dao động thứ i ; g_i là hệ số không thứ nguyên, thể hiện sự thay đổi của tham số dạng dao động thứ i ; nm là số dạng dao động sử dụng trong chẩn đoán.

$$g_i \equiv \frac{1}{nm} \left(\frac{f_i^{*2} - f_i^2}{f_i^2} \right) \quad (2)$$

trong đó f_i là tần số của dạng dao động thứ i . Độ thay đổi tương đối độ cứng dầm tại vị trí thứ j trong dạng dao động thứ i là γ_{ij} . Dấu * thể hiện cho giá trị tại trạng thái có sự xuất hiện hư hỏng. Giá trị γ_{ij} và γ_{ij}^* được tính toán theo công thức sau:

$$\gamma_{ij} = \int_j [\Phi_{ij}''(x)]^2 dx \quad (3)$$

$$\gamma_{ij}^* = \int_j [\Phi_{ij}^{*''}(x)]^2 dx \quad (4)$$

trong đó Φ_{ij} là dạng dao động thứ i tại vị trí thứ j ; Φ_{ij}'' là độ cong dạng dao động thứ i tại vị trí thứ j .

Với dạng dao động là kết quả thu được từ việc phân tích động học kết cấu, miền giá trị của Φ_{ij} có tính chất là rời rạc và không liên tục. Để xác định gần đúng độ cong dạng

dao động trong trường hợp trên, nghiên cứu này sử dụng phương pháp sai phân trung tâm bậc hai, được trình bày trong công thức sau:

$$\Phi_{ij}'' = \frac{\Phi_{i,j-1} - 2\Phi_{i,j} + \Phi_{i,j+1}}{(x_j - x_{j-1})(x_{j+1} - x_j)}, \quad (j = 2 \rightarrow np-1) \quad (5)$$

trong đó x_j là tọa độ nút thứ j trên dầm; np là tổng số lượng nút trên dầm được sử dụng nhằm xác định dạng dao động.

Khi thực hiện tính toán độ cong dạng dao động tại hai nút biên, giá trị dạng dao động tại các điểm nằm ngoài phạm vi của dầm phụ thuộc vào điều kiện biên. Trong trường hợp hai đầu dầm có điều kiện biên tự do, $\Phi_{i,0}$ và $\Phi_{i,np+1}$ được xác định theo nguyên tắc phản xứng như sau:

$$\Phi_{i,0} = -\Phi_{i,2} \quad (6)$$

$$\Phi_{i,np+1} = -\Phi_{i,np-1} \quad (7)$$

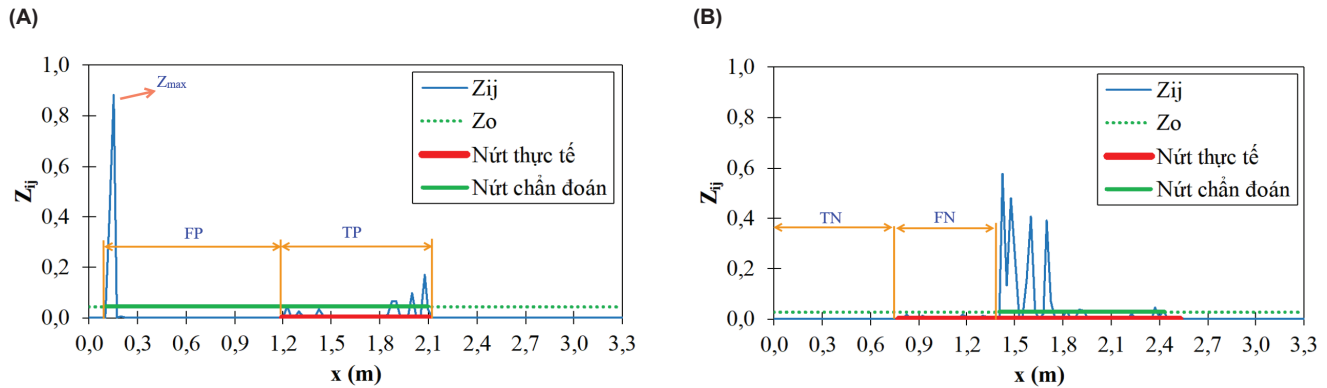
Sau khi tính toán chỉ số hư hỏng tại các vị trí trên dầm, β_{ij} được chuẩn hóa theo công thức sau:

$$Z_{ij} = \frac{\beta_{ij} - \overline{\beta_i}}{\sigma_{\beta_i}} \quad (8)$$

trong đó Z_{ij} là chỉ số hư hỏng được chuẩn hóa tương ứng với dạng dao động thứ i tại vị trí thứ j ; $\overline{\beta_i}$, σ_{β_i} lần lượt là giá trị trung bình và độ lệch chuẩn của chỉ số hư hỏng tương ứng với dạng dao động thứ i .

2.2. Ngưỡng hư hỏng đề xuất

Ngưỡng hư hỏng là một đường chuẩn song song với trục hoành của biểu đồ chỉ số hư hỏng, được dùng để xác định vị trí và chiều dài vùng hư hỏng trong dầm [15]. Trong nghiên cứu này, ngưỡng hư hỏng có giá trị $Z_0 = 5\% Z_{ij,max}$ được áp dụng. Trong đó, $Z_{ij,max}$ là giá trị lớn nhất của chỉ số hư hỏng đã được chuẩn hóa. Vùng nứt được chẩn đoán là vùng có điểm bắt đầu tại vị trí có chỉ số hư hỏng $Z_{ij} > Z_0$ lần đầu tiên và kết thúc tại vị trí có chỉ số $Z_{ij} < Z_0$ lần cuối cùng (hình 1). Khi áp dụng phương pháp chẩn đoán trong thực tế, vẫn có trường hợp chỉ số hư hỏng Z_{ij} tại vùng dầm không bị nứt có giá trị lớn hơn 0. Việc đề xuất một ngưỡng hư hỏng Z_0 nhất định nhằm loại bỏ đi vùng nhiễu, hạn chế sự sai lệch của phương pháp trong việc phân biệt vùng hư hỏng và vùng không hư hỏng.



Hình 1. Minh họa chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt. (A) Xác định giá trị tổ hợp FP (False positive) và tổ hợp TP (True positive); (B) Xác định giá trị tổ hợp TN (True negative) và tổ hợp FN (False negative).

2.3. Đánh giá độ chính xác của phương pháp chẩn đoán

Trong nghiên cứu này, mô hình đánh giá ma trận nhầm lẫn được sử dụng để đánh giá độ chính xác của kết quả chẩn đoán từ phương pháp năng lượng biến dạng [16]. Mô hình này có bản chất là một bảng phân phối tần số hai chiều trình bày kết quả phân loại của một bài toán. Xét dưới góc nhìn toán học, phương pháp chẩn đoán hư hỏng là một bài toán phân loại có hai giá trị là hư hỏng hoặc không hư hỏng. Để đánh giá phương pháp chẩn đoán, mô hình ma trận nhầm lẫn được áp dụng dưới dạng bài toán phân loại nhị phân (Binary classification). Khi đó, ma trận nhầm lẫn trình bày tần suất của 4 tổ hợp TP, TN, FP và FN (hình 2). True (đúng) nghĩa là kết quả chẩn đoán phù hợp với thực tế, false (sai) nghĩa là kết quả chẩn đoán sai so với thực tế. Positive nghĩa là đối tượng được phân loại có hư hỏng, negative nghĩa là đối tượng được phân loại không hư hỏng.

		Thực tế	
		Positive	Negative
Mô hình phân loại	Positive	TP	FP
	Negative	FN	TN

Hình 2. Minh họa về ma trận nhầm lẫn.

Ý nghĩa của 4 tổ hợp: TP là những vùng cấu kiện được phương pháp năng lượng biến dạng dự đoán chính xác là có hư hỏng; TN là những vùng cấu kiện được phương pháp năng lượng biến dạng dự đoán chính xác là không hư hỏng; FP là những vùng cấu kiện được phương pháp năng lượng biến dạng dự đoán là có hư hỏng, nhưng trong thực tế thì không hư hỏng; FN là những vùng cấu kiện được phương pháp năng lượng biến dạng dự đoán là không hư hỏng, nhưng trong thực tế thì có hư hỏng.

Các chỉ số được sử dụng để đánh giá tính chính xác của phương pháp chẩn đoán được tính toán từ ma trận nhầm lẫn như sau:

2.3.1. Accuracy (tính chính xác tổng thể): Chỉ số này đặc trưng cho tính chính xác tổng thể của phương pháp chẩn đoán, thể hiện tỷ lệ của tất cả trường hợp chẩn đoán đúng (không phân biệt có hư hỏng hay không) trên toàn bộ cấu kiện. Đây là tiêu chí phổ biến nhất khi đánh giá hiệu năng của các loại phương pháp chẩn đoán hay các mô hình phân loại, tuy nhiên giá trị thực dụng của chỉ số này không rõ ràng vì chỉ số Accuracy không có một mục tiêu cụ thể.

$$\text{Accuracy} = (\text{TP} + \text{TN}) / (\text{TP} + \text{TN} + \text{FP} + \text{FN}) \quad (9)$$

2.3.2. Precision (độ chính xác): Chỉ số này đặc trưng cho tỷ lệ những vùng hư hỏng thật được chẩn đoán là hư hỏng so với tất cả các vùng cấu kiện được phương pháp năng lượng biến dạng chẩn đoán là có hư hỏng (tức có bao nhiêu chẩn đoán “positive” là thật sự “true”).

$$\text{Precision} = \text{TP} / (\text{TP} + \text{FP}) \quad (10)$$

2.3.3. Recall (độ nhạy): Chỉ số này đặc trưng cho tỷ lệ chẩn đoán “positive” đúng do phương pháp năng lượng biến dạng đưa ra. Nói cách khác, chỉ số này phản ánh số vùng cấu kiện phương pháp chẩn đoán là bị hư hỏng đúng so với tất cả các vùng hư hỏng xảy ra trong thực tế.

$$\text{Recall} = \text{TP} / (\text{TP} + \text{FN}) \quad (11)$$

2.3.4. Specificity (độ chuyên biệt): Chỉ số này đặc trưng cho tỷ lệ chẩn đoán “negative” đúng do phương pháp năng lượng biến dạng đưa ra. Chỉ số này phản ánh số vùng không hư hỏng do phương pháp chẩn đoán đúng so với tất cả vùng không hư hỏng trong thực tế.

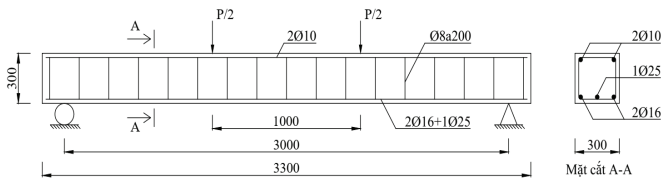
$$\text{Specificity} = \text{TN} / (\text{TN} + \text{FP}) \quad (12)$$

2.3.5. *Balanced accuracy (tính chính xác cân bằng)*: Khi số vùng cấu kiện hư hỏng và không hư hỏng bị mất cân đối, một tiêu chí khác phù hợp hơn là Balanced accuracy (BAC) hay độ chính xác sau cân bằng.

$$BAC = (\text{Recall} + \text{Specificity})/2 \quad (13)$$

3. Mô phỏng số dầm BTCT

Trong nghiên cứu này, một dầm BTCT được thí nghiệm bởi S. Sasml và cs (2015) [17] được mô phỏng. Đây là dầm BTCT một nhịp, có kích thước 300×300×3300 mm, khoảng cách hai gối tựa là 3000 mm. Tải trọng tác dụng lên dầm là hai lực tập trung, khoảng cách giữa mỗi điểm đặt lực với gối tựa là 1000 mm, thép lớp dưới 1Φ25 + 2Φ16, thép lớp trên 2Φ10, thép đai Φ8a200. Chi tiết về kích thước, điều kiện biên, vị trí gia tải, cốt thép trong dầm được thể hiện ở hình 3. Dầm được gia tải tăng dần cho đến khi bị phá hoại. Các thông số về vật liệu của dầm được liệt kê chi tiết ở bảng 1.

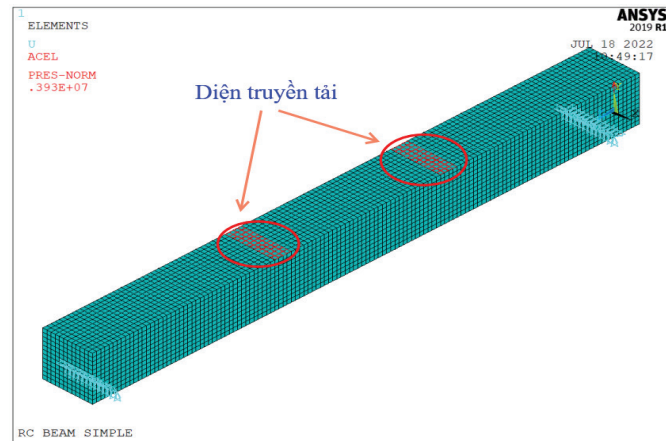


Hình 3. Sơ đồ dầm BTCT trong nghiên cứu.

Bảng 1. Đặc trưng vật liệu của dầm BTCT.

Đặc trưng	Bê tông	Cốt thép
Mô đun đàn hồi (N/m ²)	31,3×10 ⁹	200×10 ⁹
Khối lượng riêng (kg/m ³)	2400	7850
Hệ số Poisson	0,2	0,3
Cường độ chịu nén (MPa)	44,35×10 ⁶	-
Cường độ chịu kéo (MPa)	4,129×10 ⁶	-
Giới hạn chảy (MPa)	-	0,5×10 ⁹
Biến dạng cực hạn ϵ_{co}	0,0035	0,025

Nghiên cứu này sử dụng phần mềm ANSYS APDL [14] để mô phỏng dầm BTCT được khảo sát. Kết quả phân tích tĩnh học và động học được so sánh với kết quả thí nghiệm trong nghiên cứu của S. Sasml và S. Kalidoss (2015) [17] và tính toán theo lý thuyết để xác nhận sự phù hợp của việc mô phỏng số so với thực nghiệm. Hình 4 thể hiện mô hình dầm trong ANSYS APDL. Vật liệu bê tông được mô phỏng bằng phần tử khối 8 nút SOLID65. Loại phần tử trên có khả năng biểu diễn biến dạng dẻo, nứt khi chịu ứng suất kéo và nén vỡ khi chịu ứng suất nén. Vật liệu của cốt thép dọc và cốt thép đai được mô phỏng bằng phần tử BEAM188. Các phần tử bê tông và cốt thép được liên kết với nhau tại các nút nhằm đảm bảo giả thiết liên kết hoàn toàn giữa bê tông và cốt thép.



Hình 4. Mô hình dầm BTCT trong phần mềm ANSYS APDL.

Phân tích kết cấu BTCT trong ANSYS APDL là phân tích phi tuyến đàn dẻo. Mô hình vật liệu bê tông phần nén được khai báo dựa trên đề xuất của D.C Kent và cs (1971) [18]. Cường độ chịu nén của bê tông được tính theo tiêu chuẩn ACI 318-19 [19]. Mô hình ứng xử kéo của vật liệu bê tông sử dụng mô hình tuyến tính của ANSYS APDL [14], có kể đến ứng xử của phần tử bê tông sau khi bị nứt. Cường độ chịu kéo nhập vào mô hình là cường độ chịu kéo khi uốn, với giá trị được tính theo công thức từ tiêu chuẩn ACI 318-19 [19]. Mô hình William và Warnke [14] được sử dụng để xác định sự phá hoại của vật liệu bê tông, trong đó có xét đến cả hai kiểu phá hoại do nứt và nén vỡ.

$$f'_c = \left(\frac{E_c}{4700} \right)^2 \text{ (MPa)} \quad (14)$$

$$f_r = 0,62\sqrt{f'_c} \text{ (MPa)} \quad (15)$$

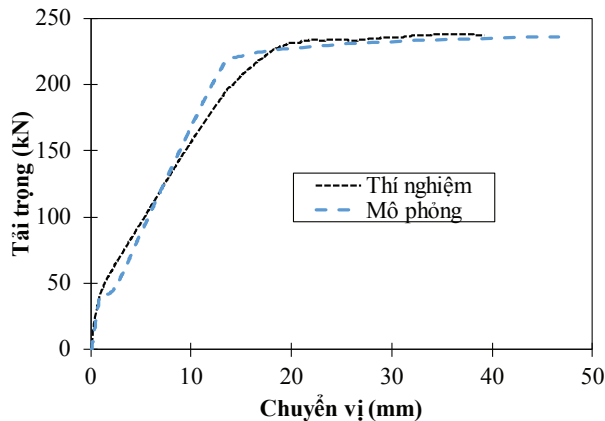
Vật liệu cốt thép được mô phỏng là vật liệu đàn dẻo tuyệt đối. Quan hệ giữa ứng suất kéo và biến dạng của thép được giả sử là song tuyến tính. Tải trọng tập trung được mô phỏng bằng 2 diện truyền tải phân bố đều có kích thước 300×100 mm, trọng tâm mỗi vùng gia tải cách gối tựa một khoảng 1000 mm. Dầm được chia lưới với kích thước mỗi phần tử là 25 mm.

4. Kết quả phân tích mô hình dầm BTCT bằng ANSYS APDL

4.1. Kết quả phân tích quan hệ giữa tải trọng và chuyển vị

Hình 5 thể hiện biểu đồ quan hệ tải trọng và chuyển vị đứng tại giữa dầm, thu được từ thí nghiệm của S. Sasml và cs (2015) [17] và kết quả mô phỏng ANSYS APDL. Mô hình dầm BTCT cũng có 3 giai đoạn làm việc là đàn hồi, đàn hồi dẻo và chảy dẻo. Kết quả này tương ứng với biểu đồ lực - chuyển vị thay đổi độ dốc 2 lần tại điểm dầm bắt đầu nứt và điểm cốt thép bắt đầu chảy dẻo. Tải trọng phá hoại của dầm thí nghiệm là 238 kN và của dầm mô phỏng là 236 kN, chênh lệch 0,84%. Có thể thấy, đường tải trọng - chuyển vị mô phỏng phù hợp với kết quả thực nghiệm. Vẫn có sự sai khác nhỏ giữa 2 biểu đồ, nguyên nhân là do

việc mô phỏng chưa biểu diễn được hoàn toàn đặc điểm của dầm BTCT thực tế. Cụ thể là 2 đặc điểm sau: một là, trong thí nghiệm uốn dầm BTCT, khi ứng suất của bê tông đạt giá trị f'_c , nếu tiếp tục tăng tải tác dụng và biến dạng tiếp tục tăng, bê tông sẽ có hiện tượng giảm ứng suất, còn phần tử bê tông trong mô hình PTHH dầm BTCT có ứng suất không đổi; thứ hai, liên kết giữa bê tông và cốt thép trong thực tế là không hoàn hảo như giả thiết mô phỏng.



Hình 5. Biểu đồ quan hệ tải trọng - chuyển vị của dầm BTCT.

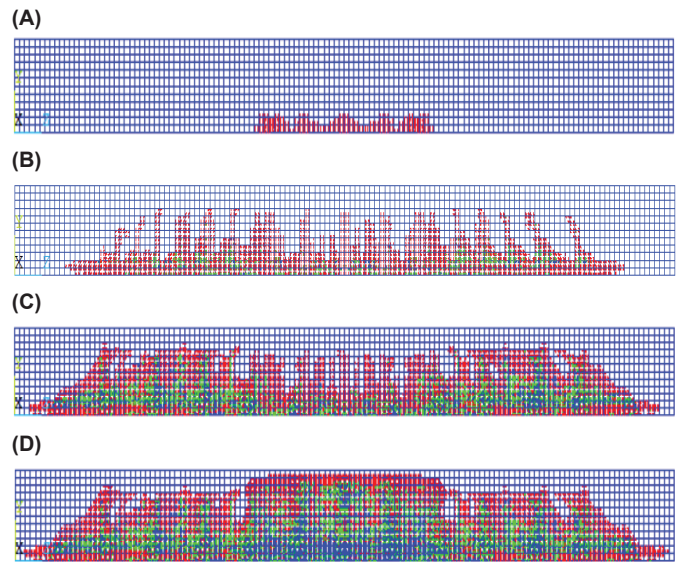
4.2. Kết quả phân tích vùng nứt của dầm BTCT khi gia tải

Hình 6 biểu diễn kết quả phân tích trạng thái hư hỏng của phần tử bê tông trong mô hình dầm BTCT tại một số cấp tải trọng. Tải trọng gây nứt của dầm BTCT mô phỏng là 41 kN. Tại cấp tải trọng trên, vùng hư hỏng xuất hiện giữa hai điểm đặt lực. Vùng nứt sau đó mở rộng về hai gối tựa khi tiếp tục tăng tải trọng tác dụng. Bảng 2 trình bày giá trị tải trọng gây nứt của dầm BTCT trong thực nghiệm, mô phỏng và tính toán theo lý thuyết. Tải gây nứt từ thực nghiệm của S. Sasmal và cs (2015) [17] được xác định bằng điểm trên biểu đồ quan hệ tải trọng - chuyển vị mà độ dốc bắt đầu thay đổi lần đầu tiên. Tải trọng gây nứt tính toán theo lý thuyết được xác định theo công thức dựa trên tài liệu của J.K. Wight và cs (2011) [20]:

$$M_{cr} = \frac{f_r I_g}{y_t} \quad (16)$$

$$P_{cr} = \frac{6M_{cr}}{L} \quad (17)$$

trong đó M_{cr} và P_{cr} lần lượt là mô men gây nứt và tải trọng gây nứt của dầm; f_r là cường độ chịu kéo của bê tông, xác định từ thí nghiệm uốn 3 điểm dầm bê tông đồng chất kích thước; I_g là mô men kháng uốn của tiết diện dầm, có kể đến việc quy đổi tiết diện thép chịu kéo thành tiết diện bê tông chịu kéo; y_t là khoảng cách từ trọng tâm tiết diện đã quy đổi đến thớ chịu kéo lớn nhất của tiết diện dầm; L là khoảng cách giữa hai gối tựa của dầm chịu uốn 4 điểm.



Hình 6. Kết quả vùng nứt của dầm BTCT trong mô phỏng. (A) Cấp tải 41 kN; (B) Cấp tải 128 kN; (C) Cấp tải 218 kN; (D) Cấp tải 236 kN.

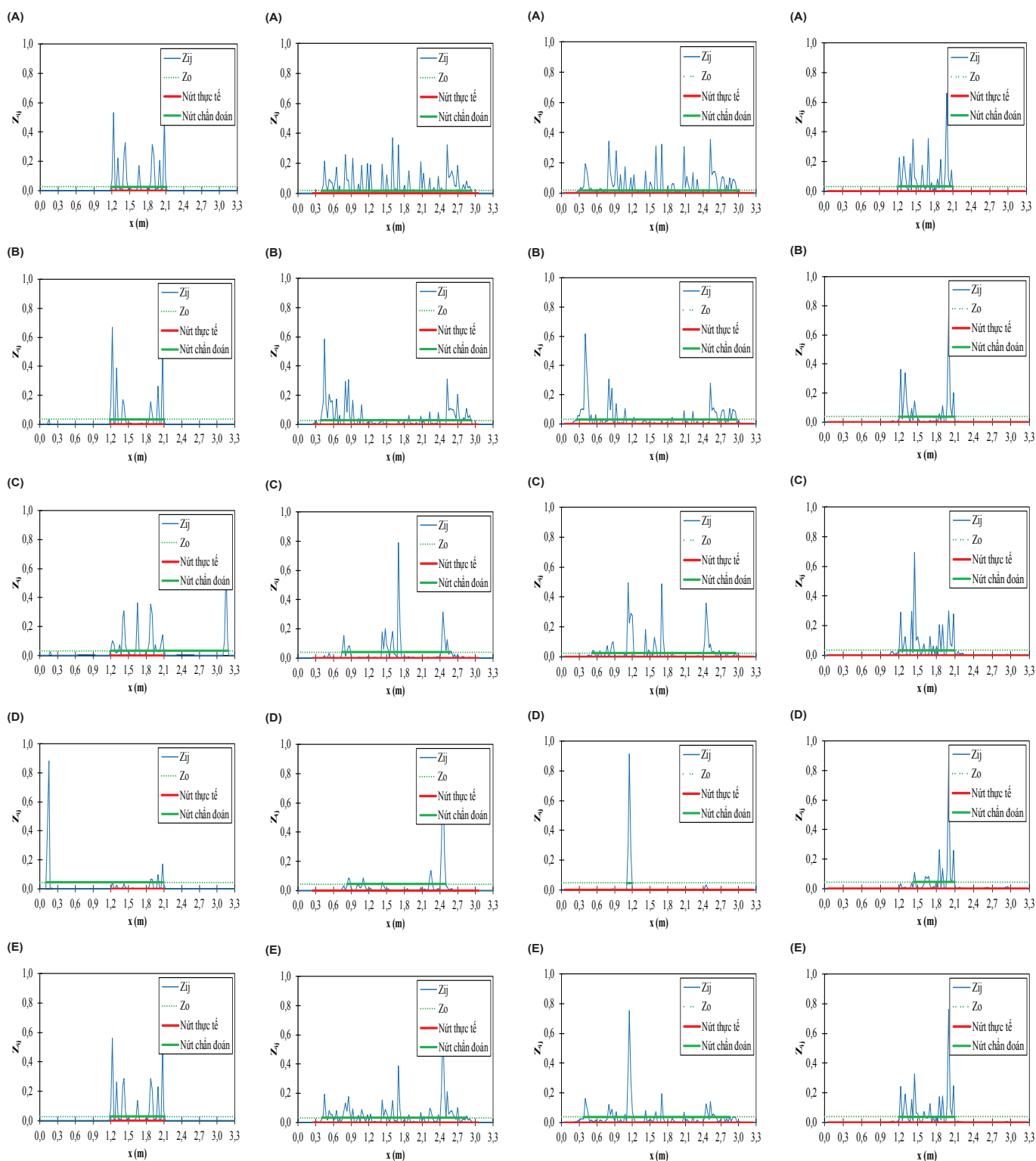
Bảng 2. So sánh tải trọng gây nứt giữa các phương pháp.

Phương pháp xác định	Tải trọng gây nứt kN	Độ chênh lệch so với [17] (%)
[17]	39,048	-
Nghiên cứu này	41	5
[20]	37,679	3,51

Kết quả bảng 2 cho thấy, tải trọng gây nứt của dầm BTCT trong mô phỏng và tính toán theo lý thuyết chênh lệch so với thực nghiệm là nhỏ hơn 5%. Từ đây có thể kết luận rằng, ứng xử nứt của mô hình dầm BTCT là phù hợp thí nghiệm và có thể được sử dụng để phục vụ cho công tác chẩn đoán hư hỏng.

5. Kết quả chẩn đoán chiều dài vùng nứt của dầm BTCT

Bốn dạng dao động uốn đầu tiên của dầm BTCT được chọn nhằm sử dụng cho công tác chẩn đoán hư hỏng. Hình 7-10 biểu diễn các biểu đồ chẩn đoán vị trí, chiều dài vùng nứt sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng. Cần lưu ý rằng, dữ liệu đầu vào của phương pháp năng lượng biến dạng chỉ cần tần số dao động và dạng dao động tương ứng với các trạng thái của dầm. Trong nghiên cứu này, dữ liệu dạng dao động được lấy tại mặt dưới của dầm. Việc chẩn đoán được thực hiện tại các cấp tải trọng 41, 128, 218 và 236 kN. Trong đó, cấp tải trọng bắt đầu xuất hiện vết nứt là 41 kN, cấp tải trọng cốt thép bắt đầu chảy dẻo là 218 kN, cấp tải trọng dầm bị phá hoại là 236 kN. Các biểu đồ chẩn đoán cho thấy vùng hư hỏng được chẩn đoán là phù hợp với trạng thái hư hỏng của dầm BTCT chịu uốn trong thực tế. Vùng hư hỏng được chẩn đoán là nứt tập trung ở giữa nhịp dầm. Khi tải trọng tiếp tục tăng, vùng nứt được chẩn đoán mở rộng về phía hai gối tựa. Ngoài ra, kết quả chẩn đoán từ biểu đồ cho thấy, dạng dao động thứ ba và thứ tư có kết quả chẩn đoán kém chính xác hơn so với dạng dao động thứ nhất, thứ hai và khi sử dụng tổ hợp các dạng dao động.



Hình 7. Biểu đồ chỉ số hư hỏng và kết quả chẩn đoán đối với cấp tải 41 kN. (A) Dạng dao động thứ nhất; (B) Dạng dao động thứ hai; (C) Dạng dao động thứ ba; (D) Dạng dao động thứ tư; (E) Tổng hợp bốn dạng dao động.

Hình 8. Biểu đồ chỉ số hư hỏng và kết quả chẩn đoán đối với cấp tải 128 kN. (A) Dạng dao động thứ nhất; (B) Dạng dao động thứ hai; (C) Dạng dao động thứ ba; (D) Dạng dao động thứ tư; (E) Tổng hợp bốn dạng dao động.

Hình 9. Biểu đồ chỉ số hư hỏng và kết quả chẩn đoán đối với cấp tải 218 kN. (A) Dạng dao động thứ nhất; (B) Dạng dao động thứ hai; (C) Dạng dao động thứ ba; (D) Dạng dao động thứ tư; (E) Tổng hợp bốn dạng dao động.

Hình 10. Biểu đồ chỉ số hư hỏng và kết quả chẩn đoán đối với cấp tải 236 kN. (A) Dạng dao động thứ nhất; (B) Dạng dao động thứ hai; (C) Dạng dao động thứ ba; (D) Dạng dao động thứ tư; (E) Tổng hợp bốn dạng dao động.

Bảng 3 tổng hợp kết quả độ chính xác chẩn đoán của phương pháp năng lượng biến dạng bằng mô hình ma trận nhầm lẫn tại một số cấp tải được khảo sát từ 41 đến 236 kN. Tại các cấp tải trọng từ 41 đến 168 kN, chỉ số chính xác tổng thể Accuracy luôn tốt và đạt trên 85%, trừ trường hợp sử dụng dạng dao động thứ ba và thứ tư. Khi tải trọng tác dụng tăng dần, vùng hư hỏng mở rộng làm cho chỉ số Accuracy giảm dần. Quan sát chỉ số Accuracy khi sử dụng tổ hợp dạng dao động, tại 41 kN chỉ số này có giá trị là 99,04% và khi tải trọng tác dụng tăng lên 168 kN thì chỉ số Accuracy còn 85,57%. Tại các cấp tải trọng khi cốt thép đã chảy dẻo và dầm sắp bị phá hoại là 218, 223 và 236 kN, chỉ số Accuracy của trường hợp tổ hợp dạng dao động đạt giá trị tương đối thấp, với các giá trị lần lượt là 77,99, 59,39 và 29,39%. Các kết quả vừa trình bày cho thấy, phương pháp năng lượng biến dạng có độ chính xác cao khi chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt cho cấu kiện dầm BTCT còn làm việc trong miền đàn hồi và miền đàn hồi dẻo. Phương pháp giảm hiệu quả khi áp dụng cho dầm BTCT làm việc trong giai đoạn cốt thép đã bắt đầu chảy dẻo. Tuy nhiên, mục đích của các phương pháp chẩn đoán hư hỏng kết cấu là phát hiện sớm hư hỏng ngay từ các giai đoạn làm việc ban đầu của kết cấu. Do đó, phương pháp năng lượng biến dạng vẫn thể hiện đúng chức năng của một phương pháp SHM khi sử dụng cho công tác chẩn đoán hư hỏng cho kết cấu công trình.

Nếu chỉ dựa trên giá trị chỉ số Accuracy để kết luận phương pháp năng lượng biến dạng là phù hợp để áp dụng trong việc chẩn đoán hư hỏng trong cấu kiện chịu tải trọng tác dụng là chưa đủ. Ví dụ đối với một cấu kiện dầm có vùng nứt nhỏ ở giữa nhịp và phương pháp đưa ra kết quả chẩn đoán là vùng nứt trên nằm tại vị trí khác. Vì kích thước vùng nứt trên nhỏ, chỉ số Accuracy vẫn có thể đạt giá trị lớn. Thông qua việc sử dụng kết hợp với chỉ số Precision và Specificity, mô hình ma trận nhầm lẫn có thể chứng minh được phương pháp năng lượng biến dạng là phù hợp để áp dụng trong chẩn đoán vị trí và kích thước vùng hư hỏng cho cấu kiện dưới tác dụng của tải trọng. Theo kết quả từ bảng 3, chỉ số Precision và Specificity luôn gần bằng 100%, ngoài trường hợp sử dụng dạng dao động thứ ba và thứ tư. Chỉ số Precision cao thể hiện có ít vị trí chẩn đoán là có nứt mà thực tế là không có nứt. Chỉ số Specificity cao thể hiện có ít vị trí thực tế là không nứt nhưng chẩn đoán là nứt. Với 2 chỉ số trên có giá trị lớn, phương pháp đề xuất thể hiện đặc điểm là vùng dầm được chẩn đoán có sự xuất hiện của vùng nứt luôn thật sự có tồn tại hư hỏng.

Bảng 3. Tổng hợp chỉ số đánh giá độ chính xác của phương pháp.

Tải trọng (kN)	Dạng dao động	Accuracy (%)	Precision (%)	Recall (%)	Specificity (%)	Balanced accuracy (%)
41 (tải trọng dầm bắt đầu nứt)	1	99,03	96,55	100,00	98,66	99,33
	2	99,41	97,87	100,00	99,19	99,59
	3	66,75	45,06	100,00	54,29	77,14
	4	66,69	45,01	99,78	54,28	77,03
	Tổng hợp	99,04	96,59	100,00	98,67	99,34
47	1	96,27	100,00	92,97	100,00	96,48
	2	98,66	99,29	98,18	99,20	98,69
	3	78,12	100,00	58,74	100,00	79,37
	4	89,42	100,00	80,05	100,00	90,02
	Tổng hợp	98,73	99,67	97,93	99,63	98,78
56	1	96,96	100,00	95,39	100,00	97,70
	2	97,83	100,00	96,71	100,00	98,36
	3	85,57	100,00	78,11	100,00	89,05
	4	85,93	100,00	78,64	100,00	89,32
	Tổng hợp	97,33	100,00	95,94	100,00	97,97
97	1	95,97	100,00	94,93	100,00	97,47
	2	96,66	100,00	95,80	100,00	97,90
	3	87,13	100,00	83,82	100,00	91,91
	4	71,79	100,00	64,54	100,00	82,27
	Tổng hợp	95,69	100,00	94,58	100,00	97,29
128	1	91,90	100,00	90,46	100,00	95,23
	2	92,30	100,00	90,92	100,00	95,46
	3	71,26	100,00	66,13	100,00	83,06
	4	65,73	100,00	59,61	100,00	79,80
	Tổng hợp	89,54	100,00	87,67	100,00	93,84
168	1	92,64	100,00	91,77	100,00	95,88
	2	92,68	100,00	91,81	100,00	95,90
	3	84,46	100,00	82,61	100,00	91,31
	4	13,40	100,00	3,12	100,00	51,56
	Tổng hợp	85,57	100,00	83,85	100,00	91,93
218 (tải trọng cốt thép bắt đầu chảy dẻo)	1	85,06	100,00	84,60	100,00	92,30
	2	85,10	100,00	84,63	100,00	92,32
	3	76,88	100,00	76,16	100,00	88,08
	4	5,82	100,00	2,88	100,00	51,44
	Tổng hợp	77,99	100,00	77,30	100,00	88,65
223	1	30,48	100,00	28,31	100,00	64,16
	2	49,61	100,00	48,04	100,00	74,02
	3	76,01	100,00	75,26	100,00	87,63
	4	31,44	100,00	29,30	100,00	64,65
	Tổng hợp	59,39	100,00	58,12	100,00	79,06
236 (tải trọng dầm BTCT bị phá hoại)	1	29,27	100,00	27,62	100,00	63,81
	2	29,38	100,00	27,74	100,00	63,87
	3	29,65	100,00	28,01	100,00	64,01
	4	22,36	100,00	20,56	100,00	60,28
	Tổng hợp	29,39	100,00	27,74	100,00	63,87

6. Kết luận

Trong nghiên cứu này, một phương pháp chẩn đoán vị trí và chiều dài vùng nứt cho dầm BTCT dưới tác dụng của tải trọng sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng kết hợp với mô hình ma trận nhám lần được đề xuất. Những đóng góp chính nghiên cứu này mang lại là: (i) Đề xuất việc áp dụng phương pháp năng lượng biến dạng cho kết cấu dầm BTCT có hư hỏng hình thành do tác dụng của tải trọng; (ii) Đề xuất việc sử dụng mô hình ma trận nhám lần làm phương pháp đánh giá độ chính xác và chứng minh sự phù hợp của việc áp dụng phương pháp năng lượng biến dạng khi chẩn đoán hư hỏng cho kết cấu dầm BTCT chịu tải trọng tác dụng. Từ các kết quả nghiên cứu, các kết luận sau được rút ra:

Mô hình PTHH cho dầm BTCT có ứng xử phù hợp với dầm BTCT trong thực nghiệm. Đây là cơ sở để sử dụng kết quả mô phỏng số trong việc chẩn đoán hư hỏng cho cấu kiện thực tế có cùng kích thước, vật liệu và trạng thái. Việc sử dụng mô hình PTHH thay cho thực nghiệm có các ưu điểm là tiết kiệm chi phí, thời gian, thuận tiện trong khảo sát nhiều cấp tải trọng và dạng dao động.

Phương pháp năng lượng biến dạng cho kết quả chẩn đoán chính xác vị trí và chiều dài vùng nứt của dầm BTCT tại các cấp tải trọng khác nhau. Độ chính xác đạt được là trên 85% khi dầm làm việc trong giai đoạn đàn hồi. Khi dầm BTCT làm việc trong giai đoạn cốt thép đã bị chảy dẻo và xuất hiện vùng nứt rộng, độ chính xác của phương pháp có giảm. Tuy nhiên, phương pháp vẫn đảm bảo được tính hiệu quả khi thực hiện chức năng thường xuyên theo dõi trạng thái của dầm trong điều kiện làm việc bình thường. Đặc biệt, phương pháp có ý nghĩa trong việc theo dõi và phát hiện hư hỏng từ lúc mới hình thành, chưa gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến “sức khỏe” của kết cấu. Phương pháp đề xuất còn có ưu điểm là có độ tin cậy cao, thể hiện thông qua việc vùng nứt được chẩn đoán luôn tồn tại trong vùng hư hỏng thực tế với hai chỉ số Precision và Specificity luôn gần bằng 100%. Việc áp dụng mô hình đánh giá ma trận nhám lần đã thể hiện được tính hiệu quả khi vừa định lượng được độ chính xác, vừa định tính được sự hiệu quả của phương pháp chẩn đoán khi áp dụng đối với các kết cấu có hư hỏng xuất hiện dưới tác dụng của tải trọng. Các đặc điểm nêu trên cho thấy phương pháp đề xuất có tiềm năng lớn trong công tác chẩn đoán hư hỏng cho dầm BTCT trong thực tiễn.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh đã hỗ trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] P. Cawley, R.D. Adams (1979), “The location of defects in structures from measurements of natural frequencies”, *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, **14**(2), pp.4-57, DOI: 10.1243/03093247V142049.
- [2] H. Sato (1983), “Free vibration of beams with abrupt changes of cross section”, *Journal of Sound and Vibration*, **89**(1), pp.59-64, DOI: 10.1016/0022-460X(83)90910-0.

- [3] M.M.F. Yuen (1985), “A numerical study of the eigenparameters of a damaged cantilever”, *Journal of Sound and Vibration*, **103**(3), pp.301-310, DOI: 10.1016/0022-460X(85)90423-7.
- [4] J. Wang, P. Qiao (2008), “On irregularity-based damage detection method for cracked beams”, *International Journal of Solids and Structures*, **45**(2), pp.688704, DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2007.08.017.
- [5] M. Pastor, M. Binda, T. Hancarik (2012), “Modal assurance criterion”, *Procedia Engineering*, **48**, pp.543-548, DOI: 10.1016/j.proeng.2012.09.551.
- [6] D. Capecchi, J. Ciambella, A. Pau, et al. (2016), “Damage identification in a parabolic arch by means of natural frequencies, modal shapes and curvatures”, *Meccanica*, **51**(11), pp.2847-2859, DOI: 10.1007/s11012-0160510-3.
- [7] J.T. Kim, Y.S. Ryu, H.M. Cho, et al. (2003), “Damage identification in beam-type structures: Frequency-based method vs mode-shape-based method”, *Engineering Structures*, **25**(1), pp.57-67, DOI: 10.1016/S0141-0296(02)00118-9.
- [8] M.H. Hu, S.T. Tu, F.Z. Xuan, et al. (2012), “Strain energy numerical technique for structural damage detection”, *Applied Mathematics and Computation*, **219**(5), pp.2424-2431, DOI: 10.1016/j.amc.2012.08.078.
- [9] S.M. Seyedpoor (2012), “A two stage method for structural damage detection using a modal strain energy based index and particle swarm optimization”, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, **47**(1), pp.1-8, DOI: 10.1016/j.ijnonlinmec.2011.07.011.
- [10] T.V. Duy, V.H. Huu, H.D. Trung, et al. (2016), “A two-step approach for damage detection in laminated composite structures using modal strain energy method and an improved differential evolution algorithm”, *Composite Structures*, **147**, pp.42-53, DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.03.027.
- [11] D.D. Cong, T.V. Duy, V.H. Huu, et al. (2019), “Damage assessment in plate-like structures using a two-stage method based on modal strain energy change and Jaya algorithm”, *Inverse Problems in Science and Engineering*, **27**(2), pp.166-189.
- [12] S. Khatir, M.A. Wahab, D. Bouchicha, et al. (2019), “Structural health monitoring using modal strain energy damage indicator coupled with teaching-learning-based optimization algorithm and isogeometric analysis”, *Journal of Sound and Vibration*, **448**, pp.230-246, DOI: 10.1016/j.jsv.2019.02.017.
- [13] L.T. Cao, B.V. Sy, H.D. Duy (2020), “Diagnosing damage in plate structures using strain energy method combined with genetic algorithm”, *Journal of Construction Science and Technology, Hanoi University of Civil Engineering*, **14**(4V), pp.16-28, DOI: 10.31814/stce.nuce2020-14(4V)-02 (in Vietnamese).
- [14] Ansys (2019), *Ansys Documentation for Release 19.0*.
- [15] T.C. Le, D.D. Ho, C.T. Nguyen, et al. (2022), “Structural damage localization in plates using global and local modal strain energy method”, *Advances in Civil Engineering*, **2022**, DOI: 10.1155/2022/4456439, DOI: 10.1155/2022/4456439.
- [16] G. James, D. Witten, T. Hastie, et al. (2021), “An introduction to statistical learning”, *Springer Texts in Statistics*, Springer, 440pp.
- [17] S. Sasmal, S. Kalidoss (2015), “Nonlinear FE simulations of structural behavior parameters of reinforced concrete beam with epoxy-bonded FRP”, *Journal of The Mechanical Behavior of Materials*, **24**(1-2), pp.35-46, DOI: 10.1515/jmbm-2015-0004.
- [18] D.C. Kent, R. Park (1971), “Flexural members with confined concrete”, *Journal of The Structural Division*, **97**(7), DOI: 10.1061/JSDEAG.0002957.
- [19] American Concrete Institute (2018), *Building Code Requirements for Structural Concrete (ACI 318-19)*.
- [20] J.K. Wight, J.G. MacGregor (2011), *Reinforced Concrete - Mechanics and Design*, 6th Edition, Prentice Hall Publisher, 1177pp.

Nghiên cứu chế tạo bộ quét chùm tia cho thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm

Phan Thị Cảnh, Nguyễn Tuấn Anh*, Thái Quang Tùng, Hà Hoài Nam

Trung tâm Công nghệ Laser, Viện Ứng dụng Công nghệ, C6, phường Thanh Xuân Bắc, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 24/3/2023; ngày gửi phản biện 27/3/2023; ngày nhận phản biện 18/4/2023; ngày chấp nhận đăng 21/4/2023

Tóm tắt:

Bài báo trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo bộ quét chùm tia laser được sử dụng trong thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm dựa trên công nghệ fractional để phân đoạn chùm tia laser điều trị. Quá trình quét chùm tia được thực hiện thông qua điều khiển góc quay của 2 galvo mô tơ theo các trục X và Y. Chế độ quét với các vùng điều trị có biên dạng khác nhau (vùng điều trị hình vuông - chữ nhật, hình tròn - elip, hình tam giác cân, hình thang cân và hình thoi) đã được thiết lập, khảo sát, đánh giá để từ đó xác lập bộ thông số điều khiển tối ưu cho các vùng điều trị. Việc chế tạo thành công bộ quét chùm tia laser cho phép chủ động phát triển các phần mềm điều khiển đặc thù với việc thay đổi các thông số theo yêu cầu điều trị khác nhau, qua đó giúp cho quá trình điều trị được linh hoạt và hiệu quả hơn.

Từ khóa: fractional, galvo mô tơ, laser điều trị thẩm mỹ.

Chỉ số phân loại: 2.2

Research and development of a laser beam scanner for a fractional therapy laser

Thi Canh Phan, Tuan Anh Nguyen*,
Quang Tung Thai, Hoai Nam Ha

Laser Technology Center, National Center for Technological Progress,
C6, Thanh Xuan Bac Ward, Thanh Xuan District, Ha Noi, Vietnam

Received 24 March 2023; revised 18 April 2022; accepted 21 April 2023

Abstract:

This paper presents the results of research and fabrication of a laser beam scanner used in a fractional therapy laser system based on fractional technology to segment the laser beam for treatment. The beam scanning process is performed by controlling the rotation angle of two galvo motors along the X and Y axes. Scanning modes with different treatment areas including square-rectangle, circle-ellipse, isosceles triangle, isosceles trapezoid, and rhombus, have been developed, surveyed, and evaluated to establish a set of optimal control parameters for the treatment areas. The successful manufacture of the laser beam scanner allows to actively develop specific control software with changing parameters according to different treatment requirements, thereby making the treatment process more flexible and more effective.

Keywords: fractional, galvo motor, therapy laser.

Classification number: 2.2

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, laser đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ như hóa học, vật lý, thông tin liên lạc, quân sự, công nghiệp, y tế, môi trường... [1-4]. Trong lĩnh vực y tế, laser chủ yếu được sử dụng trong phẫu thuật cầm máu, phẫu thuật nội soi, chẩn đoán, trị liệu, thẩm mỹ (điều trị mụn trứng cá, triệt lông, xóa hình xăm, điều trị bớt sắc tố...), nha khoa, nhãn khoa [5-8].

Trong điều trị thẩm mỹ, ưu điểm nổi bật của việc sử dụng laser là khả năng tập trung năng lượng trên một khu vực có giới hạn, nhờ đó, chỉ tác động lên các tổ chức tế bào được chỉ định. Hơn nữa, thông qua việc điều khiển thông số quang của chùm tia laser, các thiết bị laser cho phép kiểm soát chính xác sự phân bố năng lượng chùm tia theo không gian và thời gian, nhờ đó, kích hoạt có hiệu quả các quá trình nhiệt, cơ học hoặc quang hóa trong các mô, tế bào [9].

Hiện nay, có 2 phương pháp sử dụng laser trong điều trị thẩm mỹ gồm phương pháp xâm lấn (ablative) và không xâm lấn (non-ablative) [10, 11]. Với phương pháp không xâm lấn, yêu cầu đặt ra là phải đảm bảo không phá hủy cấu trúc cơ học của mô mặc dù bề mặt da bị tác động nhiệt [12].

Phương pháp xâm lấn liên quan đến việc loại bỏ các mô sống tiếp xúc trực tiếp với bức xạ laser. Cơ chế và phác đồ điều trị được xác định bởi tính chất của mô, đặc tính của bức xạ laser (bước sóng, chế độ hoạt động: phát xạ liên tục hoặc xung, công suất laser, năng lượng xung...) và hệ số hấp thụ bức xạ của tế bào. Laser thường được sử dụng là laser CO₂ (bước sóng 10600 nm) và laser Erbium (bước sóng 2940 nm), trong đó laser CO₂ cho kết quả điều trị xâm lấn tốt hơn, trong khi điều trị bằng laser Erbium cho thời gian phục hồi nhanh hơn [13-15]. Bên cạnh đó, để nâng cao hiệu quả và giảm

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

thiểu thời gian điều trị, người ta sử dụng công nghệ quang nhiệt phân đoạn chùm tia FP (Fractional photothermolysis) trong các thiết bị laser điều trị thẩm mỹ [16, 17]. Công nghệ FP đã được Cục quản lý Thực phẩm và Dược phẩm Mỹ (FDA) đánh giá là phương pháp an toàn, hiệu quả trong điều trị bằng chùm tia laser có điều khiển. Bản chất của công nghệ FP là chia vùng điều trị thành ma trận các điểm điều trị nhiệt MTZs (Microtreatment zones of thermolysis) [18]. Có nghĩa là, thay vì chiếu chùm tia laser lên toàn bộ vùng điều trị, chùm tia sẽ chỉ được chiếu vào tổ chức tế bào tại các điểm xác định. Tập hợp các điểm điều trị này sẽ hình thành một ma trận các điểm điều trị trong vùng điều trị, có nghĩa là, chùm laser quét trong vùng điều trị theo ma trận các điểm điều trị. Những thiết bị laser điều trị theo công nghệ FP được gọi là laser điều trị vi điểm.

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về quá trình điều khiển quét chùm tia laser theo ma trận các điểm điều trị còn hạn chế. Các bộ quét chùm tia chủ yếu là nhập khẩu, dẫn đến hạn chế trong các ứng dụng, khó khăn trong việc làm chủ công nghệ chế tạo, cũng như công việc bảo hành, bảo dưỡng thiết bị laser điều trị vi điểm. Do vậy, việc thiết kế, chế tạo bộ quét chùm tia theo các vùng điều trị có biên dạng khác nhau là cần thiết.

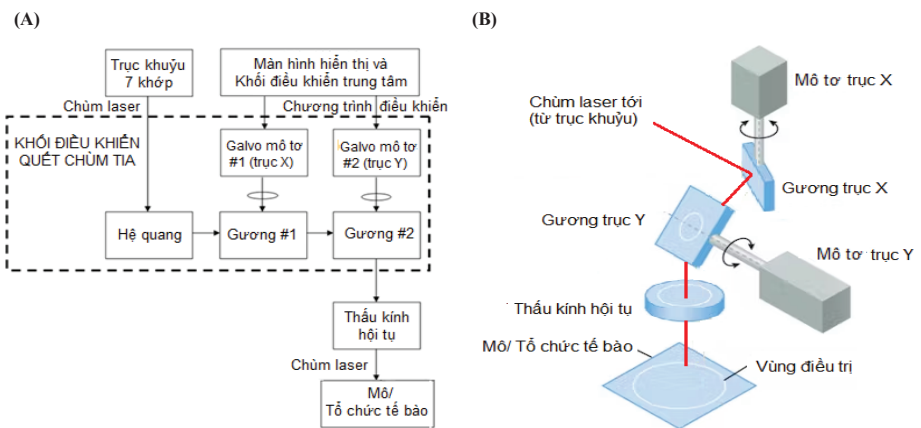
Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo bộ quét chùm tia laser sử dụng 2 galvo mô tơ, được điều khiển quét theo trục X và Y. Các vùng điều trị có biên dạng khác nhau gồm: biên dạng hình vuông - chữ nhật, hình tròn - e líp, hình tam giác cân, hình thang cân, hình thoi. Các thông số quét cơ bản điều chỉnh được gồm: tín hiệu điều khiển quét chùm tia, thời gian dịch chuyển và khoảng cách giữa 2 điểm điều trị liên kế, diện tích vùng điều trị.

2. Chế tạo thiết bị

2.1. Xây dựng cấu hình điều khiển quét chùm tia

Điểm khác biệt cơ bản và quan trọng nhất giữa thiết bị laser điều trị vi điểm với các hệ laser khác là tạo được ma trận các điểm điều trị. Khi đó, chùm tia laser không chiếu lên toàn bộ khu vực điều trị mà chỉ được chiếu vào các điểm chỉ định được sắp xếp theo ma trận các điểm trên bề mặt vùng điều trị.

Thông thường, trong các thiết bị laser điều trị vi điểm, chùm tia laser được quét bằng 2 galvo mô tơ chuyển động theo hai trục X và Y (hình 1). Mỗi trục của mô tơ được gắn 1 gương phản xạ toàn phần. Nhờ đó, gương sẽ quay một góc tương ứng mỗi khi mô tơ dịch chuyển. Quá trình quét được mô tả tóm tắt như sau: chùm laser đi ra từ trục khuỷu 7 khớp, tới gương phản xạ #1 (gắn vào mô tơ trục X). Chùm phản xạ từ gương #1 được truyền tới gương #2 (gắn vào mô tơ trục Y). Tiếp



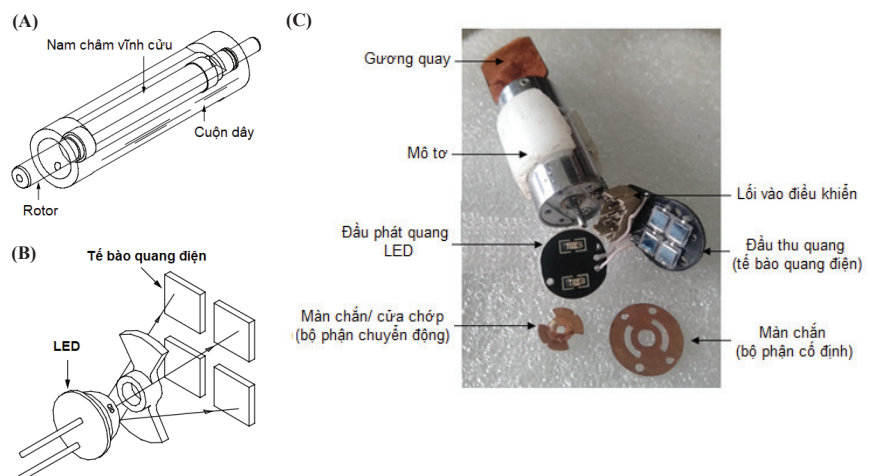
Hình 1. Cấu hình điều khiển quét chùm tia. (A) Sơ đồ khối chức năng; **(B)** Hình ảnh mô tả quá trình điều khiển quét chùm tia.

đến, chùm phản xạ từ gương #2 được hội tụ bởi thấu kính và hướng tới tổ chức điều trị. Như vậy, chùm tia laser sẽ được điều khiển trên bề mặt tổ chức tế bào theo hai trục X và Y thông qua các chuyển dịch góc của 2 galvo mô tơ.

2.2. Lựa chọn mô tơ điều khiển quét chùm tia

Cơ cấu chấp hành của galvo mô tơ gồm rotor, stator và cuộn dây có dòng điện chạy qua để tương tác với từ trường của nam châm vĩnh cửu, tạo ra lực làm quay rotor. Hiện nay, có 2 loại galvo mô tơ là loại có nam châm chuyển động và loại cuộn dây chuyển động. Ngoài ra, để xác định vị trí của rotor, người ta sử dụng 2 phương pháp cơ bản gồm: (1) Xác định vị trí dựa trên sự thay đổi điện dung giữa điện cực cố định và điện cực chuyển động; (2) Xác định vị trí dựa trên sự điều biến ánh sáng bằng cửa chớp gắn vào rotor [19].

Để thiết kế bộ quét chùm tia nhỏ gọn, chắc chắn, tốc độ dịch chuyển cao và chính xác, giá thành hạ, mô tơ được lựa chọn sử dụng là galvo mô tơ JS1105 của Hãng SINO, Trung Quốc. Đây là loại galvo mô tơ có nam châm chuyển động và việc xác định vị trí của rotor dựa trên điều biến ánh sáng bằng cửa chớp (hình 2).



Hình 2. Cấu trúc của galvo mô tơ quét chùm tia. (A) Mô tả galvo mô tơ nam châm chuyển động; **(B)** Mô tả galvo mô tơ xác định vị trí rotor dựa trên điều biến ánh sáng bằng cửa chớp; **(C)** Galvo mô tơ JS1105 của Hãng SINO [20].

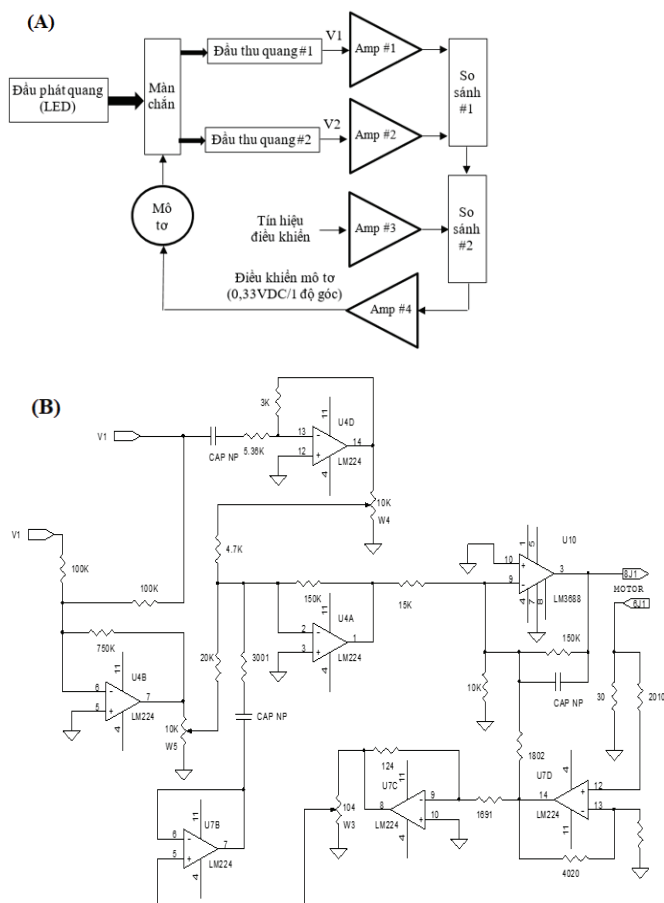
Thông số kỹ thuật của galvo mô tơ JS1105 được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật cơ bản của mô tơ JS1105.

Thông số kỹ thuật	Giá trị
Nhiệt độ làm việc	0-45°C
Độ tuyến tính	99,9%
Thời gian thiết lập	≤0,35 ms
Độ trôi sau 8 giờ	<0,5 mRad
Dòng RMS	2,0 A
Dòng đỉnh tối đa	10 A
Góc quét tối đa	±15°
Độ phân giải	12 μrad
Độ lặp lại	8 μrad
Khẩu độ đầu vào	5,0-7,0 mm
Thông số điều khiển mô tơ	
Tín hiệu điều khiển (tương tự)	±5 V
Điện trở tải vào tín hiệu điều khiển	200 KΩ±1%
Tỷ lệ giữa góc quay và tín hiệu điều khiển	0,33 V/°

2.3. Thiết kế, chế tạo bộ điều khiển mô tơ quét chùm tia

Quá trình điều khiển mô tơ được mô tả ở hình 3:

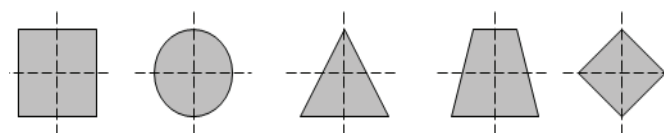


Hình 3. Điều khiển galvo mô tơ. (A) Sơ đồ khối bộ điều khiển galvo mô tơ; (B) Sơ đồ nguyên lý bộ điều khiển galvo mô tơ.

Ánh sáng từ đầu phát quang (LED) được điều biến bởi màn chắn gắn với trục mô tơ (màn chắn chuyển động kết hợp với màn chắn cố định tạo thành các khe sáng - hình 2). Cường độ ánh sáng sau điều biến được nhận biết bởi các đầu thu quang #1 và #2. Tùy theo chiều quay, góc quay của mô tơ, cường độ ánh sáng sẽ thay đổi một cách đồng bộ. Sau khi được chuyển đổi thành các điện áp V_1 , V_2 , các tín hiệu này được khuếch đại bởi Amp #1 và Amp #2, sau đó được đưa tới bộ so sánh #1. Điện áp lỗi ra của bộ so sánh #1 tương ứng với chênh lệch cường độ ánh sáng chiếu vào các đầu thu quang. Điện áp này được phản hồi điều khiển mô tơ, nhờ đó, sự dịch chuyển góc quay của mô tơ luôn được giữ ổn định.

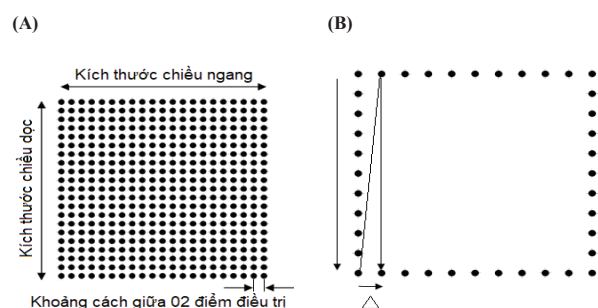
2.4. Đo tín hiệu điều khiển quét các vùng có biên dạng khác nhau

Giống như các thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm, biên dạng các vùng quét trong thiết bị chế tạo được xây dựng cho các hình gồm: vuông - chữ nhật, tròn - elip, tam giác cân, thang cân và thoi (hình 4).



Hình 4. Biên dạng các vùng quét của thiết bị laser điều trị vi điểm.

Để điều khiển góc quay của 2 galvo mô tơ quét đồng bộ trên mặt phẳng (X, Y) theo ma trận các điểm, quy trình điều khiển quét được thiết lập gồm các bước sau: (1) Chọn hình quét (vùng điều trị); (2) Đánh dấu biên dạng hình quét; (3) Điều chỉnh (tăng/giảm) thông số về: kích thước vùng quét theo hai trục X, Y và khoảng cách Δ giữa 2 điểm quét liên kế (hình 5).



Hình 5. Hình ảnh mô tả quét chùm tia theo ma trận các điểm. (A) Hình ảnh các điểm quét; (B) Vị trí các điểm quét đường bao.

Tín hiệu điều khiển quét từ vi xử lý được chuyển đổi thành tín hiệu tương tự nhờ bộ chuyển đổi DAC, sau đó được đưa tới các mạch khuếch đại và hiệu chỉnh tạo thành điện áp điều khiển. Khi kết hợp đồng bộ giữa điều khiển góc quay của 2 mô tơ này với quá trình phát chùm tia laser, tại mỗi điểm quét, chùm laser sẽ được hội tụ vào điểm điều trị nằm trong biên dạng của vùng điều trị đã chọn.

Quá trình quét được thực hiện quét tuần tự từ trên xuống dưới (theo trục Y), từ trái qua phải (theo trục X). Các tham số quét bao gồm: kích thước chiều ngang lớn nhất x, kích thước chiều dọc lớn nhất y và khoảng cách Δ giữa hai điểm quét.

Để điều khiển các mô tơ chuyển động phù hợp với kích thước của các đầu điều trị thẩm mỹ vi điểm hiện nay (thường có cấu trúc hình trụ với đường kính tiết diện ngang $\sim 2,5$ cm), khoảng di chuyển trên 2 trục X, Y lớn nhất (chiều ngang x và chiều dọc y) phải không vượt quá 2,5 cm.

Các thông số điều khiển đã được thiết lập với chiều ngang lớn nhất x và chiều dọc lớn nhất y (2 cm). Kích thước này hoàn toàn phù hợp với thông số kỹ thuật của mô tơ JS1105 (bảng 1). Thật vậy, qua kiểm nghiệm thực tế chúng tôi thấy, để dịch chuyển trên 2 trục X, Y một khoảng 2 cm, tín hiệu điều khiển mô tơ JS1105 phải nằm trong khoảng ± 2 V. Khi đó, góc quay tương ứng là:

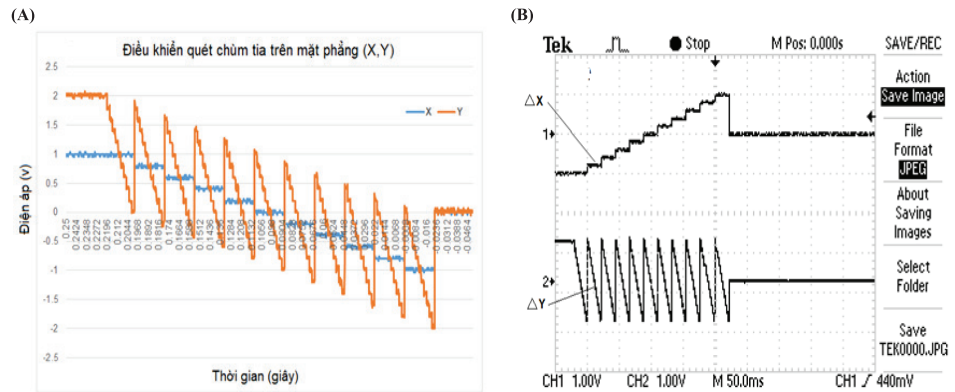
$$\frac{\pm 2 \text{ V}}{0,33 \text{ V/}^\circ} = \pm 6^\circ$$

Góc quay này nhỏ hơn góc quét tối đa $\pm 15^\circ$. Hay nói cách khác, mô tơ sẽ quay một cách tuyến tính với tín hiệu điều khiển nằm trong khoảng ± 2 V. Khi đó, khoảng cách di chuyển tối đa trên hai trục X, Y là ± 1 cm.

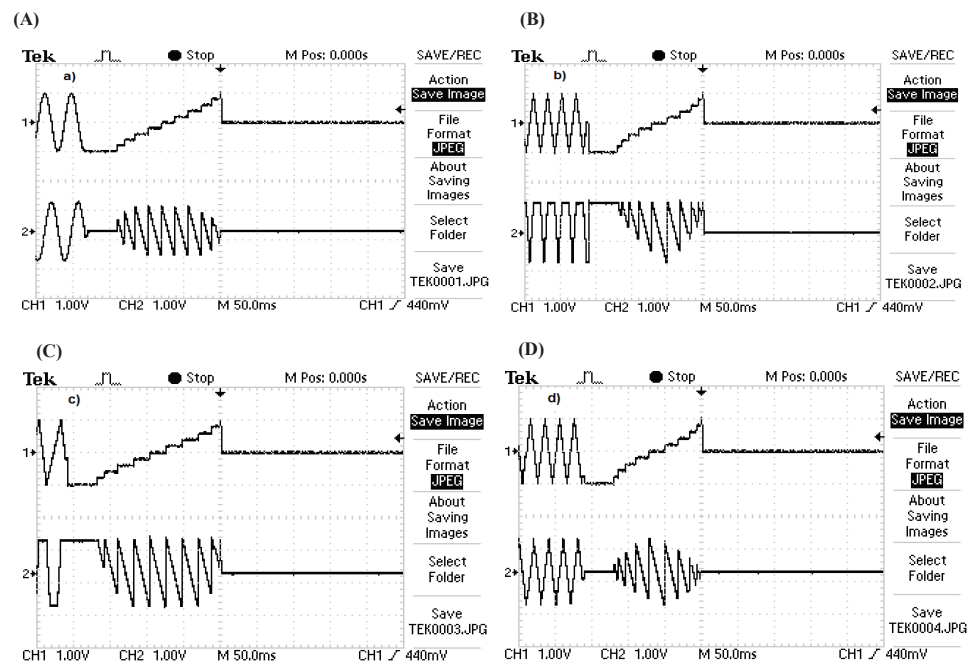
Sau khi xác định được độ lớn dịch chuyển tối đa trên 2 trục X, Y, các thông số điều khiển quét được thiết lập cho các vùng quét có biên dạng khác nhau.

Kết quả đo tín hiệu điều khiển quét hình vuông - chữ nhật được mô tả ở hình 6.

Hình 6A hiển thị tín hiệu điều khiển mô tơ theo hai trục X và Y. Điện áp điều khiển mô tơ thay đổi trong phạm vi ± 2 V. Tại mỗi giá trị điện áp điều khiển mô tơ trục X (đoạn nằm ngang), giá trị điện áp điều khiển mô tơ trục Y sẽ thay đổi theo 10 bậc (10 giá trị trên mỗi đoạn chéo). Như vậy, mỗi lần mô tơ trục X được điều khiển dịch chuyển một góc, mô tơ trục Y sẽ được điều khiển dịch chuyển 10 góc, hình thành nên 10 điểm quét. Quá trình này được lặp lại cho đến khi đầu laser quét hết



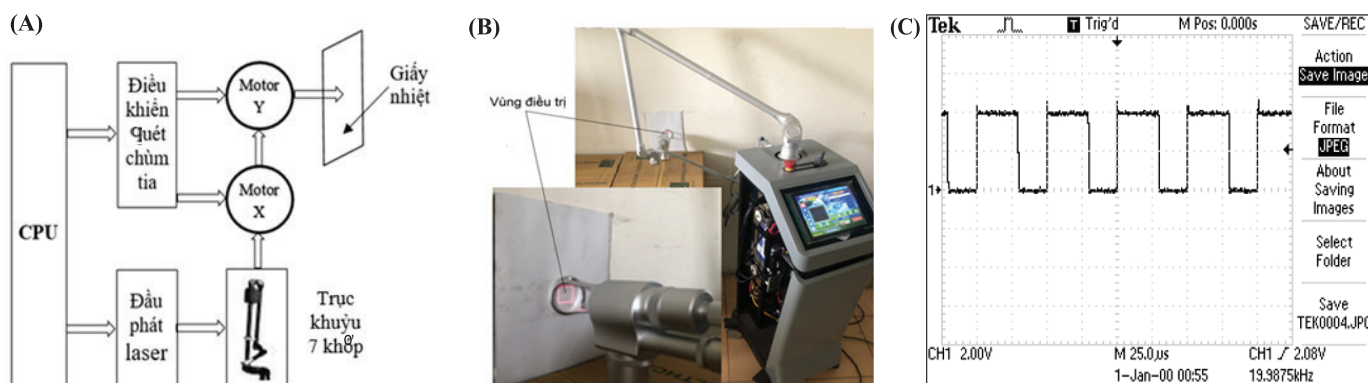
Hình 6. Tín hiệu điều khiển quét hình vuông - chữ nhật. (A) Điện áp từ vi xử lý điều khiển quay mô tơ theo hai trục X và Y; **(B)** Tín hiệu điều khiển quét theo hai trục được đo bằng oscilloscope.



Hình 7. Tín hiệu điều khiển quét các vùng. (A) Hình tròn - elip; **(B)** Hình tam giác cân; **(C)** Hình thang cân; **(D)** Hình thoi.

vùng điều trị. Tín hiệu điều khiển quét được xác định bằng oscilloscope (hình 6B): đường trên là tín hiệu điều khiển quét theo trục X, đường dưới là tín hiệu điều khiển quét theo trục Y. Thời gian dịch chuyển mỗi bước trên trục X (1 đoạn ngang trong hình 6A) là 0,02 giây. Trong khoảng thời gian này, trên trục Y sẽ dịch chuyển được 10 bước, mỗi bước 0,002 giây. Hay nói cách khác, bước dịch chuyển giữa hai điểm quét là 2 ms. Sau quá trình điều khiển quét theo hai trục X và Y như trên, một ma trận các điểm quét trong biên dạng của vùng điều trị sẽ được hình thành.

Tương tự, hình 7 mô tả kết quả đo bằng oscilloscope tín hiệu điều khiển quét các vùng có biên dạng khác nhau gồm: vùng quét hình tròn - elip, hình tam giác cân, hình thang cân và hình thoi.



Hình 8. Sơ đồ kiểm tra vùng quét bằng giấy nhiệt. (A) Sơ đồ khối cấu hình kiểm tra; **(B)** Hình ảnh kiểm tra biên dạng vùng quét; **(C)** Tín hiệu điều khiển phát laser, hoạt động trong chế độ phát liên tục, công suất 20 W, thời gian xung 30 μ s, độ điều biến PWM 60%.

2.5. Kiểm tra biên dạng và ma trận các điểm quét

Để kiểm tra, đánh giá biên dạng và ma trận các điểm quét, đầu laser CO₂ Model D35L của Hãng DAVI, Trung Quốc (công suất laser lớn nhất: 35 W, độ ổn định công suất $\pm 5\%$, bước sóng 10,6 μ m, góc phân kỳ chùm tia: $7,5 \pm 0,5$ mRad) đã được sử dụng. Công suất laser có thể điều chỉnh được nhờ sử dụng phương pháp điều chế độ rộng xung PWM (Pulse width modulation). Trong nghiên cứu này, laser hoạt động ở chế độ phát liên tục, công suất 20 W, thời gian phát xung 30 μ s, độ điều biến PWM 60% (hình 8).

Tín hiệu điều khiển quét được gửi tới từ vi xử lý gồm có: (1) Tín hiệu điều khiển quay mô tơ trục X, Y; (2) Tín hiệu điều khiển phát laser. Chùm tia laser, sau khi qua trục khuỷu 7 khớp, được chiếu vào gương gắn liền với trục của mô tơ X, tiếp đến là mô tơ Y. Tia laser điều trị ló ra (phản xạ từ gương gắn với trục Y) được nhận biết bởi giấy nhiệt.

Hình 9 mô tả vị trí các điểm quét và biên dạng vùng quét, được nhận biết bằng vết chùm tia hiển thị trên giấy nhiệt.

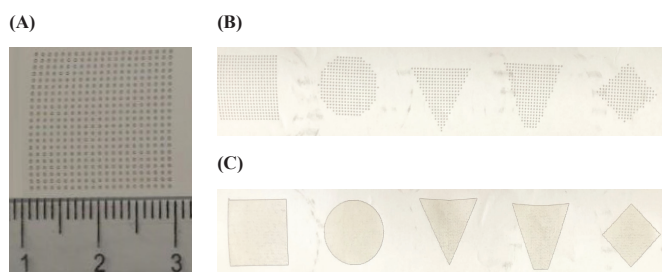
Hình 9A cho thấy, hình ảnh vết chùm tia trên giấy nhiệt trong trường hợp khoảng cách giữa hai điểm quét liên kế $\Delta = 1$ mm, trên diện tích vùng quét 4 cm². Hình 9B và 9C lần lượt mô tả vết chùm tia trên giấy nhiệt của các vùng quét có biên dạng khác nhau trong hai trường hợp khoảng cách giữa hai

điểm quét liên kế $\Delta = 1$ mm và $\Delta = 0,1$ mm. Các hình ảnh thu được cho thấy, các điểm quét được phân bố khá đều trên toàn bộ vùng quét. Điều này có thể được giải thích như sau: 2 mô tơ (JS1105) trục X và Y được điều khiển quay theo từng bước với mức điện áp của một bước không đổi. Theo bảng thông số kỹ thuật của mô tơ này (bảng 1), độ tuyến tính là 99,9% trong phạm vi góc quay $\pm 15^\circ$. Có nghĩa là, nếu mức điện áp của bước điều khiển quay mô tơ được giữ không đổi thì sai lệch về vị trí góc quay của mô tơ tại các điểm điều trị là 0,1%.

Bảng 2. Thông số kỹ thuật của bộ quét chùm tia laser điều trị thẩm mỹ vi điểm.

Thông số kỹ thuật	Giá trị
Điện áp nguồn nuôi	± 15 VDC
Tín hiệu điều khiển quét chùm tia	± 2 V
Tỷ lệ giữa tín hiệu điều khiển và góc quay	0,33 V/ $^\circ$
Thời gian dịch chuyển giữa 2 điểm quét	2 ms
Khoảng cách giữa 2 điểm quét (Δ) lớn nhất	1 mm
Khoảng cách giữa 2 điểm quét (Δ) nhỏ nhất	0,1 mm
Diện tích vùng quét tối đa	4 cm ²
Diện tích vùng quét tối thiểu	1 mm ²
Biên dạng các vùng quét	- Hình vuông - chữ nhật - Hình tròn - elip - Hình tam giác cân - Hình thang cân - Hình thoi

Như vậy, bộ lái chùm tia cho thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm đã được đo lường thông số kỹ thuật và kiểm nghiệm chế độ quét theo ma trận các điểm điều trị với nhiều vùng có biên dạng khác nhau. Thiết bị hoạt động ổn định trong thời gian dài với các thông số kỹ thuật được trình bày ở bảng 2. Các kết quả đạt được này sẽ giúp cho việc chủ động thiết kế chế tạo trong nước các thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm.



Hình 9. Vết chùm tia các vùng quét có biên dạng khác nhau hiển thị trên giấy nhiệt. (A) Vết chùm tia có biên dạng hình vuông; **(B)** Khoảng cách giữa hai điểm quét liên kế $\Delta = 1$ mm; **(C)** Khoảng cách $\Delta = 0,1$ mm.

3. Kết luận

Bộ quét chùm tia laser sử dụng trong các thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vì điểm đã được chế tạo thành công. Các thông số của hệ đã được ghi nhận: Tín hiệu điều khiển galvo mô tơ dạng tương tự ± 2 V, tỷ lệ giữa tín hiệu điều khiển mô tơ và góc quay $0,33$ V $^\circ$, thời gian dịch chuyển giữa hai điểm điều trị liên kế 2 ms, diện tích vùng quét tối đa 4 cm 2 , khoảng cách giữa 2 điểm quét liên kế nhỏ nhất $0,1$ mm. Việc chế tạo thành công bộ quét chùm tia laser cho phép chủ động phát triển các phần mềm điều khiển đặc thù với việc thay đổi các thông số theo yêu cầu điều trị khác nhau, qua đó giúp cho quá trình điều trị được linh hoạt và hiệu quả hơn. Ngoài ra, việc chế tạo trong nước thiết bị cũng sẽ giúp giảm giá thành thiết bị so với nhập ngoại và chủ động trong công tác bảo trì, bảo dưỡng thiết bị.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Trung tâm Công nghệ Laser, Viện Ứng dụng Công nghệ, Bộ Khoa học và Công nghệ đã tài trợ cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] X. Yu, Y. Li, X. Gu, et al. (2014), "Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: A review", *Environ. Monit. Assess.*, **186**(12), pp.8969-8980, DOI: 10.1007/s10661-014-4058-1.
- [2] G. Padmanabham, R. Bathe (2018), "Laser materials processing for industrial applications", *Proceedings of The National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, **88**, pp.359-374, DOI: 10.1007/s40010018-0523-5.
- [3] S.A. Ahmed, M. Mohsin, S.M.Z. Ali (2021), "Survey and technological analysis of laser and its defense applications", *Defence Technology*, **17**(2), pp.583-592, DOI: 10.1016/j.dt.2020.02.012.
- [4] J.P. Dudeja (2018), "Laser application in apparel industry", *International Journal of Advanced Scientific Technologies in Engineering and Management Sciences*, **4**(9), DOI: 10.13140/RG.2.2.15620.58243.
- [5] Q. Peng, A. Juzeniene, J. Chen, et al. (2008), "Lasers in medicine", *Rep. Prog. Phys.*, **71**, DOI: 10.1088/0034-4885/71/5/056701.
- [6] J.T. Lin (2016), "Progress of medical lasers: Fundamentals and applications", *Med. Devices Diagn. Eng.*, **2**(1), pp.36-41, DOI: 10.15761/MDDE.1000111.
- [7] A. Barbora, O. Bohar, A.A. Sivan, et al. (2021), "Higher pulse frequency of near-infrared laser irradiation increases penetration depth for novel biomedical applications", *PLOS ONE*, **16**(1), DOI: 10.1371/journal.pone.0245350.
- [8] N.S. Haider, S. Thomas (2016), "Medical applications of laser instruments", *Int. Journal of Engineering Research and Applications*, **4**(6), pp.154-160.
- [9] D. Shah, N. Desai, R. Dhanak (2014), "Lasers in facial aesthetics - A review", *Adv. Hum. Biol.*, **4**(3), pp.1-6.
- [10] M.M. Karabut, N.D. Gladkova, F.I. Feldstein, et al. (2010), "Use of a fractional laser photothermolysis in clinical practice", *Sovremennye Tehnologii Medicine*, **4**, pp.115-121 (in Russian).
- [11] J.U. Jang, S.Y. Kim, E.S. Yoon, et al. (2016), "Comparison of the effectiveness of ablative and non-ablative fractional laser treatments for early stage thyroidectomy scars", *Archives of Plastic Surgery*, **43**(6), pp.575-581, DOI: 10.5999/aps.2016.43.6.575.
- [12] M.P. Goldman, R.A. Weiss, M.A. Weiss (2005), "Intense pulsed light as a nonablative approach to photoaging", *Dermatol. Surg.*, **31**(9 Pt 2), pp.1179-1187, DOI: 10.1111/j.1524-4725.2005.31924.
- [13] W. Manuskiatti, R.E. Fitzpatrick, M.P. Goldman (1999), "Longterm effectiveness and side effects of carbon dioxide laser resurfacing for photoaged facial skin", *J. Am. Acad. Dermatol.*, **40**(3), pp.401-411, DOI: 10.1016/s0190-9622(99)70489-5.
- [14] R.J. Schwartz, A.J. Burns, R.J. Rohrich, et al. (1999), "Longterm assessment of CO $_2$ facial laser resurfacing: Aesthetic results and complications", *Plast. Reconstr. Surg.*, **103**(2), pp.592-601, DOI: 10.1097/00006534-199902000-00037.
- [15] M.P. Goldman, N. Marchell, R.E. Fitzpatrick (2000), "Laser skin resurfacing of the face with a combined CO $_2$ /Er:YAG laser", *Dermatol. Surg.*, **26**(2), pp.102-104, DOI: 10.1046/j.1524-4725.2000.98208.x.
- [16] D. Manstein, G.S. Herron, R.K. Sink, et al. (2004), "Fractional photothermolysis: A new concept for cutaneous remodeling using microscopic patterns of thermal injury", *Lasers Surg. Med.*, **34**(5), pp.426-438, DOI: 10.1002/lsm.20048.
- [17] S.T. Alster, E.L. Tanzi, M. Lazarus (2007), "The use of fractional laser photothermolysis for the treatment of atrophic scars", *Dermatol. Surg.*, **33**(3), pp.295-299, DOI: 10.1111/j.1524-4725.2007.33059.x.
- [18] M. Wanner, E.L. Tanzi, T.S. Alster (2007), "Fractional photothermolysis: Treatment of facial and nonfacial cutaneous photodamage with a 1,550-nm erbium-doped fiber laser", *Dermatol. Surg.*, **33**(3), pp.23-28, DOI: 10.1111/j.1524-4725.2007.33003.x.
- [19] J. Rietdorf, E.H.K. Stelzer (2006), *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, 3 rd Edition, Springer Science and Business Media, New York, 985pp.

Đề xuất công nghệ và mô hình quản lý điện toán đám mây di động phục vụ chương trình chuyển đổi số của Chính phủ Việt Nam

Phạm Hải Sơn^{1*}, Lê Hoàng Sơn², Hoàng Thế Anh³

¹Trung tâm Công nghệ Thông tin, Bộ Khoa học và Công nghệ, 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ Thông tin, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Khoa Công nghệ Thông tin, Trường Đại học Kinh doanh và Công nghệ Hà Nội, 29A, ngõ 124, phố Vĩnh Tuy, phường Vĩnh Tuy, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 17/3/2023; ngày chuyển phản biện 20/3/2023; ngày nhận phản biện 11/4/2023; ngày chấp nhận đăng 14/4/2023

Tóm tắt:

Điện toán đám mây là một nền tảng số để phát triển các ứng dụng di động phục vụ chương trình chuyển đổi số quốc gia đến năm 2025 định hướng đến năm 2030. Hiện có nhiều giải pháp để xây dựng nền tảng điện toán đám mây, nhưng các giải pháp đó làm tiêu tốn tài nguyên phần cứng, độ trễ truyền thông cao và thiếu tính di động, từ đó làm gia tăng chi phí đầu tư. Để giảm thiểu những hạn chế của các giải pháp nêu trên, nghiên cứu này đề xuất một mô hình điện toán đám mây di động (Mobile cloud computing - MCC) nhằm tới việc cung cấp các dịch vụ chỉ dành riêng cho thiết bị di động, tăng cường khả năng tính toán của thiết bị di động, giảm thiểu tình trạng thiếu tài nguyên và thực hiện hiệu quả cho những ứng dụng di động tiêu tốn tài nguyên. Để thực hiện việc đó, giải pháp đưa ra trong nghiên cứu này là cho phép sử dụng vô số thiết bị di động giàu tài nguyên gần nhất có thể cung cấp dịch vụ điện toán cho người dùng di động ở vùng lân cận. Việc tận dụng các tài nguyên nhân rồi để phục vụ các ứng dụng di động tiêu tốn tài nguyên giúp Chính phủ giảm thiểu đầu tư phần cứng cho xây dựng nền tảng điện toán đám mây. Ngoài ra, nghiên cứu này cũng đề xuất mô hình quản lý các ứng dụng di động thông qua Kho ứng dụng do Chính phủ Việt Nam làm chủ và quản lý. Từ đó, Chính phủ sẽ kiểm soát được các ứng dụng và không để tình trạng các ứng dụng dịch vụ công di động phát triển một cách tự phát, gây khó khăn và làm mất niềm tin cho người sử dụng.

Từ khóa: chuyển đổi số, điện toán đám mây di động, ứng dụng di động.

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Đặt vấn đề

Chương trình chuyển đổi số quốc gia đến năm 2025, định hướng năm 2030 đã đưa ra một số giải pháp tạo nền móng chuyển đổi số, một trong số đó là thúc đẩy phát triển các dịch vụ số trong nền kinh tế, cung cấp dịch vụ công trực tuyến mức độ 4 trên thiết bị di động thông minh để người dân và doanh nghiệp có trải nghiệm tốt nhất về dịch vụ, nhanh chóng, chính xác, không giấy tờ, giảm chi phí, cải thiện chỉ số xếp hạng quốc gia về chính phủ điện tử [1].

Để phát triển hạ tầng số, Chính phủ đặt ra các nhiệm vụ cần phải thực hiện như: quy hoạch lại băng tần, phát triển hạ tầng và thương mại hoá mạng di động 5G. Triển khai các giải pháp để phổ cập điện thoại thông minh tại Việt Nam, xây dựng quy định, lộ trình yêu cầu tích hợp công nghệ 4G, 5G đối với các sản phẩm điện thoại di động. Xây dựng các nền tảng số, trong đó yêu cầu “Xây dựng và làm chủ công nghệ điện toán đám mây (cloud computing) với các mô hình triển khai (đám mây công cộng, đám mây riêng, đám mây lai) và các loại hình dịch vụ cung cấp trên đám mây khác nhau để phục vụ nhu cầu chuyển đổi số của các cơ quan nhà nước và xã hội”.

Với những chủ chương và định hướng của Chương trình chuyển đổi số nêu trên thì trong tương lai gần sẽ có rất nhiều ứng dụng di động được Chính phủ sử dụng để cung cấp dịch vụ công di động tới người dân và doanh nghiệp. Nền tảng để triển khai và phát triển các ứng dụng di động đó sẽ là MCC.

MCC đang nổi lên là một công nghệ mới cho việc lưu trữ và cung cấp hạ tầng ứng dụng công nghệ thông tin. MCC đã và đang được rất nhiều tập đoàn công nghệ trên thế giới sử dụng như là Google AppEngine, Amazon EC2 và Microsoft Azure... Với nhu cầu phát triển ngày càng nhiều ứng dụng di động như ngày nay thì bài toán tìm kiếm khả năng cung cấp nguồn tài nguyên cho các ứng dụng đó để đáp ứng trải nghiệm của người dùng tốt hơn luôn được ưu tiên đặt ra. Hiện các ứng dụng di động của Chính phủ chủ yếu được thực hiện trên nền điện toán đám mây. Ví dụ VSSID app là ứng dụng di động do cơ quan Bảo hiểm Xã hội Việt Nam phát triển để cung cấp dịch vụ bảo hiểm xã hội cho người dân. Ứng dụng di động này được tích hợp vào cơ sở dữ liệu quốc gia về dân cư của Việt Nam. Epoint EVN app là ứng dụng di động của Tập đoàn Điện lực Việt Nam cho phép người dân kiểm tra lượng điện tiêu thụ hàng tháng và thực hiện thanh toán tiền điện trên đó. Bên cạnh đó, một số ứng dụng di động dành cho ngân hàng, ví điện tử, thanh toán điện tử cũng đã được người dân sử dụng

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

Propose technology and management model of mobile cloud computing for the Vietnam national digital transformation program

Hai Son Pham^{1*}, Hoang Son Le², The Anh Hoang³

¹Information Technology Center, Ministry of Science and Technology,

113 Tran Duy Hung, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Information Technology Institute, Vietnam National University, Hanoi,

144 Xuan Thuy Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Faculty of Information Technology, Hanoi University of Business and Technology,
29A, Lane 124, Vinh Tuy Street, Vinh Tuy Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 17 March 2023; revised 11 April 2023; accepted 14 April 2023

Abstract:

Cloud computing is considered a digital platform to develop mobile applications for the National Digital Transformation Program 2025 with a vision to 2030. There are many solutions to build a cloud computing platform, but those solutions consume hardware resources, high communication latency and lack of mobility, thus increasing the cost of investment in building a cloud computing platform. To address the disadvantages of the above solutions, this study proposes a mobile cloud computing model aimed at providing services that only implement on mobile devices, enhancing the calculation capacity on mobile devices, minimising resource shortages and performing efficiently for resource-intensive mobile applications. To do that, the solution proposed in this study is to enable the use of the nearest resource-rich mobile devices that can provide computing services to mobile users in the vicinity. Utilising leisure resources to serve resource-intensive mobile applications helps the government to reduce hardware investment for building cloud computing platforms. In addition, this study also proposes a management model for mobile applications through the App Store that is owned and managed by the Vietnamese government. From there, the government will monitor mobile applications and not let them develop spontaneously, causing difficulties and loss of trust for users.

Keywords: digital transformation, mobile application, mobile cloud computing.

Classification number: 2.2

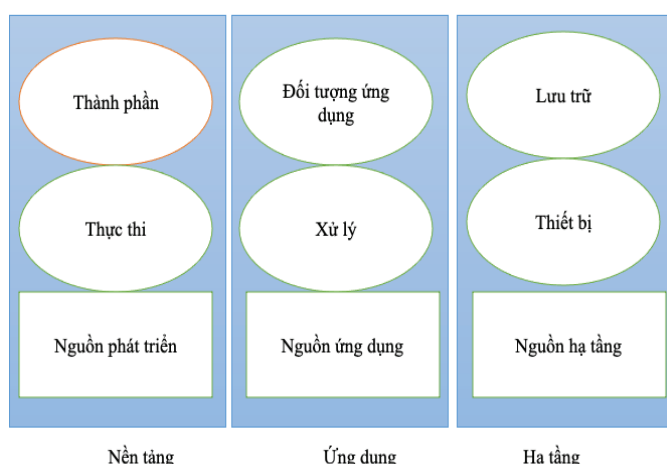
rộng rãi. Đặc biệt, trong thời kỳ COVID-19, các ứng dụng di động như PC-COVID, VNeID nhanh chóng được ứng dụng để kiểm soát, theo dõi sự di chuyển của người dân.

Thị trường Việt Nam hiện có hơn 40 doanh nghiệp cung cấp các dịch vụ điện toán đám mây (cloud computing) của các nhà cung cấp như Amazon Web Service (AWS) và sự tham gia của các tập đoàn công nghệ hàng đầu Việt Nam như FPT, VNPT, Viettel, CMC... [2]. Trong đó có 5 nền tảng điện toán đám mây make in Việt Nam đủ tiêu chuẩn phục vụ chính phủ điện tử, đó là VNPT cloud, Viettel cloud, CMC, VNG cloud và BizFly cloud [3]. Đây là những dấu hiệu đáng mừng trong việc xây dựng hạ tầng số phục vụ chuyển đổi số. Tuy nhiên, hiện tại tất cả các ứng dụng di động của các cơ quan Chính phủ đều được đưa lên Kho lưu trữ ứng dụng di động của nước ngoài như App store cho hệ điều hành IOS, Google play cho hệ điều hành Android. Những kho lưu trữ ứng dụng này không do Chính phủ Việt Nam quản lý. Trong bối cảnh có một vài ứng dụng dịch vụ công di động được tạo ra và đưa lên những kho lưu trữ đó thì không phải vấn đề lớn cần quan tâm của Chính phủ. Nhưng khi có hàng trăm, hàng nghìn ứng dụng dịch vụ công di động được tự phát tạo ra thì Chính phủ sẽ mất kiểm soát, không còn quản lý được những ứng dụng này, đồng thời người dân và doanh nghiệp sẽ mất nhiều thời gian và sự tin tưởng để tìm và sử dụng chúng. Điều này yêu cầu Chính phủ cần phải làm chủ công nghệ MCC, đồng thời phải quy hoạch quản lý các ứng dụng di động hoạt động trên nền tảng điện toán đám mây do bằng cách tạo ra Kho lưu trữ ứng dụng riêng (make in Việt Nam) để tránh sự phụ thuộc quản lý vào các kho lưu trữ hiện có của nước ngoài. Năm bắt được nhu cầu đó, nghiên cứu này sẽ tiên phong đề xuất mô hình quản lý các ứng dụng dịch vụ công di động cho Chính phủ Việt Nam để phục vụ chuyển đổi số quốc gia.

2. MCC

MCC được định nghĩa là phần mở rộng của điện toán đám mây với cơ sở hạ tầng đặc biệt dựa trên thiết bị di động [4]. Có thể hiểu MCC là sự kết hợp giữa điện toán di động (MC), điện toán đám mây (CC) và mạng không dây nhằm mang lại nguồn tài nguyên tính toán phong phú cho người dùng di động, nhà khai thác mạng cũng như nhà cung cấp điện toán đám mây (hình 1). Một cách toàn diện hơn, MCC có thể được định nghĩa là một công nghệ điện toán di động phong phú, tận dụng các tài nguyên đàn hồi thống nhất của đám mây và công nghệ mạng hướng tới chức năng, lưu trữ và tính di động không hạn chế để phục vụ nhiều thiết bị di động ở mọi nơi, mọi lúc thông qua kênh ethernet hoặc internet bất kể môi trường và nền tảng không đồng nhất.

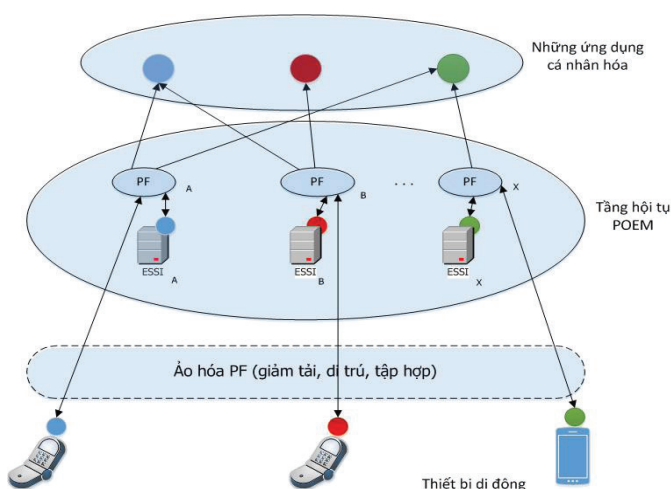
Điện toán đám mây di động là mô hình truy cập mạng thuận tiện và theo yêu cầu để chia sẻ nguồn tài nguyên máy tính đã được cấu hình (ví dụ: mạng, máy chủ, lưu trữ, ứng dụng và dịch vụ) mà có thể được cung cấp và đưa vào sử dụng nhanh chóng với nỗ lực quản lý tối thiểu hoặc thông qua các dịch vụ của nhà cung cấp [5].



Hình 1. Các thành phần của MCC.

Hình 1 miêu tả các thành phần kiến trúc ở mức cao của điện toán đám mây di động theo quan điểm của kiến trúc chính phủ điện tử. Các thành phần kiến trúc thể hiện ở hình 1 được chia thành hai loại: “Dịch vụ cơ bản” biểu diễn bằng hình bầu dục và “Nguồn lực cơ bản” biểu diễn bằng hình chữ nhật. Trong khi các thành phần “Dịch vụ cơ bản” được sử dụng bởi “Khách hàng thuê điện toán đám mây” thì các thành phần “Nguồn lực cơ bản” lại hỗ trợ các thành phần “Dịch vụ cơ bản” [6]. Hai thành phần này được tổ chức dưới 3 thành phần chính tạo nên điện toán đám mây, đó là: dịch vụ ứng dụng (SaaS), dịch vụ nền tảng (PaaS) và dịch vụ hạ tầng (IaaS). Trong đó, SaaS là nơi cung cấp các phần mềm dịch vụ, PaaS cung cấp nền tảng dịch vụ và IaaS là cơ sở hạ tầng của dịch vụ điện toán đám mây. Rất nhiều ứng dụng di động hoạt động dựa trên SaaS của điện toán đám mây. Các định dạng khác của điện toán đám mây là PaaS và IaaS, mỗi định dạng này đều có kiến trúc và ảnh hưởng trực tiếp đến kiến trúc chính phủ điện tử của một tổ chức [6].

3. Đề xuất công nghệ MCC



Hình 2. Môi trường thực thi MCC theo nhu cầu cá nhân.

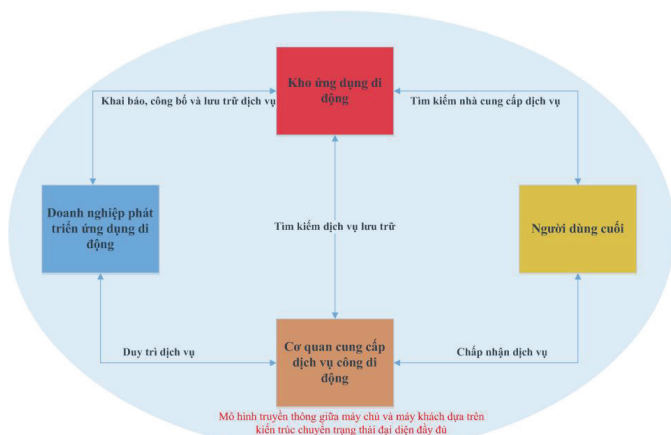
Công nghệ thực thi ứng dụng đám mây di động được đề xuất ở đây là công nghệ “Môi trường thực thi MCC theo nhu cầu cá nhân (Personal on-demand execution environment for mobile cloud computing - POEM) như ở hình 2. Do công nghệ đám mây di động hiện nay vẫn có chi phí cao nên công nghệ POEM này có thể giúp Chính phủ Việt Nam giảm thiểu chi phí khi đầu tư xây dựng hệ thống MCC cho Chính phủ.

POEM kết hợp đồng thời cả tính năng giảm tải chức năng cung cấp (Provisioning function - PF) và thành phần chức năng cung cấp. POEM coi mỗi thiết bị di động đều có vai trò cung cấp PF. Ngoài ra, POEM được thiết kế dựa trên khung đám mây di động, trong đó một máy ảo (Virtual machine - VM) chuyên dụng được gán cho từng thiết bị di động cung cấp hỗ trợ điện toán và lưu trữ. Do đó, PF có thể được giảm tải/di chuyển từ thiết bị di động sang máy ảo được chỉ định của nó. Máy ảo không chỉ có thể chạy các chức năng cung cấp của thiết bị di động mà còn có thể chạy các chức năng cung cấp mở rộng mà các thiết bị di động có thể không có khả năng thực thi. Do đó, nghiên cứu gọi máy ảo trong khung POEM là ảnh bán bóng mở rộng (Extended semi-shadow image - ESSI) [7]. Ngoài việc giảm tải PF sang ESSI, thiết bị di động cũng có thể giảm tải PF cho thiết bị di động của người dùng, điều này làm cho việc tính toán gần với dữ liệu nguồn và giảm chi phí liên lạc trong một số trường hợp. Do đó, cả thiết bị di động và ESSI đều có thể đóng vai trò thay thế cho nhau. POEM coi cả thiết bị di động và ESSI chuyên dụng của chúng là nơi cung cấp PF. Với kết quả đó, các ứng dụng của người dùng di động có thể được cung cấp bởi PF từ các PF cục bộ (có thể được giảm tải/di chuyển sang ESSI chuyên dụng của nó) và/hoặc PF từ xa (có thể chạy trên các thiết bị di động từ xa hoặc ESSI chuyên dụng của chúng). Thành phần PF giúp dễ dàng triển khai được ứng dụng cá nhân hóa bằng cách kết hợp PF đã được mô đun hóa. Việc giảm tải PF giữ vị trí dữ liệu và di chuyển tính toán, trong khi thành phần PF giữ vị trí tính toán và di chuyển dữ liệu.

4. Đề xuất mô hình quản lý MCC

Mô hình quản lý đề xuất trong nghiên cứu này dựa trên kiến trúc hướng tài nguyên (Resource-oriented architecture - ROA) có khả năng tăng cường các thiết bị di động hạn chế về tài nguyên để thực thi ứng dụng di động sử dụng nhiều tài nguyên (Resource-intensive mobile application - RMA) hiệu quả trong MCC. ROA là triết lý thiết kế ứng dụng hướng dịch vụ (Service-oriented architecture - SOA) [7] dựa trên kiểu kiến trúc chuyển trạng thái đại diện đầy đủ (Representational state transfer - RESTful) [8].

Mô hình MCC đề xuất bao gồm 4 đơn vị tham gia, đó là doanh nghiệp phát triển ứng dụng di động, cơ quan kiểm tra và lưu trữ ứng dụng di động (tạm gọi là kho ứng dụng - VietAppStore), cơ quan cung cấp dịch vụ công di động (MSP) và người sử dụng dịch vụ di động (MSC), tạm gọi là người dùng cuối. Quá trình vận hành được mô tả ngắn gọn trong hình 3 như sau:



Hình 3. Mô hình hoạt động, cộng tác giữa các bên tham gia.

Ban đầu, doanh nghiệp phát triển ứng dụng di động bắt đầu một tác vụ và đăng ký, lưu trữ, xuất bản (các) dịch vụ sẵn sàng liên kết của nó tới kho ứng dụng, đơn vị này đóng vai trò khám phá mô tả phổ quát và tính toàn vẹn (UDDI) cho các dịch vụ web. Trong thời gian chờ đợi, người dùng cuối tương tác với kho ứng dụng để tìm hiểu danh sách các ứng dụng di động khả dụng có thể đã được lưu trữ trong cơ sở dữ liệu của kho ứng dụng và tiến hành tải về thiết bị di động của họ; sau khi tìm thấy, người dùng cuối lấy mã dịch vụ và đăng ký với kho ứng dụng làm nhà cung cấp dịch vụ di động tiềm năng để lưu trữ dịch vụ sẽ thực hiện trong tương lai.

Các doanh nghiệp phát triển ứng dụng di động sử dụng các dịch vụ đã đăng ký để xây dựng các ứng dụng di động mà người dùng cuối có thể tải về để thực thi trên thiết bị di động của họ. Trong quá trình thực hiện, người dùng cuối liên hệ với kho ứng dụng để xác định một cơ quan cung cấp dịch vụ công di động thích hợp có thể cung cấp các dịch vụ được yêu cầu. Sau khi tìm được cơ quan cung cấp dịch vụ công di động thành công, người dùng cuối có thể liên kết với dịch vụ của cơ quan cung cấp dịch vụ công di động và sử dụng (các) dịch vụ có sẵn dựa trên điện toán đám mây (có thể trả phí hoặc không trả phí tùy thuộc vào mô hình cung cấp dịch vụ). Để đảm bảo độ chính xác và độ bền của dịch vụ, doanh nghiệp phát triển dịch vụ có kênh hỗ trợ trực tiếp với cơ quan cung cấp dịch vụ di động để duy trì và cập nhật (các) dịch vụ khi được yêu cầu.

Trong mô hình ứng dụng này, nghiên cứu cũng đề xuất việc phân chia trách nhiệm để tăng cường việc áp dụng mô hình này trong thực tế. Trong các hệ thống ROA truyền thống, các cơ quan cung cấp dịch vụ công di động có hai trách nhiệm, đó là phát triển dịch vụ bên cạnh việc lưu trữ và thực thi dịch vụ. Doanh nghiệp phát triển ứng dụng triển khai hoặc mua dịch vụ triển khai, cung cấp mô tả của nó và cung cấp bảo trì kỹ thuật, lưu trữ dịch vụ và tự thực thi dịch vụ. Tuy nhiên, để nâng cao khả năng áp dụng, tính khả thi và độ phức tạp của mô hình, nghiên cứu đã tách biệt các trách nhiệm bằng cách thay thế “nhà cung cấp dịch vụ” bằng hai thực thể độc lập là doanh nghiệp phát triển ứng dụng và cơ quan cung cấp dịch vụ công di động. Trong đó, doanh nghiệp

phát triển ứng dụng chịu trách nhiệm xây dựng, mô tả và duy trì dịch vụ, trong khi cơ quan cung cấp dịch vụ công di động lưu trữ và thực thi dịch vụ. Vai trò của các bên tham gia vào mô hình sẽ được giải thích chi tiết hơn như sau:

Doanh nghiệp phát triển ứng dụng là một doanh nghiệp phần mềm chịu trách nhiệm thiết kế và phát triển dịch vụ tiện ích chi tiết cụ thể để lưu trữ trên rất nhiều thiết bị di động không đồng nhất, bao gồm điện thoại thông minh, máy tính bảng và máy tính xách tay để cung cấp hoạt động cho các cơ quan công cung cấp dịch vụ di động. Các doanh nghiệp phát triển ứng dụng có thể công khai dịch vụ của họ để người dùng cuối sử dụng dịch vụ. Độ phức tạp của dịch vụ có thể là việc thay đổi từ một chức năng toán học nhỏ thành một nhiệm vụ phức tạp và cũng như sự kết hợp của một số dịch vụ nhỏ có thể dẫn đến các dịch vụ phức tạp. Tuy nhiên, các dịch vụ phải là các khối xây dựng gọn nhẹ có thể thực thi được trên các thiết bị di động hiện đại với ít điểm trống nhất có thể. Do đó, các dịch vụ sử dụng nhiều tài nguyên được yêu cầu phải được phát triển bằng cách sử dụng kết hợp các dịch vụ phụ chi tiết để tránh việc di chuyển và giảm tải mã thời gian chạy. Tuy nhiên, việc yêu cầu vượt quá ngưỡng là một yếu tố quan trọng trong việc xác định mức độ chi tiết của dịch vụ vì việc gọi các dịch vụ quá chi tiết sẽ tạo ra các chi phí xử lý và truyền thông có thể kéo dài thời gian thực hiện tổng thể dẫn đến tiêu hao tài nguyên của người dùng dịch vụ.

Để đáp ứng các dịch vụ sử dụng nhiều tài nguyên mà quá trình thực thi của chúng cần tài nguyên của máy tính lớn, tài nguyên đám mây được cung cấp trong quá trình thiết kế và phát triển mô hình này. Các dịch vụ chuyên sâu không thể thực thi được trên điện thoại thông minh gần đó sẽ được lưu trữ và gửi đến các nhà cung cấp đám mây di động mà người dùng phải trả tiền khi họ sử dụng dựa trên thỏa thuận mức độ sử dụng dịch vụ.

Doanh nghiệp phát triển ứng dụng đàm phán với kho ứng dụng để mô tả và cung ứng các dịch vụ của mình. Trong quá trình đàm phán, các số liệu như danh tiếng của doanh nghiệp phát triển ứng dụng, mức độ hữu ích của dịch vụ và chi phí được kho ứng dụng đánh giá để chấp nhận đăng ký dịch vụ. Sau khi hai bên thống nhất, dịch vụ được đăng ký trên kho ứng dụng. Để đáp ứng tính chất gọn nhẹ của mô hình ứng dụng và để giảm thiểu chi phí hoạt động của các dịch vụ phù hợp, phương pháp phân cụm được triển khai trong thiết kế và triển khai các bảng và cơ sở dữ liệu. Mỗi bảng trong cơ sở dữ liệu được nhóm lại dựa trên các loại dịch vụ cụ thể, chẳng hạn như toán học, đại số, hình học và xử lý hình ảnh. Vì vậy, tại thời điểm đăng ký dịch vụ mới vào hệ thống, loại dịch vụ phù hợp được chọn để phân cụm hiệu quả và chính xác.

Theo sự phân chia trách nhiệm được triển khai trong thiết kế và phát triển mô hình này, các cơ quan cung cấp dịch vụ công di động đóng vai trò lưu trữ và thực hiện các dịch vụ đã được phát triển theo yêu cầu. Cơ quan cung cấp dịch vụ công di động có thể liên hệ với kho ứng dụng để xác định các dịch vụ phù hợp được thực thi trên thiết bị di động mà họ cung cấp. Khi kết thúc, mã dịch vụ được cài đặt trong thiết bị cơ quan cung cấp dịch vụ công di động cho các yêu cầu thực hiện trong tương lai.

5. Kết luận

Trong bối cảnh Chính phủ đang tiếp cận để tạo ra nhiều sản phẩm điện toán đám mây make in Việt Nam nhằm phục vụ phát triển chuyển đổi số thì việc đề xuất các công nghệ và mô hình quản lý để Chính phủ tham khảo là nhiệm vụ cần thiết và quan trọng trong thời điểm này. Nghiên cứu đã đề xuất công nghệ sử dụng theo nhu cầu cá nhân trong thực thi xây dựng điện toán đám mây giúp Chính phủ giảm thiểu việc đầu tư lớn vào các máy ảo, đồng thời công nghệ này còn giúp cho Chính phủ giải quyết những vấn đề sau:

- Giảm tải, di chuyển, kết hợp ứng dụng linh hoạt và được cá nhân hóa: Công nghệ này duy trì tài nguyên đám mây di động có sẵn và cho phép người dùng chọn ứng dụng đám mây di động bằng cách sử dụng các phương pháp khác nhau (giảm tải, di chuyển và kết hợp) dựa trên tài nguyên hệ thống có sẵn và các yêu cầu ứng dụng được cá nhân hóa.

- MCC xã hội: Giải pháp này cho phép ứng dụng đám mây di động tận dụng sức mạnh của mạng xã hội, nghĩa là ngoài các PF được phát hiện thông qua hệ thống đám mây di động, người dùng di động có thể thiết lập các ứng dụng đám mây di động thông qua các kết nối xã hội đáng tin cậy của họ. Theo cách này, các ứng dụng POEM không chỉ có thể sử dụng tài nguyên trên đám mây bằng cách giảm tải các thành phần sử dụng nhiều tài nguyên cho ESSI mà còn có thể sử dụng các dịch vụ được cung cấp từ các kết nối xã hội của chúng.

- Theo yêu cầu và khả năng thích ứng: Giám sát khả năng kết nối của thiết bị di động thông qua mô hình dịch vụ XMPP và cung cấp thông tin về tính khả dụng của PF theo thời gian thực và hồ sơ lịch sử của thiết bị di động. Đối với các PF không phụ thuộc vào phần cứng, ESSI chuyên dụng có thể đại diện cho thiết bị di động được liên kết của nó, cung cấp môi trường chạy ứng dụng linh hoạt và nhanh nhẹn cho các ứng dụng.

- Giảm xâm nhập mã: Công nghệ này không hạn chế cấu trúc ứng dụng, không yêu cầu bản hướng dẫn chi tiết của lập trình viên trong giai đoạn tập hợp ứng dụng. Các ứng dụng POEM có tính linh hoạt và khả năng tái sử dụng mã theo mô đun hóa.

Ngoài ra, để tránh tình trạng các ứng dụng dịch vụ công di động được tạo ra một cách tự phát, nghiên cứu cũng đã đề xuất mô hình quản lý tránh phụ thuộc vào các kho ứng dụng di động ở nước ngoài, với mô hình quản lý này hạ tầng MCC của Chính phủ có thể đảm bảo:

- Tính di động: Thiết kế khung dựa trên triết lý thiết kế ROA cung cấp tính di động của các ứng dụng cho các nền tảng khác nhau với ít cấu hình và sửa đổi nhất.

- Khớp nối mềm dẻo: Thiết kế khung dựa trên ROA cho phép ghép nối mềm dẻo khung và các ứng dụng được xây dựng dựa trên khung. Việc ghép nối mềm dẻo các ứng dụng góp phần tạo nên các đặc tính nhẹ của khung bằng cách loại bỏ chỉ phí phân vùng của các ứng dụng được ghép nối chặt chẽ.

- Tính không trạng thái: Tính không trạng thái trong SOA giảm thiểu mức tiêu thụ tài nguyên của các ứng dụng dựa trên SOA trong trường hợp không cần lưu trữ trạng thái dịch vụ. Tính không trạng thái dẫn đến bảo tồn tài nguyên di động gốc là rất quan trọng trong các ứng dụng di động chuyên sâu về điện toán do các ứng dụng đó thường bị thiếu tài nguyên của thiết bị di động.

- Quyền tự chủ: Các ứng dụng được xây dựng dựa trên ROA mang lại mức độ kiểm soát cao đối với môi trường đang chạy, từ đó kéo theo khả năng dự đoán hành vi trong thời gian chạy được cải thiện, điều này rất quan trọng trong MCC. Một ứng dụng dựa trên dịch vụ càng có nhiều quyền kiểm soát đối với môi trường thời gian chạy cơ bản của nó thì hành vi cho thời gian chạy của nó càng dễ dự đoán hơn [9]. Khả năng dự đoán của các ứng dụng là cần thiết trong việc quyết định có nên giảm tải việc thực thi một dịch vụ/chức năng từ thiết bị di động sang các tài nguyên từ xa hay không. Trường hợp không thể đoán trước sẽ dẫn đến việc đưa ra quyết định giảm tải không chính xác, gây ra việc thực thi RMA không hiệu quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Prime Minister (2020), *Decision No. 749/QĐ-TTg dated June 3, 2020 on Approving The National Digital Transformation Program to 2025, with Orientation to Year 2030* (in Vietnamese).
- [2] H. Vinh (2022), *Vietnam's Cloud Computing Market Will Reach 2.3 Billion USD by 2025*, <https://vneconomy.vn/thi-truong-dien-toan-dam-may-viet-nam-se-dat23tyusdvao2025.htm#:~:text=Th%E1%BB%8B%20tr%C6%B0%E1%BB%9Dng%20Vi%E1%BB%87t%20Ma%20hi%E1%BB%87n,%2C%20VNPT%2C%20Viettel%2C%20CMC%E2%80%A6>, accessed 1 March, 2023 (in Vietnamese).
- [3] B. Ngoc (2020), *5 Cloud Computing Platforms Make in Vietnam Qualified to Serve E-government*, <https://KhoaHocPhatTrien.vn/tin-tuc/5-nen-tang-dien-toan-dam-may-make-in-viet-nam-du-tieu-chuan-phuc-vu-chinh-phu-dien-tu/2020120309287850p1c882.htm>, accessed 16 January 2023 (in Vietnamese).
- [4] A. Boukerche, S. Guan, R.E.D. Grande (2019), "Sustainable offloading in mobile cloud computing: Algorithmic design and implementation", *ACM Computing Surveys (CSUR)*, **52(1)**, pp.1-37, DOI: 10.1145/3286688.
- [5] A. Sunyaev (2020), *Internet Computing: Principles of Distributed Systems and Emerging Internet-Based Technologies*, Springer, pp.195-236, DOI: 10.1007/978-3-030-34957-8.
- [6] M. Lnenicka, J. Komarkova (2019), "Developing a government enterprise architecture framework to support the requirements of big and open linked data with the use of cloud computing", *International Journal of Information Management*, **46**, pp.124-141, DOI: 10.1016/j.ijinfomgt.2018.12.003.
- [7] N. Yahya, M.A. Md Taib (2021), "An overview of service interface design approaches for interoperability of traditional system integration patterns", *Journal of Computing Research and Innovation (JCRINN)*, **6(1)**, pp.44-53, DOI: 10.24191/jcrinn.v6i1.148.
- [8] H. Subramanian, P. Raj (2019), *Hands-On RESTful API Design Patterns and Best Practices*, Packt Publishing, 378pp.
- [9] E. Hustad, D.H. Olsen (2021), "Creating a sustainable digital infrastructure: The role of service-oriented architecture", *Procedia Computer Science*, **181**, pp.597-604, DOI: 10.1016/j.procs.2021.01.210.

Tính toán sơ bộ thủy nhiệt lò phản ứng mô đun nhỏ dựa trên công nghệ lò phản ứng ACPR50S

Cao Đình Hưng*, Lê Trần Chung, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Phạm Tuấn Nam

Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, 179 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 13/6/2022; ngày chuyển phản biện 15/6/2022; ngày nhận phản biện 11/7/2022; ngày chấp nhận đăng 13/7/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày các kết quả tính toán sơ bộ về thủy nhiệt cho lò phản ứng mô đun nhỏ (SMR - Small modular reactor) với công suất nhiệt 200 MW dựa trên công nghệ lò phản ứng ACPR50S (Advanced customer-friendly practicable reliable 50 MWe compact SMR). Các thông số cơ bản và an toàn thủy nhiệt được đánh giá bao gồm lưu lượng chất tải nhiệt qua vùng hoạt, nhiệt độ nhiên liệu và vỏ bọc nhằm đảm bảo khả năng vận hành của lò phản ứng trong điều kiện giới hạn an toàn. Cấu hình SMR được mô phỏng bằng chương trình RELAP5 và thực hiện tính toán trong khoảng 500 giây ở trạng thái dừng. Nhiệt độ của chất tải nhiệt dọc theo chiều cao của vùng hoạt tại lõi vào và lõi ra có độ lệch nhỏ (1,7%) so với giá trị tham khảo. Về khía cạnh an toàn, tỷ số thông lượng nhiệt tại điểm khởi phát sôi nhân (DNBR - Departure from nucleate boiling ratio) cũng được ước lượng dọc theo kênh nhiên liệu trung bình và kênh nóng nhất trong vùng hoạt ở trạng thái hoạt động ổn định. Kết quả từ nghiên cứu này sẽ được tiếp tục sử dụng cho tính toán chuyển tiếp và phân tích sự cố cho SMR.

Từ khóa: chương trình RELAP5, lò phản ứng mô đun nhỏ (SMR), số Nusselt, tỷ số thông lượng nhiệt tại điểm khởi phát sôi nhân (DNBR).

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Mở đầu

Theo quy định của Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA) [1, 2] những lò phản ứng hạt nhân có công suất nhỏ hơn 300 MWe được phân loại là SMR. Từ đầu thế kỷ XXI, việc phát triển và ứng dụng các SMR đã nhận được sự quan tâm rất lớn của các quốc gia do chúng có các ưu điểm như: độ an toàn, tính kinh tế và tính linh hoạt trong sử dụng. Các nước phát triển và hầu hết các công ty công nghệ năng lượng hạt nhân đang tích cực phát triển các SMR song song với phát triển các lò phản ứng công suất thế hệ mới, ví dụ như KLT-40S (Nga) [3], ACPR100, ACPR50S (Trung Quốc) [2, 4].

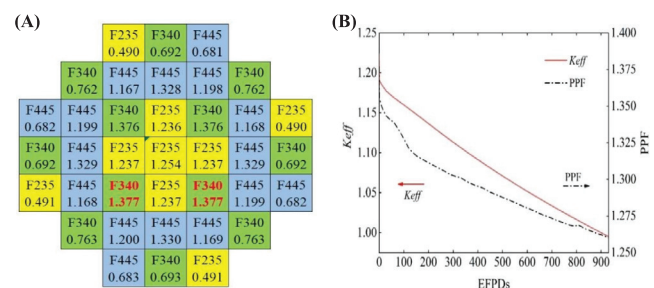
Với mục đích nâng cao năng lực nghiên cứu trong tính toán thủy nhiệt cho SMR, nhóm tác giả sử dụng các thông số của ACPR50S [2, 4-6] và tiến hành tính toán một số thông số thủy nhiệt của vùng hoạt lò phản ứng.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Mô hình tính toán trong trạng thái tĩnh

Các thông số thiết kế chủ yếu dựa vào các thông số đặc trưng loại lò phản ứng ACPR50S của Trung Quốc đã được công bố. Các tính toán vật lý (hình 1) về phân bố đỉnh công suất (PPF - Power picking factor) và hệ số nhân hiệu dụng (k_{eff}) đã được thực hiện trong nghiên cứu của T.V. Phu và cs (2020) [5], nghiên cứu này tiến hành tính toán các thông số thủy nhiệt của vùng hoạt SMR dựa trên các thông số của ACPR50S. Từ đó, có những đánh giá sơ bộ về an toàn và mức độ tin cậy của thiết kế loại SMR này, các thông số đặc trưng được đưa ra ở bảng 1.

*Tác giả liên hệ: Email: caohung191@gmail.com



Hình 1. Phân bố đỉnh công suất (A) và giá trị k_{eff} và PPF chu kỳ 900 ngày (B).

Bảng 1. Các thông số đặc trưng ban đầu cho SMR [2, 4-7].

Các thông số, đơn vị	Giá trị
Công suất nhiệt (Q_t) [MWt]	200
Mật độ công suất nhiệt ($\dot{q}$) [MWt/m ³]	45,45
Chất làm chậm và làm mát	Nước nhẹ
Áp suất vòng sơ cấp [MPa]	15,5
Nhiệt độ lõi ra [°C]	321,8
Nhiệt độ lõi vào [°C]	299,3
Chiều cao phần nhiên liệu (h) [m]	2,2
Độ giàu [%wt U235]	4,45; 3,40; 2,35
Số bó nhiên liệu [-]	37
Kiểu bó nhiên liệu [-]	17×17
Số thanh nhiên liệu trong bó [-]	264
Số ống thanh điều khiển [-]	24
Số ống thanh trung tâm [-]	1
Đường kính ngoài thanh nhiên liệu [m]	$0,94996 \times 10^{-2}$
Đường kính ống dẫn thanh điều khiển [m]	$0,86614 \times 10^{-2}$
Đường kính ống trung tâm [m]	$0,122428 \times 10^{-2}$
Kích thước bó nhiên liệu (h_{cell}) [m]	0,21402

Thermal hydraulic preliminary calculations for small modular reactor based on ACPR50S technology

Dinh Hung Cao*, Tran Chung Le,
Thi Thanh Thuy Nguyen, Tuan Nam Pham

*Institute for Nuclear Science and Technology,
179 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam*

Received 13 June 2022; revised 11 July 2022; accepted 13 July 2022

Abstract:

This paper presents preliminary thermal-hydraulics calculation results for a small modular reactor (SMR) with a thermal capacity of 200 MW based on the ACPR50S reactor technology (Advanced customer-friendly practicable reliable 50 MWe compact SMR). The basic parameters and thermal-hydraulics safety were assessed, including the heat coolant flow through the core, fuel, and cladding temperatures to ensure the reactor's capability to operate within safe limits. The SMR configuration was simulated using the RELAP5 program and performed the calculation in about 500 seconds in the steady state. The coolant temperature of the heat carrier along the height of the core at the inner and outer was found to be different (1.7%) from the reference value. Regarding safety, the departure from nucleate boiling ratio (DNBR) was also estimated along the average channel and the hottest channel of the core in the steady state. The results from this study will be further used in transient computations and incident analysis for SMRs.

Keywords: departure from nucleate boiling ratio (DNBR), Nusselt number, RELAP5 program, small modular reactor (SMR).

Classification number: 2.2

Từ các thông số ban đầu ở bảng 1, bán kính vùng hoạt $R_{\text{core}} = \sqrt{Q_t / (\pi \omega h)} = 0,798 \text{ m}$ [8]. Với các thông số cấu trúc hình học của vùng hoạt, tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt được xác định bởi công thức sau:

$$G = \chi \times Q_t / (h_{\text{out}} - h_{\text{in}}) \quad (1)$$

trong đó $h_{\text{in}} = 1334 \text{ kJ/kg}$, $h_{\text{out}} = 1464 \text{ kJ/kg}$, giá trị enthalpy của nước là hàm của áp suất và nhiệt độ lõi vào và lõi ra vùng hoạt, $P_{\text{in}} = 15,631 \text{ MPa}$, $P_{\text{out}} = 15,5 \text{ MPa}$, thành phần năng lượng chuyển hóa thành năng lượng nhiệt của vùng hoạt lò phản ứng $\chi = 0,9$ [9]. Thay các giá trị vào (1), tốc độ

dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt là $G = 1384,61 \text{ kg/s}$, với số bó nhiên liệu là 37, khi đó tốc độ dòng chất tải nhiệt qua một bó $G_{\text{FA}} = 41,96 \text{ kg/s}$. Nhiệt độ trung bình và mật độ trung bình của chất làm mát trong vùng hoạt $T_f = 310,55^\circ\text{C}$, $\bar{\rho} = 703,5 \text{ kg/m}^3$, với diện tích ô mạng bó nhiên liệu $f_{\text{FA}} = h_{\text{cell}}^2 = 5,48 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. Với các thông số loại bó nhiên liệu 17×17 được đưa ra trong bảng 1, khi đó tính toán được diện tích và tốc độ dòng trung bình của chất tải nhiệt qua một bó nhiên liệu là $S_{\text{FA}} = 3,88 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ và $\bar{w} = 1,5226 \text{ m/s}$. Đường kính thủy lực của bó nhiên liệu được xác định bởi công thức sau:

$$d_{\text{H-FA}} = 4S_{\text{FA}} / P_{\text{FA}} \quad (2)$$

trong đó chu vi thủy lực $P_{\text{FA}} = 8,564 \text{ m}$, từ (2) đường kính thủy lực bó nhiên liệu $1,8126 \times 10^{-2} \text{ m}$. Hệ số Reynolds đặc trưng cho chế độ chuyển động cưỡng bức của chất tải nhiệt, $Re = 2,321.10^5$ với hệ số dẫn nhiệt trung bình $\lambda_f = 0,5244 \text{ W/mK}$. Hệ số Prandtl đặc trưng cho tính chất vật lý của chất tải nhiệt, $Pr = 0,9656$ với hệ số nhớt động lực trung bình $\mu_f = 8,187 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$, nhiệt dung đẳng áp trung bình $c_{pf} = 6185,5 \text{ J/kg.K}$, và đặc trưng hình học của ô mạng thanh nhiên liệu $A = 0,0267$. Hệ số (chuẩn số) Nusselts (Nu) đặc trưng cho cường độ trao đổi nhiệt giữa chất tải nhiệt và bề mặt ngoài của nhiên liệu, vì đối lưu cưỡng bức nên hệ số Nu được xác định là hàm liên hệ giữa hệ số Pr và Re, khi đó hệ số Nu được xác định theo công thức sau:

$$Nu = A_x Re^{0,8} \times Pr^{0,4} \quad (3)$$

Theo (3), $Nu = 516,43$, khi đó hệ số truyền nhiệt được xác định theo công thức $\alpha = \lambda Nu / d_{\text{H-FA}}$, thay các giá trị vừa tính toán được thì $\alpha = 14942,24 \text{ W/mK}$.

Để đảm bảo khả năng hoạt động của lò phản ứng hạt nhân trong điều kiện hoạt động bình thường, cũng như trong điều kiện xảy ra sự cố thì thông lượng nhiệt tới hạn luôn lớn hơn thông lượng nhiệt bề mặt của nhiên liệu và tỷ số DNB lớn hơn 1,5 [6].

$$DNBR = \frac{q_{\text{cr}}}{q_s} > 1,5 \quad (4)$$

Hai giá trị, thông lượng nhiệt tới hạn q_{cr} và thông lượng nhiệt trên bề mặt nhiên liệu q_s được xác định theo (5) và (6) [8].

$$q_s = \chi \times \bar{q}_t / \pi \times d_2 \quad (5)$$

$$q_{\text{cr}} = \frac{0,894 X^{1/3}}{320 + 90,395 H} L_p' \left[g d_{\text{heat}} (g x a')^{1/3} \right]^{1/3} \times Pr^{1/3} \times Re^{1/5} \quad (6)$$

Từ công thức (5) và (6), các giá trị của tham số được thể hiện trong bảng 2.

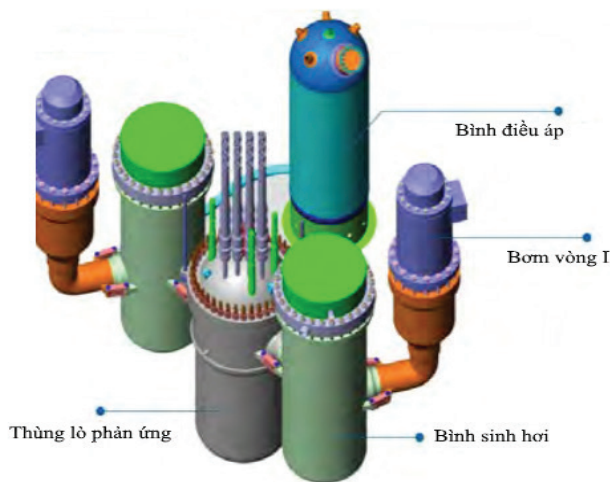
Bảng 2. Các giá trị của tham số trong công thức (5) và (6) [8].

Tham số	Giá trị
Thành phần năng lượng chuyển hóa thành năng lượng nhiệt của vùng hoạt lò phản ứng (X)	0,9
Công suất nhiệt tuyến tính $\bar{q}_l$ (kW/m)	9,307
Enthalpy tương đối của chất tải nhiệt (x)	-0,239
Hàm lượng hơi tổng (X)	-1,285
Emthalpy trung bình của chất tải nhiệt ($\bar{h}$, kJ/kg)	1399
Emthalpy của nước bão hòa ở áp suất trung bình (h' , kJ/kg)	1630
Emthalpy của hơi nước bão hòa ở áp suất trung bình (h'' , kJ/kg)	2596
Nhiệt lượng riêng hóa hơi của chất tải nhiệt (L, kJ/kg)	966,4
Gia tốc trọng trường (g, m/s ²)	9,81
Hệ số khuếch tán nhiệt (a' , m ² /s)	$1,205 \times 10^{-7}$

Từ các giá trị trong bảng 2, tính được $q_s = 280,808 \text{ kW/m}^2$ và $q_{cr} = 1598,017 \text{ kW/m}^2$, khi đó giá trị DNBR trung bình theo công thức (4) là 5,691.

2.2. Mô hình tính toán bằng chương trình RELAP5

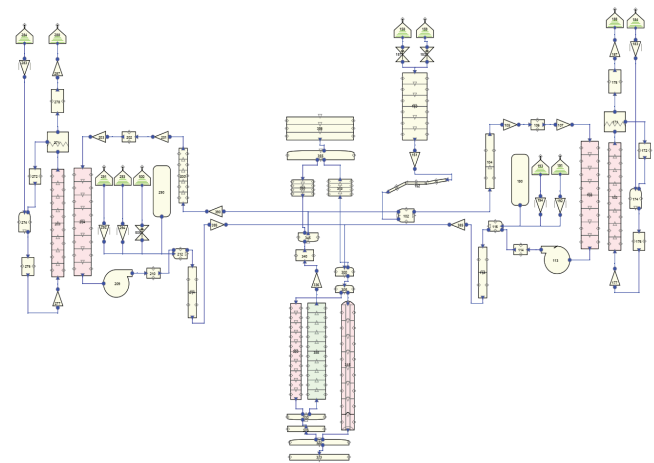
Cấu hình SMR được mô phỏng với các thông số đặc trưng đã được tính toán vật lý là dữ liệu điều kiện ban đầu đưa vào tập tin đầu vào của chương trình tính toán thủy nhiệt RELAP5 [7, 10]. Hệ thống thủy nhiệt của vòng sơ cấp và thứ cấp được đưa vào mô hình bao gồm: bơm tuần hoàn chính, thùng lò phản ứng, đường ống, bình sinh hơi, bình điều áp, hệ thống ống trong bình sinh hơi của vòng thứ cấp tương tự như thiết kế của loại ACPR50S.



Hình 2. Cấu trúc hệ thống thủy nhiệt của lò phản ứng ACPR50S [2].

Từ cấu trúc hệ thống thủy nhiệt của ACPR50S, mô hình hệ thống của SMR được thiết lập và sử dụng tính toán bằng chương trình RELAP5. Sơ đồ mô hình hóa bằng RELAP 5 được đưa ra ở hình 3. Trong đó, thùng lò phản ứng được chia thành các thành phần, vùng hoạt lò phản ứng (PIPE 335) khoảng dưới thùng lò (BRANCH 322), khoảng trên thùng lò (PIPE 356), bypass (PIPE 320), downcommer (PIPE315). Vòng tuần hoàn chính bao gồm các hệ thống: kênh nóng, bình sinh hơi, bơm, kênh lạnh. Các kênh

nóng với loại và số hiệu lần lượt là: BRANCH X02, PIPE X04 - Y00, SNGVOL X06 - Y02. Bình sinh hơi PIPE X108 - Y204, bơm tuần hoàn chính PUMP X13 - Y209. Kênh lạnh PIPE X14 - Y10, BRANCH X16 - Y12, PIPE X18 - Y14. Bình tích (Accumulator) gồm có ACCUM X90 - Y90, được nối với BRANCH X16 - Y12 ở kênh lạnh. Bình điều áp được mô tả với loại và số hiệu PIPE 150 được nối với kênh nóng của vòng tuần hoàn I tại BRANCH 102 bằng đường ống PIPE 152. Phía trên bình điều áp là hai van an toàn có số hiệu lần lượt là 153 và 157. Kết quả tính toán mô phỏng bằng chương trình RELAP 5 được so sánh với giá trị tính toán trong phần mô hình toán học như giá trị áp suất vòng sơ cấp, tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt, nhiệt độ theo chiều cao vùng hoạt và DNBR (với X và Y tương ứng là vòng tuần hoàn I và vòng tuần hoàn II).

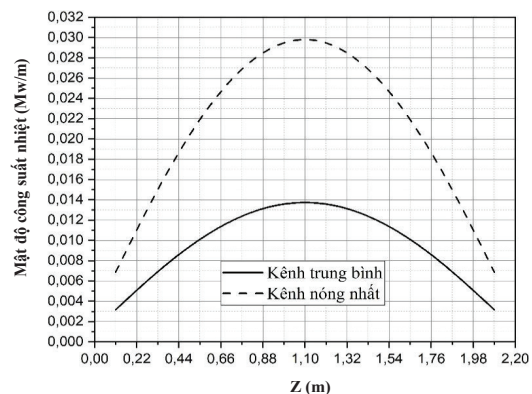


Hình 3. Sơ đồ mô hình hóa mô phỏng SMR bằng RELAP 5.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Mật độ công suất nhiệt theo chiều cao

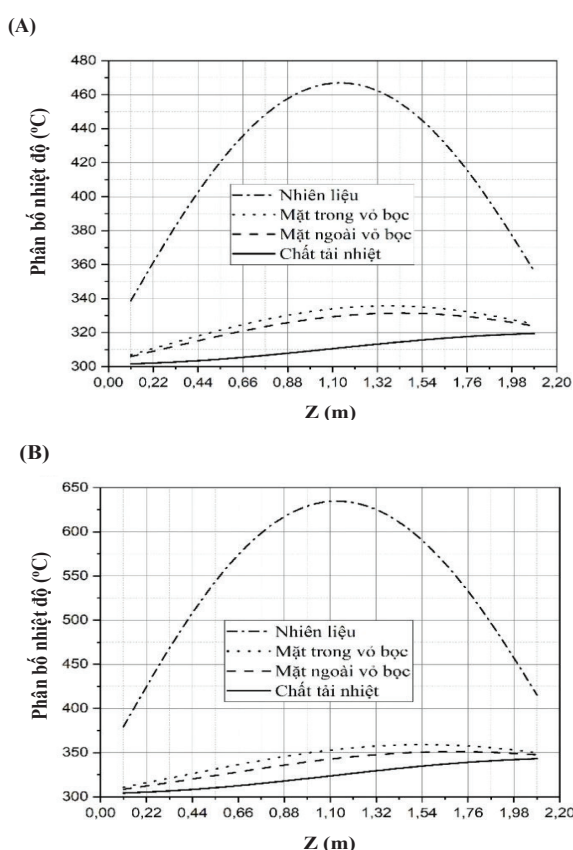
Với chiều cao phần nhiên liệu 2,2 m (bảng 1), dựa trên tính toán vật lý phân bố mật độ công suất nhiệt theo chiều cao và sau đó làm khớp lấy 10 đoạn để tiến hành khai báo trong tập tin đầu vào của RELAP5. Trong hình 4, tại vị trí giữa của phần thanh nhiên liệu, mật độ công suất nhiệt đạt giá trị lớn nhất 0,01378 MW/m tại kênh trung bình và 0,02991 MW/m tại kênh nóng nhất.



Hình 4. Mật độ công suất nhiệt theo chiều cao.

3.2. Phân bố nhiệt độ theo chiều cao

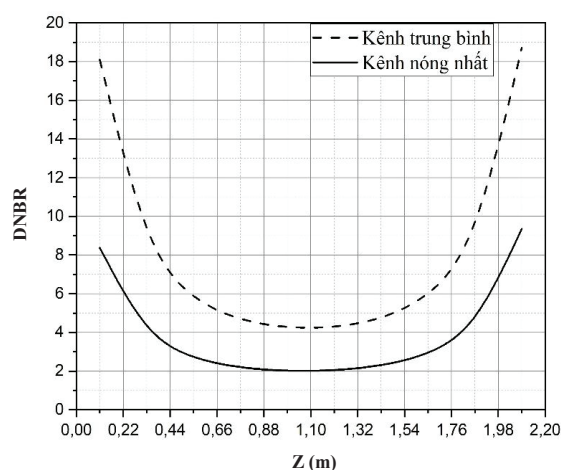
Tiếp theo phân bố công suất nhiệt theo chiều cao, nhóm tác giả tiến hành tính toán phân bố nhiệt độ tại kênh trung bình và kênh nóng nhất. Trong hình 5, phân bố nhiệt độ được tính từ nhiệt độ viên nhiên liệu, nhiệt độ bên trong vỏ bọc thanh nhiên liệu, nhiệt độ mặt ngoài thanh nhiên liệu và cuối cùng là nhiệt độ chất làm mát. Tại kênh trung bình, nhiệt độ chất tải nhiệt $T_{\min} = 301,57^{\circ}\text{C}$, $T_{\max} = 319,53^{\circ}\text{C}$ khi đó giá trị chênh lệch nhiệt độ là $17,96^{\circ}\text{C}$ (hình 5A). Tại kênh nóng nhất, nhiệt độ chất tải nhiệt $T_{\min} = 304,23^{\circ}\text{C}$, $T_{\max} = 343,20^{\circ}\text{C}$, khi đó giá trị chênh lệch nhiệt độ là $38,97^{\circ}\text{C}$ (hình 5B).



Hình 5. Phân bố nhiệt độ tại kênh trung bình (A) và kênh nóng nhất (B).

3.3. Đánh giá thông số DNBR

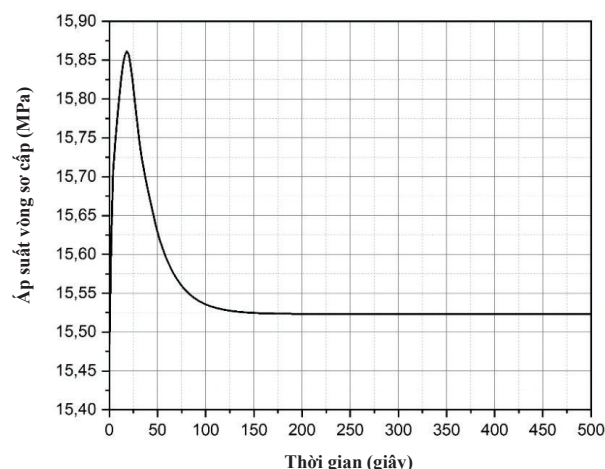
DNBR là một trong những thông số quan trọng để đánh giá khả năng hoạt động an toàn của lò phản ứng. DNBR được xác định dọc theo chiều cao phần nhiên liệu là 2,2 m và được chia thành 10 đoạn. Giá trị DNBR của kênh nóng nhất và kênh trung bình được thể hiện ở hình 6. DNBR có giá trị lớn hơn 150% là phù hợp với tiêu chí đánh giá khả năng hoạt động an toàn của lò phản ứng hạt nhân trong thiết kế [6, 11].



Hình 6. Giá trị tính toán DNBR theo chiều cao của nhiên liệu.

3.4. Giá trị áp suất hệ thống làm mát sơ cấp

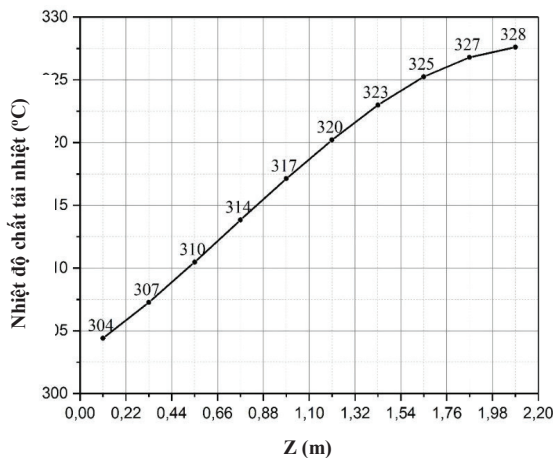
Với giá trị áp suất được khai báo theo bảng 1, kết quả thu được từ chương trình RELAP 5 cho thấy khoảng thời gian từ 0-150 giây là trạng thái hoạt động ban đầu của hệ thống được lược bỏ. Giá trị ổn định của áp suất vòng sơ cấp được xem xét đánh giá từ giây thứ 151 đến 500 giây, trong khoảng thời gian này, giá trị áp suất trung bình là 15,525 MPa (hình 7).



Hình 7. Giá trị áp suất vòng sơ cấp.

3.5. Nhiệt độ chất tải nhiệt qua vùng hoạt lò phản ứng

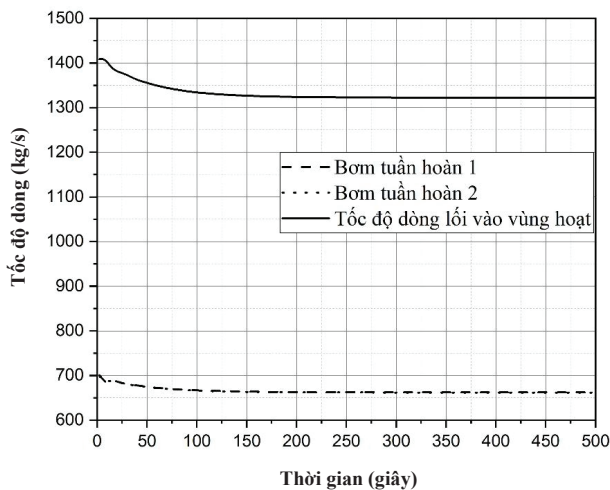
Với chiều cao của phần nhiên liệu là 2,2 m, khoảng cách mỗi đoạn 22 cm, nhiệt độ lõi vào và lõi ra vùng hoạt tương ứng là 299,3 và 321,8°C (bảng 1). Kết quả tính toán mô phỏng nhiệt độ của chất tải nhiệt dọc theo chiều cao của vùng hoạt được trình bày ở hình 8. Với giá trị nhiệt độ lõi vào 304,41°C và lõi ra 327,59°C tại thời điểm 400 giây khi lò phản ứng hoạt động ổn định, giá trị này có độ lệch 1,7% so với giá trị khai báo trong tập tin đầu vào.



Hình 8. Nhiệt độ của chất tải nhiệt trong vùng hoạt.

3.6. Tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt lò phản ứng

Từ kết quả tính toán trong trạng thái tĩnh (1), tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt là 1384,61 kg/s, giá trị này được khai báo trong tập tin đầu vào của RELAP5. Trong hình 9, tại thời điểm 400 giây, tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt là 1322,36 kg/s, tốc độ dòng chất tải nhiệt qua hai bơm tuần hoàn chính lần lượt là 662,39 và 661,87 kg/s. Độ lệch của tốc độ dòng qua vùng hoạt từ kết quả RELAP 5 so với kết quả của tính toán theo (1) là 4,71%, giá trị này có thể chấp nhận được do sự phân tán của dòng chảy qua các cấu trúc khác trong thùng lò phản ứng và hệ thống thủy nhiệt.



Hình 9. Tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành tính toán thủy nhiệt ở trạng thái tĩnh dựa theo các thông số đặc trưng của loại lò phản ứng mô đun nhỏ ACPR50S (bảng 1). Các thông số của vùng hoạt được xác định bao gồm bán kính vùng hoạt

(0,798 m), tốc độ dòng chất tải nhiệt qua vùng hoạt (1384,61 kg/s), chu vi thủy lực (8,564 m), hệ số Nu (516,43), khi đó hệ số truyền nhiệt tính toán được là 14942,24 W/mK, giá trị DNBR là 5,691 lớn hơn 150%. Có thể thấy rằng, loại SMR này đảm bảo vận hành an toàn với thiết kế đã được xác định. Bên cạnh đó, các kết quả này cùng với các kết quả tính toán trong thời gian tới về kích thước hình học của thùng lò, hệ thống thủy nhiệt và hệ thống an toàn sẽ được khai báo trong tập tin đầu vào của RELAP5 để sử dụng cho tính toán chuyển tiếp và phân tích sự cố cho SMR.

Nghiên cứu này chỉ thực hiện tính toán các giá trị trung bình ở trạng thái vận hành ổn định, chưa tính đến các trạng thái chuyển tiếp hay sự cố. Kết quả của nghiên cứu là bước khởi đầu quan trọng cho tính toán thiết kế lò phản ứng mô đun nhỏ hoàn chỉnh và chuẩn bị cho tính toán phân tích an toàn sau này. Đồng thời, nghiên cứu này góp phần nâng cao năng lực của nhóm nghiên cứu, giúp xây dựng và phát triển đội ngũ nhân lực chất lượng cao cho ngành hạt nhân trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] IAEA (1997), *Introduction to Small and Medium Reactors in Developing Countries*, IAEA-TECDOC-999.
- [2] IAEA (2020), *Advances in Small Modular Reactor Technology Developments, A Supplement to: IAEA Advanced Reactors Information System*.
- [3] JSC-Afrifantov OKB Mechanical Engineering (OKBM) (2013), *KLT40S*, <https://aris.iaea.org/PDF/KLT-40S.pdf>, accessed 3 March, 2022.
- [4] Peter Lobner (2021), *China's CGN ACPR50S Floating Nuclear Power Plant (FNPP) Concept*, <https://lynceans.org/wp-content/uploads/2021/05/ChinaCGN-ACPR50S-FNPP-converted.pdf>, accessed 3 March, 2022.
- [5] T.V. Phu, T.H. Nam, H.V. Khanh (2020), "Application of evolutionary simulated annealing method to design a small 200 MWt reactor core", *Nuclear Science and Technology*, **10(4)**, pp.16-23.
- [6] China General Nuclear Power Corporation, China Nuclear Power Technology Research Institute (2017), *Design, Applications and Siting Requirements of CGN ACPR50(S)*, Natural Energy Powering Nature, 56pp.
- [7] US NRC (2004), *Westinghouse AP1000 Design Control Document Rev. 19 - Tier 2 Chapter 4 - Reactor - Section 4.4 Thermal and Hydraulic Design*, <https://www.nrc.gov/reading-rm/doc-collections/nuregs/staff/sr1793/initial/index.html>, accessed 3 March, 2022.
- [8] V.I. Boyko, F.P. Koshelev, I.V. Shamanin, et al. (2009), *Neutron-Physical and Thermal Hydraulic Calculation of a Thermal Neutron Reactor*, Textbook, Tomsk: Tomsk Polytechnic University, 504pp.
- [9] K.N. Ivanov (2015), *Multiphase Flow Dynamics 5: Nuclear Thermal Hydraulics*, 3rd Edition, Springer International Publishing Switzerland, ISBN 9783-319-15155-7.
- [10] Nuclear Safety Analysis Division, U.S. Nuclear Regulatory Commission (2002), *Relap5/Mod3.3 Code Manual Volume II: Appendix A Input Requirements*.
- [11] IAEA-TECDOC-1332 (2003), *Safety Margins of Operating Reactors Analysis of Uncertainties and Implications for Decision Making*.

Xác định các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrat trên xúc tác Cu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis và sắc ký khí online

Trương Thị Bình Giang^{1,2,3}, Dương Tuấn Hưng¹, Vũ Đức Lợi⁴, Hoàng Thị Hương Thảo^{1*}

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

²Khoa Hóa học, Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, phường Trường Thi, TP Vinh, tỉnh Nghệ An, Việt Nam

³Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴Viện KH&CN Việt Nam - Hàn Quốc, Khu Công nghệ cao Hòa Lạc, km29 Đại lộ Thăng Long, xã Thạch Hòa, huyện Thạch Thất, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 31/10/2022; ngày chuyển phản biện 4/11/2022; ngày nhận phản biện 18/11/2022; ngày chấp nhận đăng 22/11/2022

Tóm tắt:

Ô nhiễm nitrat (NO_3^-) trong hệ thống nước thải và nước ngầm đang là một vấn đề cấp thiết cần được giải quyết không chỉ ở Việt Nam mà còn ở nhiều quốc gia khác trên thế giới. Hiện nay, với nền khoa học phát triển có rất nhiều phương pháp xử lý nitrat, trong đó điện hóa để khử nitrat được đánh giá là một phương pháp tiềm năng vì khả năng chọn lọc sản phẩm phản ứng của nó. Tuy nhiên, việc nghiên cứu này hiện còn bị hạn chế bởi sự thiếu hụt các phương pháp phân tích phù hợp để xác định các sản phẩm của phản ứng khử nitrat. Trong nghiên cứu này, hệ điện phân bán liên tục (Semi-flow cell) được thiết kế và sử dụng để khử nitrat, nhờ đó sản phẩm khí của phản ứng khử nitrat được dẫn trực tiếp vào sắc ký khí để phân tích. Sau phản ứng, quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để xác định các sản phẩm NO_2^- và NH_4^+ trong dung dịch chất điện ly. Hoạt tính và các sản phẩm khử nitrat của điện cực Cu đã được khảo sát cho thấy sự phù hợp của thiết kế thí nghiệm cũng như các phép phân tích đối với phương pháp khử nitrat bằng điện hóa.

Từ khóa: Cu, điện hóa, khử nitrat, quang phổ hấp thụ UV-Vis, sắc ký khí, xúc tác.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Đặt vấn đề

Nitơ là một nguyên tố phổ biến trên trái đất, trong tự nhiên nitơ tồn tại và chuyển hóa qua lại dưới nhiều dạng hợp chất khác nhau. Trong đó, nitrat được coi là một chất có hại trong môi trường [1-3]. Ở nồng độ thấp nitrat được coi là chất không độc hại. Tuy nhiên, sự tích tụ của nitrat lại có thể gây hại nghiêm trọng đến môi trường cũng như sức khỏe của con người, đặc biệt là trẻ nhỏ và phụ nữ có thai [3, 4]. Do đó, ô nhiễm nitrat là một vấn đề lớn của toàn cầu, không chỉ ở Việt Nam mà còn được nhiều quốc gia khác quan tâm.

Có rất nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và ứng dụng để xử lý ô nhiễm nitrat trong nước, ví dụ như phương pháp trao đổi ion, phương pháp vi sinh, thẩm thấu ngược, phương pháp khử hóa học [1]. Trong đó, phương pháp vi sinh và thẩm thấu ngược là các phương pháp phổ biến nhất tại Việt Nam hiện nay [5]. Mỗi phương pháp kể trên có nhiều ưu điểm cũng như nhược điểm riêng. Tuy nhiên, hầu hết chúng đều đòi hỏi chi phí tương đối lớn, khó bảo trì, nhạy cảm với môi trường phản ứng và có khả năng tạo ra nhiều sản phẩm phụ. Do đó, việc phát triển một phương pháp mới để loại bỏ nitrat vừa tiết kiệm vừa hiệu quả là rất cần thiết. Gần đây, phương pháp khử nitrat bằng điện hóa thu hút nhiều sự đầu tư nghiên cứu vì hiệu quả xử lý cao với bất kỳ loại nước nào, khả năng xử lý diện rộng với mức đầu tư và chi phí bảo trì thấp. Ngoài ra, khử nitrat bằng điện hóa là một kỹ thuật tương đối đơn giản chỉ cần thao tác một bước nhưng vẫn có khả năng kiểm soát tốt các sản phẩm chính và sản phẩm phụ của quá trình xử lý.

Rất nhiều loại vật liệu đã cho thấy hoạt tính tiềm năng trong việc xử lý nitrat bằng điện hóa, ví dụ như kim loại quý Pd [6], Pt [7, 8], kim loại chuyển tiếp Cu [7-9], Ni [7], và cả những hợp kim của chúng như CuPt [10], CuSn [11], CuNi [12], CuPb [12], SnPt [13], SnPd [13, 14]. Phản ứng khử nitrat có thể cho ra rất nhiều sản phẩm với độ chọn lọc khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, cũng như bản chất của điện cực. Các sản phẩm của quá trình khử nitrat có thể bao gồm tất cả hoặc một vài hóa chất sau: N_2 , NH_4^+ , NO_2^- và có thể có cả NO, NO_2 , N_2O [15-17].

Một trong những nút thắt lớn nhất của việc nghiên cứu phát triển phương pháp này là sự thiếu hụt các phương pháp phù hợp để xác định các sản phẩm của phản ứng khử nitrat, dẫn đến việc khó đánh giá chính xác hiệu quả của các xúc tác phản ứng. Trong đa phần các công bố trước đây, chỉ các thành phần anion hòa tan trong nước, ví dụ như NH_4^+ , NO_2^- được phân tích định lượng, còn thành phần khí như N_2 sẽ không được phân tích định lượng trực tiếp mà được ngoại suy từ hàm lượng các anion với giả thuyết rằng các sản phẩm chỉ bao gồm NH_4^+ , NO_2^- , N_2 và tổng hiệu suất luôn là 100% [18]. Điều này dẫn đến rất nhiều sai số trong việc xác định hàm lượng, từ đó xác định độ chọn lọc của phương pháp khử nitrat bằng điện hóa.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã ghép nối hệ phân tích sắc ký khí với hệ phản ứng điện hóa để phân tích trực tiếp sản phẩm N_2 của phản ứng khử nitrat ngay khi phản ứng khử vẫn đang tiếp tục diễn ra. Sau đó, quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để phân tích NO_2^- và NH_4^+ sau phản ứng khử.

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

Determination of nitrate reduction reaction products on Cu catalyst by UV-Vis spectroscopy and online gas chromatography

Thi Binh Giang Truong^{1, 2, 3}, Tuan Hung Duong¹,
Duc Loi Vu⁴, Thi Huong Thao Hoang^{1*}

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

²College of Education, Vinh University,

182 Le Duan Street, Truong Thi Ward, Vinh City, Nghe An Province, Vietnam

³Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,

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

⁴Vietnam - Korea Institute of Science and Technology, Hoa Lac Hi-Tech Park,
km29 Thang Long Avenue, Thach Hoa Commune, Thach That District, Hanoi, Vietnam

Received 31 October 2022; revised 18 November 2022; accepted 22 November 2022

Abstract:

Nitrate, well-known as a harmful contaminant in waste and groundwater systems, is an issue in Vietnam and many other countries globally. Many techniques have been developed for the treatment of nitrated polluted water, in which the electrochemical reduction of nitrate is attracting many researchers due to its high treatment efficiency with any type of water, scalability with low investment, and maintenance costs. A key challenge to study the electrochemical reduction of nitrate is determining reaction products conveniently and accurately for better evaluation of the yield and efficiency of the main products on each catalyst. In this study, a semi-flow cell was developed and utilized as an electrochemical cell for the reduction of nitrate, allowing the gas to flow directly into the gas chromatography (GC) for N_2 detection during the reaction. Meanwhile, UV-Vis spectroscopy was utilized to detect NO_2^- and NH_4^+ after the reaction. The nitrate reduction on the Cu cathode was tested to prove the suitability of the electrolysis and analysis setup for the nitrate reduction reaction.

Keywords: Cu, electrocatalyst, electrochemical nitrate reduction reaction, electrochemistry, gas chromatography, UV-Vis spectroscopy.

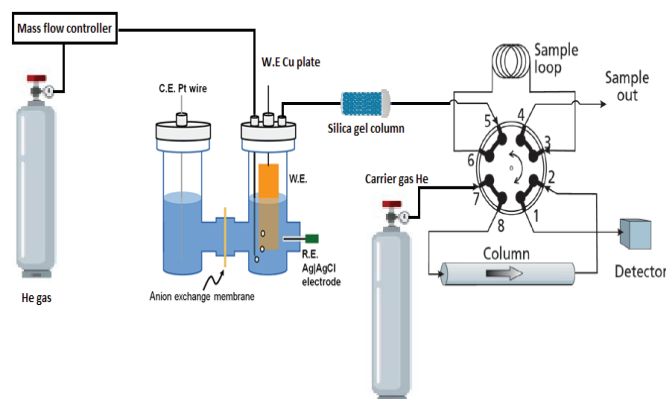
Classification number: 2.4

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm: Thiết bị cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ); máy quang phổ UV-Vis (Cintra 4040, Australia); Thiết bị sắc ký khí Agilent 6890N; Detector dẫn nhiệt (TCD); cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2 mm); thiết bị điện hóa Metrohm 797 VA; lưu lượng kế có kiểm soát (Mass flow controller) Cole-Parmer Gas Mass Flow Controller. Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết phân tích.

Hệ phân tích sắc ký khí ghép nối online



Hình 1. Hệ phân tích sắc ký khí ghép nối online với hệ phản ứng điện hóa.

Trong nghiên cứu này, hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) được thiết kế và sử dụng như ở hình 1, tương tự như trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [19, 20]. Hệ phản ứng điện hóa ở đây là hệ điện phân bán liên tục, trong đó khí phản ứng được bơm liên tục vào và sau đó ra khỏi hệ phản ứng, trong khi dung dịch điện ly được giữ không đổi bên trong bình phản ứng trong suốt quá trình. Đường khí vào của bình phản ứng điện hóa được nối với bình khí He thông qua hệ kiểm soát lưu lượng. Đường khí ra của bình phản ứng điện hóa được nối với cột silica gel để loại bỏ hết hơi nước trong khí đi ra trước khi đưa vào GC. Lưu lượng khí He 10 ml/phút đưa vào bình phản ứng để đưa các khí sản phẩm của phản ứng ra khỏi bình phản ứng và theo dòng đi vào hệ phân tích GC. Với thiết kế hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) này, sản phẩm khí của phản ứng điện hóa được đưa trực tiếp vào GC mà không cần thông qua một bình chứa mẫu trung gian nào. Khí sản phẩm của phản ứng điện hóa được tiến hành phân tích bởi sắc ký khí Agilent 6890N; Detector dẫn nhiệt (TCD); cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2 mm); nhiệt độ Injector 50°C; nhiệt độ Detector 100°C.

2.2. Phản ứng khử nitrat bằng điện hóa

Hoạt tính khử điện hóa nitrat được đánh giá bằng phương pháp Voltammetry vòng (CV) và phương pháp dòng - thời gian (CA) tại điều kiện nhiệt độ áp suất khí quyển trên thiết bị cực phổ Metrohm 797 VA. Trong đó, điện cực Cu là điện cực làm việc, điện cực lưới Pt là điện cực phụ trợ và điện cực Ag/AgCl là điện cực so sánh. Điện cực so sánh được đặt gần điện cực làm việc để đo thế hoạt động của điện cực này. Thế của điện cực so sánh được hiệu chuẩn hàng ngày trước mỗi thí nghiệm. Hiệu điện thế được báo cáo so với điện cực hydro thuận nghịch (RHE). Điện cực làm việc là tấm Cu tinh khiết (99,99%). Một mặt của tấm Cu này được phủ epoxy để ngăn không cho phản ứng điện hóa xảy ra trên mặt đó và chỉ cho phép phản ứng điện hóa xảy ra trên một mặt của tấm Cu. Dung dịch chất điện ly bao gồm Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M. Điện cực phụ trợ và điện cực làm việc được ngăn cách bởi màng Nafion 117 trong bình phản ứng 2 ngăn hình chữ H (hình 1) để tránh các sản phẩm khử của phản ứng bị oxy hóa ngược lại tại điện cực phụ trợ.

2.3. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử nitrat

Dây khí chuẩn N_2 trong khoảng nồng độ 0-0,5% được chuẩn bị bằng cách pha loãng khí N_2 siêu tinh khiết (99,999%) với khí He siêu tinh (99,999%) bằng hai bộ lưu lượng kế (mass flow controllers). Sau đó, hỗn hợp khí N_2 và He với nồng độ xác định được đưa vào thiết bị sắc ký khí để phân tích. Dây dung dịch chuẩn của NO_2^- 0-0,1 mM và NH_4^+ 0-0,048 mM được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch chuẩn tương ứng từ 1000 xuống 10 ppm sau đó xuống nồng độ mong muốn.

Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu trong phản ứng khử nitrat được khảo sát ở các thế: -0,4, -0,7, -1,0 V vs. RHE. Dòng khí He với tốc độ dòng 10 ml/phút được đẩy qua hệ thống ống dẫn và bình phản ứng ít nhất 1 giờ trước khi tiến hành phản ứng để loại bỏ tất cả khí có trong hệ thống ống dẫn, trong bình phản ứng, cũng như khí hòa tan trong dung dịch chất điện ly. Sau đó, 3 phép đo GC liên tiếp sẽ được tiến hành để đo mẫu trắng của thí nghiệm trước khi phản ứng. Mẫu trắng trong phép đo GC này là mẫu trước khi phản ứng khử nitrat bằng phương pháp điện hóa diễn ra, do đó trong mẫu trắng chỉ chứa khí đẩy He và lượng vô cùng nhỏ không khí còn trong hệ thống. Phản ứng khử nitrat được tiến hành trong 30 phút với khí He liên tục được thổi qua hệ thống trong suốt quá trình phản ứng. Sau 30 phút phản ứng, 3 phép đo GC liên tiếp sẽ được thực hiện để đo nồng độ của khí N_2 . Nồng độ %V của N_2 được tính toán từ diện tích pic GC và đường chuẩn tương quan giữa nồng độ và diện tích pic GC của N_2 (hình 2A). Do tốc độ của dòng khí được kiểm soát cố định, từ đó số mol khí N_2 trong 1 giây được xác định. Sử dụng công thức Faraday ta có thể tính ra cường độ dòng điện được dùng để sinh ra N_2 .

Các sản phẩm trong dung dịch chất điện ly sau 30 phút phản ứng bao gồm NH_4^+ và NO_2^- được phân tích bằng quang phổ hấp thụ UV-Vis (Cintra), sử dụng hai phương pháp lần lượt là indophenol blue để phân tích NH_4^+ tại bước sóng 630 nm và naphthyl ethylenediamine để phân tích NO_2^- tại bước sóng 543 nm (hình 2B, 2C) [21]. Nồng độ của NH_4^+ và NO_2^- được tính toán dựa vào đường chuẩn và kết quả độ hấp thụ UV-Vis. Sau đó, cường độ dòng điện dùng để tạo ra NH_4^+ và NO_2^- được tính toán từ nồng độ của chúng sử dụng công thức Faraday. Hiệu suất Faraday (Faradaic efficiency - FE) của các sản phẩm được tính dựa trên cường độ dòng điện tạo ra sản phẩm đó và cường độ dòng điện tổng của các phản ứng khử theo công thức sau:

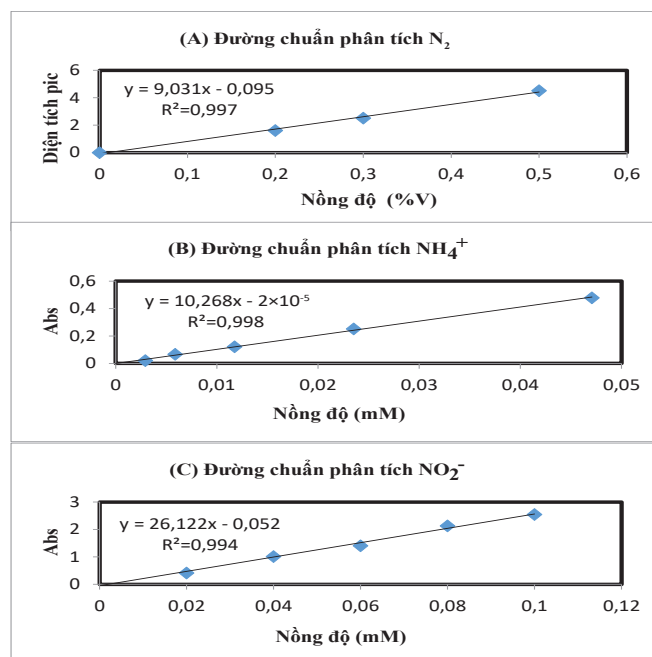
$$FE (\%) = \frac{\text{Cường độ dòng điện tạo ra sản phẩm}}{\text{Cường độ dòng điện tổng của các phản ứng khử}} \times 100\%$$

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử nitrat

Hình 2A là đường chuẩn phân tích của khí N_2 . Các thông số của thiết bị GC, khoảng tuyến tính và xác định giá trị sử dụng của phương pháp đã được khảo sát trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [19, 20]. Trong đó, khoảng tuyến tính của phép phân tích

khí N_2 trên hệ GC này là 0-100% với giới hạn phát hiện (MDL) là 0,020%. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thiết lập đường chuẩn 0-0,5% để phù hợp với khoảng nồng độ tương đối nhỏ của N_2 sinh ra từ phản ứng khử nitrat. Đường chuẩn phân tích N_2 như sau: $y = 9,031x - 0,095$ với $R^2=0,997$.



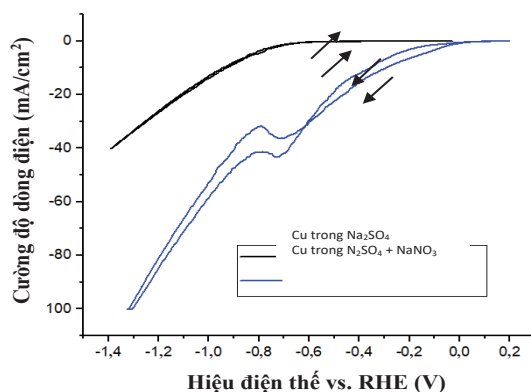
Hình 2. Đường chuẩn phân tích của N_2 (A), NH_4^+ (B) và NO_2^- (C).

Hình 2B và 2C là đường chuẩn phân tích NH_4^+ và NO_2^- . Sau khi tối ưu để độ pha loãng mẫu là nhỏ nhất (≤ 50 lần), đường chuẩn của NH_4^+ được dựng trong khoảng nồng độ 0-0,048 mM và đường chuẩn của NO_2^- 0-0,1 mM. Đường chuẩn phân tích của NH_4^+ thu được là $y = 10,268x - 2 \times 10^{-5}$ với $R^2=0,998$. Đường chuẩn phân tích của NO_2^- thu được là $y = 26,122x - 0,052$ với $R^2=0,994$.

3.2. Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu cho phản ứng khử nitrat

Hình 3 là CV của điện cực Cu trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M (đường màu đen) và trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M (đường màu xanh) với tốc độ quét thế 10 mV/s. Cường độ dòng điện thu được có giá trị nhỏ hơn 0 thể hiện dòng khử của phản ứng khử nitrat và phản ứng khử nước tạo H_2 . Thí nghiệm kiểm soát của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 nhưng không chứa $NaNO_3$ cho thấy cường độ dòng khử tương đối thấp. Trong khi đó, cường độ dòng khử của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 và $NaNO_3$ cho kết quả cao hơn và dòng khử cũng bắt đầu ở thế khử thấp hơn. Cụ thể, dòng khử của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 và $NaNO_3$ bắt đầu từ $\sim -0,0$ V vs. RHE, trong khi trong dung dịch chứa 0,5 M Na_2SO_4 là $\sim -0,7$ V vs. RHE. Cường độ dòng khử của Cu trong dung dịch có $NaNO_3$ là ~ 100 mA/cm² tại -1,3 V vs. RHE, cao hơn 3 lần so với dòng khử trong dung dịch không chứa $NaNO_3$ ~ 33 mA/cm² tại -1,3 V vs. RHE. Trong khi phổ CV của Cu trong dung dịch chỉ chứa Na_2SO_4 không chứa $NaNO_3$ không có pic do quá trình khử nước tạo H_2 là

phản ứng một bước - một electron và không bị giới hạn bởi khuếch tán của nước tới bề mặt điện cực. Còn phổ CV của Cu trong dung dịch chứa cả Na_2SO_4 và NaNO_3 xuất hiện pic ở khoảng thế từ -0,7 V đến -0,8 V vs. RHE trong cả đường quét anot và cathot do quá trình khử nhiều bước - nhiều electron và tạo ra các sản phẩm khử khác nhau. Cũng vì lý do này, nên đường quét anot và cathot của Cu trong dung dịch Na_2SO_4 (màu đen) gần như hoàn toàn trùng khớp nhau, trong khi đường quét anot và cathot của Cu trong dung dịch Na_2SO_4 và NaNO_3 không trùng nhau do sự hình thành của các sản phẩm khử trong quá trình quét. Những sự khác biệt trên của CV trong hai trường hợp cho thấy nitrat đã được khử trên điện cực Cu khi dung dịch chất điện ly có chứa nitrat. Để xác định một cách định lượng hiệu suất của phản ứng khử nitrat cũng như hiệu suất riêng của từng sản phẩm khử, chúng tôi đã sử dụng GC và UV-Vis để phân tích các sản phẩm khí và lỏng của phản ứng khử nitrat.



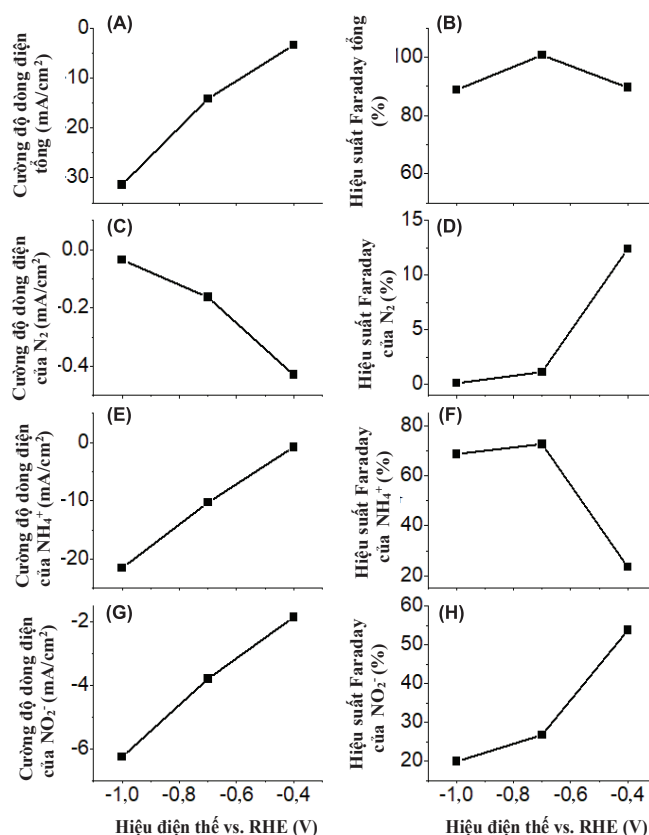
Hình 3. Phổ CV của điện cực Cu trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M (đường màu đen) và trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + NaNO_3 0,1 M (đường màu xanh) với tốc độ quét thế 10 mV/s.

3.3. Các sản phẩm của quá trình khử nitrat trên điện cực

Hình 4 thể hiện cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của tổng phản ứng khử nitrat và các sản phẩm chính của phản ứng này (N_2 , NH_4^+ và NO_2^-) tại các thế khử khác nhau. Tổng cường độ dòng khử tăng lên khi thế khử tăng lên (âm hơn), và đạt -30 mA/cm² tại -1,0 V vs. RHE. Cường độ dòng khử của điện cực Cu trong nghiên cứu này là tương đối cao so với các nghiên cứu đã được báo cáo trước đây [11]. Điều này có thể là do việc sục He trong suốt quá trình phản ứng đã giúp việc khuếch tán trong dung dịch được tốt hơn dẫn đến dòng khử cao hơn. Gần đây, các thí nghiệm trong hệ phản ứng liên tục (flow cell) với dòng chất điện ly chảy liên tục qua bề mặt điện cực cũng đã cho thấy hiệu quả đáng kể trong việc tăng khuếch tán của chất phản ứng đến bề mặt điện cực, giúp tăng hoạt tính điện hóa của điện cực lên nhiều lần [22]. Tuy thiết kế bán liên tục trong nghiên cứu này không cho phép chất điện ly chảy liên tục nhưng hoạt tính của phản ứng vẫn có được lợi thế như trong bình phản ứng liên tục. Hình 4B cho thấy, tổng hiệu suất Faraday của các sản phẩm chính là 88-100%. Điều này cho thấy, thiết kế của hệ thí nghiệm này là phù hợp với mục tiêu phân tích các sản phẩm chính của quá trình khử nitrat.

Hình 4G và 4H cho thấy, ở hiệu điện thế thấp (-0,4 V vs RHE), phản ứng khử chủ yếu sinh ra NO_2^- (cường độ dòng điện dùng để tạo NO_2^- ~ -2mA/cm² và hiệu suất Faraday tạo NO_2^- ~54%). Ở hiệu điện thế cao hơn, cường độ dòng điện tạo NO_2^- có xu hướng tăng nhẹ cùng với sự tăng lên của tổng cường độ dòng điện, tuy nhiên hiệu suất Faraday của NO_2^- lại có xu hướng giảm đi khi hiệu điện thế âm hơn. Hình 4C và hình 4D cho thấy, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của N_2 tương đối thấp ở hiệu điện thế thấp và có xu hướng giảm về ~0 khi hiệu điện thế âm hơn.

Hình 4E và 4F cho thấy, ở hiệu điện thế thấp, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của NH_4^+ tương đối nhỏ so với NO_2^- . Tuy nhiên, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của NH_4^+ lại tăng lên đáng kể khi hiệu điện thế âm hơn. Hiệu suất Faraday của NH_4^+ đạt giá trị cao nhất ~70% ở -0,7 V vs. RHE và duy trì ở mức này ở -1 V vs. RHE. Kết quả này tương đồng với báo cáo trước đây cho thấy, Cu tạo ra sản phẩm chính là NH_3 ở hiệu điện thế âm lớn [11]. Trong nghiên cứu này không thu được tín hiệu của H_2 và NO_x trên phổ GC.



Hình 4. Cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday tương ứng của tổng phản ứng khử nitrat (A, B), N_2 (C, D), NH_4^+ (E, F) và NO_2^- (G, H) trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + NaNO_3 0,1 M.

Các số liệu trên cho thấy, tại thế khử thấp NO_2^- là sản phẩm chính của phản ứng khử với FE lên đến 54%, còn tại thế khử cao (thế khử âm lớn) NH_4^+ là sản phẩm chính của phản ứng khử với FE lên đến 70%. Hiện tượng này phù hợp với kết quả của các nghiên

cứ trước đây đã chứng minh rằng, trên điện cực Cu thì NO_3^- đầu tiên sẽ được khử tạo ra NO_2^- thông qua quá trình chuyển hóa một electron, sau đó NO_2^- sẽ bị khử tiếp thông qua quá trình chuyển hóa nhiều electron để tạo ra chuỗi sản phẩm tiếp theo với số oxy hóa thấp hơn [9, 11].

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thiết kế và sử dụng hệ phản ứng bán liên tục kết hợp online với hệ sắc ký (EC-GC) để xác định trực tiếp và ngay tức thời sản phẩm khí N_2 ngay khi nó được sinh ra do phản ứng khử nitrat trong khi phản ứng vẫn đang tiếp tục diễn ra. Quang phổ UV-Vis cũng đã được sử dụng để xác định NO_2^- và NH_4^+ trong dung dịch chất điện ly sau khi phản ứng khử nitrat diễn ra. Hoạt tính điện hóa khử nitrat của điện cực Cu đã được tiến hành khảo sát bằng phương pháp CV và phương pháp dòng - thời gian. Các sản phẩm của quá trình khử này đã được tiến hành và cho thấy tổng hiệu suất các sản phẩm ~100%, chứng minh rằng thiết kế thí nghiệm điện hóa và phân tích trong nghiên cứu này là phù hợp cho nghiên cứu phản ứng khử điện hóa nitrat.

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 104.05-2018.02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kapoor, T. Viraraghavan (1997), "Nitrate removal from drinkingwater - Review", *J. Environ. Eng. - ASCE*, **123**(4), pp.371-380, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:4(371).
- [2] D.S. Powlson, T.M. Addiscott, N. Benjamin, et al. (2008) "When does nitrate become a risk for humans?", *J Environ. Qual.*, **37**(2), pp.291-295, DOI: 10.2134/jeq2007.0177.
- [3] I.U. Haque, M. Tariq (2010), "Electrochemical reduction of nitrate: A review", *J. Chem. Soc. Pakistan*, **32**(3), pp.396-418.
- [4] Archana, S.K. Sharma, R.C. Sobti (2012), "Nitrate removal from ground water: A review", *J. of Chem.*, **9**(4), pp.1667-1675, DOI: 10.1155/2012/154616.
- [5] L.V. Cat (2007), Treatment of wastewater rich in nitrogen and phosphorus compounds, Vietnam Natural Science and Technology publication, 605pp (Vietnamese).
- [6] J.F.E. Gootzen, L. Lefferts, J.A.R.V. Veen (1999), "Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium", *Appl. Catal. A: Gen.*, **188**(1-2), pp.127-136, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00221-5.
- [7] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, et al. (2001), "Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **31**, pp.1185-1193, DOI: 10.1023/A:1012755222981.
- [8] G.E. Dima, A.C.A.D. Vooyo, M.T.M Koper (2003), "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions", *J. Electroanal. Chem.*, **554-555**, pp.15-23, DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01443-2.

- [9] G.E. Badea (2009), "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution", *Electrochim. Acta*, **54**(3), pp.996-1001, DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.003.
- [10] S. Kerkeni, E.L. Pitara, J. Barbier (2002), "Copper-platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite", *Catal. Today*, **75**(1-4), pp.35-42, DOI: 10.1016/S09205861(02)00041-X.
- [11] C. Polatides, G. Kyriacou (2005), "Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes-reaction kinetics on bronze cathode", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, pp.421-427, DOI: 10.1007/s10800-004-8349-z.
- [12] L. Li, Y. Yun, Y.Z. Zhang, et al. (2018), "Electrolytic reduction of nitrate on copper and its binary composite electrodes", *J. Alloy. Compd.*, **766**, pp.157-160, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.004.
- [13] M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, et al. (2017), "Electrocatalytic nitrate reduction on well-defined surfaces of tin-modified platinum, palladium and platinum-palladium single crystalline electrodes in acidic and neutral media", *J. Electroanal. Chem.*, **800**, pp.46-53, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.01.020.
- [14] Y.Y. Birdja, J. Yang, M.T.M. Koper (2014), "Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes", *Electrochim. Acta*, **140**, pp.518-524, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.011.
- [15] G. Kreysa, K.I. Ota, R.F. Savinell (2014), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer, 115pp.
- [16] T. Yoshioka, K. Iwase, S. Nakanishi, et al. (2016), "Electrocatalytic reduction of nitrate to nitrous oxide by a copper-modified covalent triazine framework", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(29), pp.15729-15734, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10962.
- [17] M. Duca, M.T.M. Koper (2012), "Powering denitrification: The perspectives of electrocatalytic nitrate reduction", *Energ. Environ. Sci.*, **12**, pp.9726-9742, DOI: 10.1039/C2EE23062C.
- [18] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini, et al. (2019), "A continuous process for the catalytic reduction of water nitrate", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**(1), DOI: 10.1016/j.jece.2018.11.052.
- [19] T.T.B. Giang, D.T. Hung, V.D. Loi, et al. (2021), "Online determination of N_2 and H_2 products of nitrate electrochemical reduction reaction using TCD thermal detector gas chromatography", *Journal of Analysis of Physical Chemistry and Biology*, **3**, pp.61-66 (Vietnamese).
- [20] H.T.H. Thao, N.T.N. Bich, D.T. Hung, et al. (2020), "Online determination of CO , CO_2 , H_2 gases using chromatographygas thermal conductivity detector TCD", *Journal of Analysis of Physical Chemistry and Biology*, **3**, pp.21-26 (Vietnamese).
- [21] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice (2017), *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1504pp.
- [22] T. Noel, Y.R. Cao, G. Laudadio (2019), "The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry", *Acc. Chem. Res.*, **52**(10), pp.2858-2869, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00412.

Nghiên cứu đánh giá khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn của màng nhựa trên cơ sở tinh bột sắn và nhựa poly(butylene adipate-co-terephthalate) theo phương pháp định lượng CO₂ sinh ra

Vũ Minh Đức¹, Nguyễn Thanh Liêm¹, Đặng Thị Kim Chi², Nguyễn Châu Giang^{1*}

¹Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Lê Đại Hành, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Hội Bảo vệ Thiên nhiên và Môi trường Việt Nam, 14 Trần Bình Trọng, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, TP Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/8/2022; ngày chuyển phản biện 17/8/2022; ngày nhận phản biện 29/8/2022; ngày chấp nhận đăng 1/9/2022

Tóm tắt:

Ô nhiễm rác thải nhựa (nilon) đang là vấn đề nhức nhối trên toàn thế giới, trong đó Việt Nam thuộc nhóm 10 nước có mức ô nhiễm cao nhất. Chính vì vậy, việc nghiên cứu nhằm giảm thiểu ô nhiễm thông qua việc chế tạo và ứng dụng các loại polyme có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn là vô cùng cần thiết. Trong nghiên cứu này, màng vật liệu polyme blend trên cơ sở tinh bột sắn (TPS)/poly(butylene adipate-co-terephthalate - PBAT) tỷ lệ 40/60 được chế tạo bằng phương pháp trộn hợp nóng chảy trên máy đùn hai trục vít. Các phương pháp phân tích đánh giá các chỉ tiêu phân hủy sinh học theo tiêu chuẩn ASTM 6400 đã cho thấy, màng nhựa blend trên cơ sở TPS/PBAT trong điều kiện tạo compost hiếu khí có kiểm soát ở nhiệt độ 58°C và độ ẩm 55% có mức độ phân hủy sinh học tính theo lượng CO₂ sinh ra đạt 91% sau 155 ngày, mức độ phân rã đạt 96% sau 53 ngày và sự có mặt của các sản phẩm phân hủy còn lại hoàn toàn không gây ảnh hưởng bất lợi nào tới môi trường đất. Kết quả nghiên cứu này khẳng định, màng nhựa TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn trong các điều kiện chôn ủ compost công nghiệp, vì vậy sẽ rất phù hợp ứng dụng làm các sản phẩm dùng một lần như túi đựng đồ siêu thị, màng phủ đất nông nghiệp, túi ươm cây giống, túi đựng rác và các vật dụng một lần khác.

Từ khóa: nhựa có thể phân hủy, phân hủy sinh học hoàn toàn, poly(butylene adipate-co-terephthalate), tinh bột sắn.

Chỉ số phân loại: 2.4

1. Mở đầu

Theo báo cáo của Ủy ban châu Âu, Việt Nam đứng thứ 4 trên thế giới về lượng rác thải nhựa thải ra đại dương. Mỗi năm, Việt Nam xả ra đại dương 0,28-0,73 triệu tấn rác thải nhựa (chiếm 6% toàn thế giới) [1]. Cuộc khủng hoảng rác thải nhựa tại Việt Nam kéo theo khủng hoảng chôn lấp gây mất an ninh lương thực, ảnh hưởng đến phát triển kinh tế và gây nhiều nguy hại cho hệ sinh thái. Đây là một thách thức lớn cho môi trường bởi vì phải mất một thời gian rất lâu (có thể lên tới 500 năm, thậm chí 1 triệu năm) những túi nilon này mới có thể phân hủy được. Dưới áp lực về môi trường, các loại màng mỏng, túi nilon đã được chế tạo từ polyme có khả năng phân hủy sinh học như tinh bột [2-4] đang ngày càng được quan tâm nhiều hơn nhằm làm giảm thiểu lượng chất thải rắn polyme vốn khó phân hủy trong môi trường.

Theo Hội Tiêu chuẩn thử nghiệm và Vật liệu Mỹ [5], phân hủy sinh học là khả năng xảy ra phân hủy vật liệu thành CO₂, khí methane, nước, các hợp chất vô cơ hoặc sinh khối, trong đó cơ chế áp đảo là tác động của enzyme, của vi sinh vật do được bằng các thử nghiệm chuẩn trong một thời gian xác định phản ánh điều kiện phân hủy. Theo quan điểm này, polyme phân hủy sinh học là loại polyme phải được phân hủy thông qua tác động của nước, không khí, enzyme và hoạt động của vi sinh vật, dẫn đến thay đổi lớn về cấu trúc hoá học của vật liệu thành những phân tử đơn giản không gây tác hại đến môi trường (như CO₂ và nước) trong một thời gian nhất định. Do đó, polyme phân hủy sinh học hay polyme có khả năng chôn ủ được về bản chất là hoàn toàn khác biệt với các loại polyme dạng “bê gãy sinh học” hoặc “phân hủy quang - sinh học”,

thực chất chỉ phân rã thành các mảnh nhỏ mắt thường khó phân biệt được [6]. Tuy nhiên, sự nhầm lẫn về bản chất phân hủy thực sự của các loại màng nhựa đang lưu hành hiện nay còn khá phổ biến. Mục tiêu của nghiên cứu này là chế tạo một loại nhựa tự phân hủy sinh học từ nguyên liệu sẵn có trong nước là TPS kết hợp với một polyme phân hủy sinh học là PBAT theo quy trình đã được nghiên cứu [2, 3]. Từ đó đánh giá khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa này một cách toàn diện theo tiêu chuẩn ASTM D6400 [7, 8], đó là đánh giá khả năng chuyển hóa cacbon hữu cơ trong vật liệu thành CO₂. Đây là tiêu chuẩn được sử dụng rộng rãi nhất hiện nay tại hầu hết các nước phát triển, các tổ chức trên thế giới trong việc quy định dán nhãn các sản phẩm phân hủy sinh học hoàn toàn.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp chế tạo

2.1.1. Nguyên liệu: Nhựa PBAT của Jinghong (Trung Quốc) có chỉ số chảy 5 g/10 phút; TPS của Công ty TNHH Hùng Duy (Việt Nam); glycerin của Xuesong (Trung Quốc); sorbitol của Focus (Trung Quốc); chất xúc tác butyltin tris(2-ethylhexanoate) của Sigma Aldrich (Mỹ); axit citric của Acros Organics (Thái Lan).

2.2.2. Màng nhựa TPS/PBAT được chế tạo theo hai giai đoạn

Giai đoạn 1: Trộn đều TPS, chất hóa dẻo (với tỷ lệ glycerol/sorbitol là 80/20) bằng 20%, axit citric 2,4% so với tinh bột với nhau trên máy trộn thực phẩm thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, hỗn hợp này được đưa vào máy đùn 2 trục vít Leistritz (Đức) với nhiệt độ các vùng là 100-120-140-150-150-150-140-130-

*Tác giả liên hệ: Email: giang.nguyenchau@hust.edu.vn

Evaluation of the biodegradability of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and cassava starch films in municipal compost under controlled conditions by analysis of evolved carbon dioxide

Minh Duc Vu¹, Thanh Liem Nguyen¹,
Thi Kim Chi Dang², Chau Giang Nguyen^{1*}

¹School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology,
1 Dai Co Viet, Le Dai Hanh Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Association for Conservation of Nature and Environment,
14 Tran Binh Trong Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi City, Vietnam

Received 15 August 2022; revised 29 August 2022; accepted 1 September 2022

Abstract:

Plastic waste pollution is a major environmental issue all over the world, with Vietnam ranking among the ten most polluted countries. As a result, it is critical that research aims to reduce pollution levels from this plastic waste resource through the fabrication and application of biodegradable polymers to replace traditional plastics. In this study, plastics blend film based on cassava starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (TPS/PBAT) (ratio of 40/60) was fabricated in a reactive twin screw extruder. Testing methods following the ASTM 6400 standard were used to evaluate the biodegradability of the film based on the TPS/PBAT blend shown that under controlled aerobic composting conditions (temperature of 58°C and humidity of 55%), the biodegradation rate of the film, calculated according to the amount of CO₂ produced, reached of 91% after 155 days, and the disintegration degree of 96% after 53 days. The rate of bean and cucumber germination on the resulting compost demonstrates satisfactory terrestrial safety. The results of this study confirmed that TPS/PBAT film is a highly compostable material that can be used to improve the biodegradability of products like munch films, supermarket bags, seedling bags, and garbage bags.

Keywords: compostable plastics, fully biodegradability, poly(butylene adipate-co-terephthalate), tapioca starch.

Classification number: 2.4

120°C và tốc độ trục vít 100 vòng/phút. Sản phẩm TPS thu được sau quá trình đùn từ máy đùn 2 trục vít được cắt thành hạt, sấy khô trong 3-4 giờ ở 85°C.

Giai đoạn 2: Trộn đều TPS, PBAT có tỷ lệ khối lượng TPS/PBAT là 40/60 và xúc tác thiếc hữu cơ (Sn) butyltin tris(2-ethylhexanoate) hàm lượng 0,1% so với tổng khối lượng polyme với nhau bằng máy trộn thực phẩm. Sau đó, hỗn hợp được đưa vào máy đùn 2 trục vít qua phễu nạp liệu. Nhiệt độ các vùng tương ứng trên trục vít là 120-140-160-180-180-180-180-170-160-160°C, tốc độ trục vít 300 vòng/phút. Sản phẩm các mẫu blend trên cơ sở

TPS/PBAT thu được sau quá trình đùn từ máy đùn 2 trục vít được cắt thành hạt, sấy khô trong 3-4 giờ ở 85°C.

Màng nhựa TPS/PBAT được chế tạo theo phương pháp thổi truyền thống từ hạt blend TPS/PBAT trên máy thổi màng Labtech. Quá trình thổi màng thực hiện ở nhiệt độ ở các vùng theo thứ tự 170-170-170-170-170-170-170-170°C với tốc độ trục vít 30 vòng/phút.

2.2. Phương pháp xác định khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn của màng nhựa TPS/PBAT

Khả năng phân hủy của màng TPS/PBAT trong môi trường chôn ủ rác thải hữu cơ có kiểm soát được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM 6400, bao gồm các phép thử sau:

2.2.1. Xác định khả năng phân rã của màng nhựa: Khả năng phân rã trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm được đánh giá theo tiêu chuẩn ISO 20200 [9], môi trường thử nghiệm phân rã là chất thải hữu cơ tổng hợp được chuẩn bị theo tỷ lệ khối lượng như sau: mùn cưa 40%, thức ăn thỏ 30%, phân hữu cơ 10%, bột ngô 10%, xacarozo 5%, dầu thực vật 4% và ure 1%.

Mẫu thử nghiệm là màng nhựa TPS/PBAT được cắt thành mảnh nhỏ với kích thước 2x2 cm được sấy khô ở 40°C trong tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi. Thiết bị thử nghiệm là hộp chữ nhật làm từ nhựa PP có kích thước 30x20x10 cm. Hộp có nắp đậy kín để chống bay hơi nước và được khoét lỗ đường kính 5 mm ở hai bên thành hộp đối diện nhau để tạo môi trường hiếu khí. 8 g mẫu thử đã cắt nhỏ được trộn đều với 1 kg rác thải hữu cơ có độ ẩm 55%. Trước khi trộn vào rác thải mẫu thử được nhúng vào nước 30 giây. Hỗn hợp mẫu thử và rác thải hữu cơ được đưa vào hộp nhựa PP đã chuẩn bị sẵn và được đặt trong tủ ổn định nhiệt độ 58±2°C, trong thời gian tối đa 90 ngày. Trong quá trình thử nghiệm, nước được thêm định kỳ vào các hộp thử nghiệm phân rã để duy trì điều kiện độ ẩm đầy đủ theo quy trình. Tương tự, việc trộn định kỳ được thực hiện để duy trì các điều kiện hiếu khí. Những thay đổi cảm quan (màu và sợi nấm) và mùi (axit, amoni, đất...) của hệ thống thử nghiệm sẽ được chụp ảnh và ghi lại định kỳ. Sau 12 tuần, hỗn hợp được sàng qua rây với kích thước lỗ 0,2x0,2 cm. Mẫu còn lại trên rây được rửa sạch, sấy ở 40°C đến khối lượng không đổi.

Mức độ phân rã được tính theo công thức sau:

$$D = \frac{m_m - m_k}{m_m} (\%)$$

trong đó m_m , m_k là khối lượng mẫu trước khi ủ và khối lượng mẫu sau khi kết thúc thử nghiệm còn lại trên sàng (g). Đối với vật liệu phân hủy sinh học hoàn toàn thành mùn hữu cơ, mức độ phân rã thành mảnh nhỏ (<2 mm) ≥90% trong thời gian 12 tuần.

2.2.2. Xác định khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa: Khả năng phân hủy sinh học của màng nhựa được xác định theo tiêu chuẩn ISO 14855-2 [10]. Phương pháp này xác định tốc độ phân hủy sinh học tối ưu của màng nhựa trong compost đã ngẫu nhiên có kiểm soát về độ ẩm, oxy và nhiệt độ, trong thiết bị phản ứng cỡ nhỏ ở quy mô phòng thí nghiệm bằng cách định kỳ cân lượng khí

CO₂ sinh ra trong quá trình phân hủy vật liệu được hấp thụ trong cột hấp thụ chứa đầy soda lime. Lượng CO₂ này tỷ lệ thuận với phần trăm hàm lượng nguyên tử cacbon trong các mẫu. Mức độ phân hủy sinh học được so sánh bằng tỷ lệ phần trăm của lượng CO₂ sinh ra trong thử nghiệm so với lượng sinh ra theo lý thuyết (ThCO₂).

Phép thử kết thúc khi đạt được pha ổn định của quá trình phân hủy sinh học. Thời gian của phép thử có thể kéo dài đến 6 tháng. Thuốc thử bao gồm: soda lime cỡ hạt 2-4 mm, dùng để hấp thụ CO₂ có xuất xứ từ Aladdin Industrial Co., Trung Quốc; canxi clorua (CaCl₂) khan cỡ hạt 2-3 mm, dùng để hấp thụ ẩm, xuất xứ Trung Quốc; silica gel cỡ hạt 2-4 mm, dùng để hấp thụ ẩm, xuất xứ Trung Quốc.

2.2.3. Cát biển: Kích cỡ lọt qua sàng là 20-35 mesh. Axit sunphuric 1 M, xuất xứ Trung Quốc.

2.2.4. Thiết bị và dụng cụ (hình 1): Hệ thống cấp khí là máy nén khí không dầu dung tích 9 l; bình compost: 6 hộp nhựa kín khí dung tích 1000 ml; bình đựng chất hấp thụ: chai nhựa kín khí dung tích 500 ml; ống dẫn khí PU đường kính 6 mm; thiết bị ổn nhiệt; cân phân tích; thiết bị đo pH; hệ thống điều khí: van tiết lưu, van điều áp.



Hình 1. Hệ thống thử nghiệm phân hủy thông qua việc xác định lượng CO₂ sinh ra.

2.2.5. Chuẩn bị vật liệu cây: Vật liệu cây được sử dụng là compost đã ngẫu, ổn định lấy từ quá trình tạo compost phân đoạn hữu cơ của chất thải rắn. Vật liệu cây phải đồng nhất, bằng cách sàng chúng trên các lưới có đường kính lỗ 0,5-1 cm. Hàm lượng chất rắn khô tổng số của vật liệu cây (lượng chất rắn thu được sau khi sấy khô một lượng biết trước compost ở nhiệt độ 105°C tới khối lượng không đổi) bằng 89% và hàm lượng chất rắn bay hơi (lượng chất rắn thu được sau khi lấy lượng chất rắn khô tổng số trừ đi phần cạn sau khi nung ở nhiệt độ 550°C của lượng biết trước vật liệu thử hoặc compost) bằng 93%, pH=7,0.

2.2.6. Chuẩn bị mẫu và mẫu đối chứng: Vật liệu đối chứng là xenlulo vi tinh thể cỡ hạt nhỏ hơn 20 µm của Hãng Merck KgaA (Đức); vật liệu thử là màng nhựa TPS/PBAT có chiều dày trung bình 18 µm được cắt thành miếng hình vuông kích thước 2x2 cm.

2.2.7. Chuẩn bị các bình compost: 2 bình compost chứa mẫu trồng, 2 bình compost chứa vật liệu đối chứng, 2 bình compost chứa vật liệu thử. Tỷ lệ khối lượng giữa chất rắn khô của vật liệu cây với chất rắn khô của vật liệu thử là 6:1.

Cân chính xác 60 g vật liệu cây theo hàm chất rắn khô tổng số và bổ sung thêm nước để đạt độ ẩm 65%, trộn đều và để compost ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, compost được bổ sung thêm 320 g cát biển có độ ẩm 85%. Tiếp đó, bổ sung 10 g khối lượng khô tuyệt đối vật liệu thử vào hỗn hợp rồi trộn đều.

Hỗn hợp này được đưa vào các bình compost có nắp đậy kín khí, có dung tích 1000 ml. Các bình compost được đặt trong môi trường ổn nhiệt ở 58±2°C và tạo điều kiện hiếu khí bằng cách sục không khí không có khí CO₂ đã được tạo ẩm.

2.2.8. Đo lượng CO₂ sinh ra: Dòng khí thoát ra khỏi bình compost được loại bỏ amoniac và hơi ẩm bằng cách cho đi qua lần lượt các bình chứa đầy dung dịch H₂SO₄ 1 M, silicagel và CaCl₂. Sau đó, dòng khí được đi qua các cột hấp thụ CO₂ và ẩm bên ngoài môi trường. Ở đây, sử dụng sodalime làm chất hấp thụ CO₂ và CaCl₂ là chất hấp thụ ẩm. Cân chính xác khối lượng của hai cột hấp thụ này, sự tăng khối lượng của chúng theo thời gian thử nghiệm chính là lượng khí CO₂ sinh ra.

Lượng CO₂ sinh ra được đo và ghi chép lại đều đặn trong các giai đoạn của quá trình ủ.

Lượng CO₂ sinh ra theo lý thuyết được tính theo công thức sau:

$$\text{ThCO}_2 = m \times w_c \times \frac{44}{12} \text{ (g)}$$

trong đó m là khối lượng vật liệu thử (g); w_c là hàm lượng cacbon của vật liệu thử (%); 44 và 12 là khối lượng phân tử của CO₂ và khối lượng nguyên tử cacbon.

Mức độ phân hủy sinh học của màng nhựa được tính theo công thức sau:

$$D_t = \frac{\Sigma(\text{CO}_2)_t - \Sigma(\text{CO}_2)_a}{\text{ThCO}_2} \text{ (%)}$$

trong đó Σ(CO₂)_t, Σ(CO₂)_a, tương ứng là lượng CO₂ tích lũy sinh ra trong bình compost chứa mẫu thử và mẫu trồng từ khi bắt đầu phép thử đến thời gian t (g).

Màng nhựa được xem là có thể chôn ủ được khi mức độ phân hủy sinh học ≥90% trong vòng 6 tháng.

2.3. Đánh giá tác động của sản phẩm phân hủy tới môi trường sinh thái

Mức độ an toàn của hỗn hợp compost sau quá trình phân rã được kiểm tra bằng cách quan sát khả năng nảy mầm của thực vật trên các mẫu đất trồng có tỷ lệ trộn compost khác nhau: 100/0, 75/25 và 50/50 [11].

Thử nghiệm bắt đầu bằng việc gieo 2 loại hạt là đậu đen và dưa leo trên từng mẫu đất và theo dõi quá trình nảy mầm, sinh trưởng của hạt giống. Quan sát và ghi lại các thay đổi bên ngoài

của cây trong thử nghiệm, bao gồm tỷ lệ nảy mầm, chiều cao cây và màu sắc.

2.4. Phương pháp nghiên cứu hình thái cấu trúc

Hình thái bề mặt mẫu màng nhựa được quan sát thông qua phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Jeol 6360LV (Nhật Bản). Các mẫu màng được phủ platin trước khi tiến hành chụp ảnh SEM ở điện thế 15-20 kV.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định mức độ phân rã của màng nhựa trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm

Thí nghiệm phân rã của màng nhựa TPS/PBAT (tỷ lệ khối lượng 40/60) được thực hiện trong điều kiện mô phỏng quá trình tạo compost có kiểm soát với các chất thải hữu cơ tổng hợp có độ ẩm 55%, ở nhiệt độ $58 \pm 2^\circ\text{C}$, có thông khí bằng cách đảo trộn định kỳ. Quá trình phân hủy được quan sát và ghi lại sự thay đổi hiện tượng về màu sắc, mùi, kích cỡ của mẫu thử. Kết quả được ghi lại và thống kê ở hình 2.



Chủ yếu là mùi rác thải, hơi thoáng mùi chua (0 ngày).



Mùi chua hắc, khai đặc trung. Màng cuộn xoắn lại và bắt đầu mủn (40 ngày).



Mùi chua và khai bắt đầu xuất hiện (4 ngày).



Mùi khai sặc đặc trung. Màng vỡ vụn gần hết chỉ còn một vài mảnh nhỏ (48 ngày).



Mùi khai sặc đặc trung, mùi ẩm mốc. Nhiều chấm trắng xuất hiện, màng chưa có thay đổi rõ rệt (24 ngày).

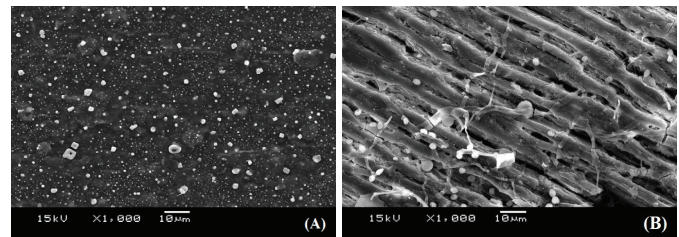


Vẫn còn mùi khai nhẹ và hầu như không còn quan sát mảnh mẫu nào (53 ngày).

Hình 2. Khảo sát quá trình phân rã của vật liệu trong các điều kiện mô phỏng của quá trình tạo compost được kiểm soát ở quy mô phòng thí nghiệm.

Như vậy, sau 53 ngày chôn ủ trong compost, hầu như không còn phát hiện được mẫu màng nhựa do lúc này chúng đã bị vỡ ra thành các mảnh rất nhỏ tới mức không còn có thể nhìn thấy bằng mắt thường. Mức độ phân rã của màng nhựa được xác định theo khối lượng mẫu còn lại trên sàng 0,2 mm sau 53 ngày thử nghiệm (0,32 g) so với khối lượng mẫu ban đầu (8 g). Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng nhựa TPS/PBAT chế tạo được có mức độ phân rã bằng 96% sau thời gian 53 ngày.

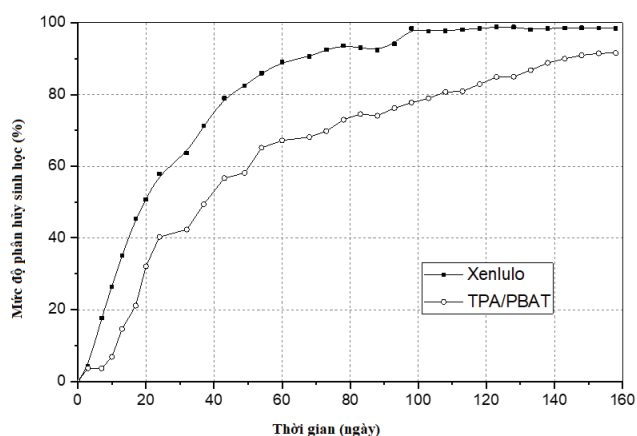
Hình ảnh cấu trúc bề mặt màng nhựa trước và trong quá trình phân hủy được trình bày ở hình 3. Quan sát ảnh SEM (hình 3A) nhận thấy, bề mặt màng nhựa TPS/PBAT liên tục và đồng đều với pha TPS phân tán đều đặn trong nền PBAT với kích thước nhỏ dưới $10\ \mu\text{m}$. Ảnh SEM hình 3B cho thấy, bề mặt màng nhựa sau 40 ngày trong môi trường ủ compost có kiểm soát xuất hiện hàng loạt vết nứt vỡ lớn dọc theo một hướng. Ngoài ra, còn vô số các vết nứt ngang có kích thước nhỏ hơn, khiến cấu trúc màng mất đi tính liên tục và trở nên rất yếu, điều này giải thích tại sao màng lúc này rất mủn, chỉ cần tác động nhẹ đã vỡ vụn.



Hình 3. Ảnh SEM màng TPS/PBAT. (A) Ban đầu; (B) Sau thử nghiệm phân rã ngày thứ 40.

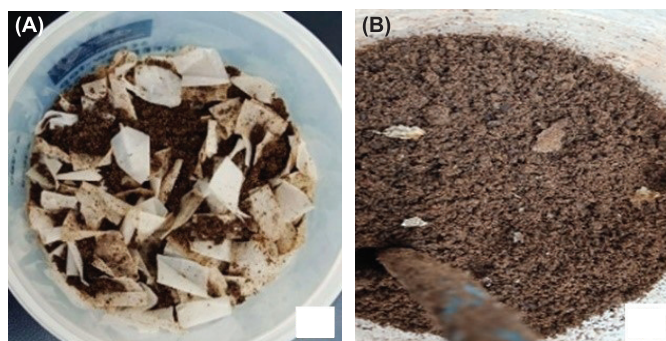
3.2. Xác định mức độ phân hủy sinh học thông qua việc xác định khối lượng CO_2 sinh ra

Theo tiêu chuẩn ASTM 6400, các vật liệu chất dẻo phân hủy sinh học hoàn toàn (compostable plastic) là những vật liệu có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn, trong quá trình tạo compost nhờ hoạt động của các vi sinh vật tự nhiên, tới một mức độ cao trong một khoảng thời gian xác định. Các quá trình sinh học diễn ra trong suốt quá trình tạo compost sẽ sinh ra CO_2 , nước, các hợp chất vô cơ, mùn hữu cơ và không để lại các chất gây ô nhiễm nhìn thấy được cũng như các chất thải độc hại nào. Như vậy bằng việc xác định trọng lượng CO_2 sinh ra trong quá trình tạo compost có thể xác định được mức độ chuyển hóa của cacbon hữu cơ trong các loại chất dẻo thành CO_2 , hay nói cách khác là mức độ phân hủy hoàn toàn của vật liệu. Trong phép thử này, chúng tôi đã mô phỏng các điều kiện của quá trình tạo thành compost hiếu khí, đặc trưng đối với các phân đoạn hữu cơ của chất thải rắn đô thị. Màng nhựa TPS/PBAT chế tạo được, được ủ với vật liệu cây lấy từ compost 1 tháng tuổi của rác thải thực vật tươi và lá khô. Quá trình ủ được kiểm soát nhiệt độ, độ ẩm và độ thoáng khí. Kết quả xác định mức độ phân hủy sinh học theo khối lượng CO_2 sinh ra từ bình phản ứng được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Đồ thị biểu diễn mức độ phân hủy sinh học của màng nhựa theo lượng CO₂ sinh ra.

Kết quả hình 4 cho thấy, quá trình phân hủy màng TPS/PBAT và mẫu đối chứng xenlulo diễn ra ổn định. Tốc độ phân hủy của cả mẫu thử và mẫu đối chứng diễn ra nhanh trong khoảng thời gian đầu, từ ngày thứ 3 đến ngày thứ 40. Sau 42 ngày ủ trong điều kiện tạo compost có kiểm soát màng nhựa TPS/PBAT đã phân hủy 58%, tuy nhiên sau đó tốc độ phân hủy bắt đầu giảm dần. Quá trình phân hủy chậm dần đều, mẫu đối chứng xenlulo đạt mức độ phân hủy bão hòa ở 98% sau 120 ngày và mẫu thử nghiệm TPS/PBAT đạt giá trị bão hòa bằng 91% sau 155 ngày (hình 5).

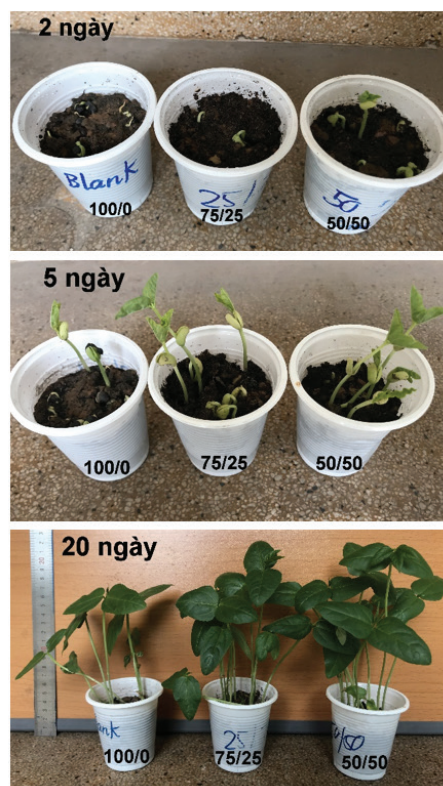


Hình 5. Hình ảnh bình compost trước khi thử nghiệm (A) và phân hủy sau 155 ngày (B).

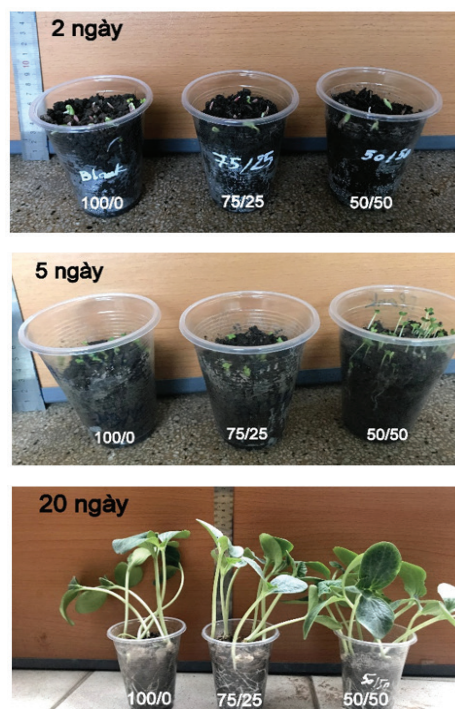
Như vậy có thể thấy rằng, màng TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học xấp xỉ với vật liệu tự nhiên là xenlulo và đã đáp ứng được tiêu chí về mức độ phân hủy sinh học theo tiêu chuẩn ASTM 4600 là trên 90% trong vòng 6 tháng.

3.3. Đánh giá tác động của sản phẩm phân hủy tới môi trường sinh thái

Để đánh giá tác động của các sản phẩm phân hủy màng nhựa TPS/PBAT là các loại mùn hữu cơ tới môi trường đất trồng, chúng tôi đã tiến hành gieo đậu đen trên các mẫu đất trồng có chứa compost thu được từ thử nghiệm xác định phân hủy sinh học ở trên với các tỷ lệ đất trồng/compost là 100/0, 75/25 và 50/50. Kết quả quan sát khả năng nảy mầm và sinh trưởng của cây đậu đen và dưa leo được trình bày ở hình 6 và 7.



Hình 6. Quan sát trực quan sự phát triển của hạt đậu đen trên 3 hỗn hợp đất trồng/compost với các tỷ lệ khối lượng 100/0, 75/25 và 50/50.



Hình 7. Quan sát trực quan sự phát triển của hạt dưa leo trên 3 hỗn hợp đất trồng/compost với các tỷ lệ khối lượng 100/0, 75/25 và 50/50.

Kết quả quan sát trực quan sự nảy mầm của hạt đậu đen trong các hỗn hợp đất có chứa compost của quá trình phân hủy màng nhựa TPS/PBAT (75/25 và 50/50) được so sánh đối chứng với mẫu đất tương ứng không có chứa compost (100/0) cho thấy, sau 2 ngày hạt đậu đen ở cả 3 mẫu đất đều bắt đầu nảy mầm, tỷ lệ đậu đen nảy mầm trong mẫu đất trồng là 6/8 hạt, tương đương 75%, trong khi ở 2 mẫu có chứa compost tỷ lệ nảy mầm đều là 8/8 hạt tương đương 100%.

Quan sát quá trình sinh trưởng của cây đậu đen trong các hỗn hợp đất khác nhau ở hình 5 cho thấy, cả 3 mẫu đất các cây đậu đen đều phát triển tốt, từ ngày thứ 5 đến 20, chiều cao của cây tăng từng ngày, lá cây có màu xanh thẫm, mượt và bóng. Tuy nhiên, ở mẫu đất có chứa compost màng nhựa phân hủy, cây đậu đen phát triển tốt hơn hẳn so với ở mẫu đất trồng và cây ở mẫu đất/compost là 50/50 phát triển tốt hơn so với ở mẫu 75/25. Cụ thể sau 20 ngày, chiều cao cây đậu đen đạt 21 cm ở mẫu 50/50, 20 cm ở mẫu 75/25 và 18 cm ở mẫu đất trồng.

Đối với hạt giống dưa leo, tỷ lệ nảy mầm đạt 100% ở cả hai mẫu đất có chứa compost còn với mẫu đất trồng, tỷ lệ này là 88%. Tuy nhiên, tốc độ sinh trưởng của các hạt dưa leo đã nảy mầm là như nhau đối với tất cả các mẫu đất, đến ngày thứ 20 các cây dưa leo ở cả 3 mẫu đất đều đạt chiều cao 22 cm.

Như vậy, từ kết quả trên có thể kết luận rằng, sau khi phân hủy trong quá trình ủ compost thì các sản phẩm phân hủy từ màng nhựa TPS/PBAT đều không gây ảnh hưởng đến môi trường sinh thái, cả hai loại thực vật là đậu đen và dưa leo đều có thể nảy mầm, sinh trưởng bình thường, thậm chí tỷ lệ nảy mầm và khả năng sinh trưởng của cây trên các mẫu đất có chứa compost còn tốt hơn trên mẫu đất trồng. Điều này có thể được giải thích là do mẫu đất chứa compost có độ tơi xốp tốt hơn và mùn hữu cơ trong compost này giá trị dinh dưỡng nhất định cho cây.

4. Kết luận

Từ những kết quả phân tích, đánh giá đầy đủ các chỉ tiêu về vật liệu nhựa phân hủy sinh học thành nước và mùn hữu cơ theo tiêu chuẩn ASTM 6400 về đánh giá một vật liệu nhựa phân hủy sinh học thực sự thành CO₂, nước và mùn hữu cơ đã chỉ ra rằng:

Màng nhựa trên cơ sở blend TPS/PBAT, trong điều kiện tạo compost hiếu khí có kiểm soát nhiệt độ (58°C) và độ ẩm (55%) mức độ phân hủy sinh học tính theo lượng CO₂ sinh ra đạt 91%

sau 155 ngày, mức độ phân rã đạt 96% sau 53 ngày và sự có mặt của các sản phẩm phân hủy còn lại hoàn toàn không gây ảnh hưởng bất lợi nào tới môi trường đất.

Kết quả nghiên cứu này khẳng định, màng nhựa TPS/PBAT có khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn trong các điều kiện chôn ủ compost công nghiệp, vì vậy sẽ rất phù hợp ứng dụng làm các sản phẩm dùng một lần như túi đựng đồ siêu thị, màng phủ đất nông nghiệp, túi ươm cây giống, túi đựng rác... thay thế cho các loại nhựa gây ô nhiễm môi trường truyền thống như PE, PP.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả xin trân trọng cảm ơn đề tài TNMT.2020.553.05 đã tài trợ kinh phí để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.S. Michiel, L. Mats, K. Rudy, et al. (2019), *A Circular Economy For Plastics - Insights From Research And Innovation To Inform Policy And Funding Decisions*, European Commission, DOI: 10.2777/269031.
- [2] V.M. Duc, N.C. Giang (2021), "Morphology and properties of polybutylene succinic and cassava starch blend: Effect of esterification catalysts on graft copolymer formation", *Vietnam J. Chem.*, **59**(1), pp.90-97, DOI: 10.1002/vjch.202000127 (in Vietnamese).
- [3] V.M. Duc, N.T. Liem, D.T.K. Chi, et al. (2022), "Research on manufacturing biodegradable membranes based on blends of thermoplastic tapioca starch modified with citric acid (TPS-CA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)", *Journal of Chemistry and Applications*, **3**(62), pp.58-68 (in Vietnamese).
- [4] J.M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, et al. (2008), "In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion", *Polym. Eng. Sci.*, **48**(9), pp.1747-1754, DOI: 10.1002/pen.21136.
- [5] ASTM Standard D-5488-84d (1994), *Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages*.
- [6] C. Bastioli (2005), *Handbook of Biodegradable of Polymers*, iSmithers Rapra Publishing, 534pp, DOI: 10.1002/9783527635818.
- [7] Soil Control Lab (2009), *ASTM D-6400: Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*.
- [8] European Standard EN 13432 (2001), *Requirements for Packaging Recoverable Through Composting and Biodegradation. Test Scheme and Evaluation Criteria for The Final Acceptance of Packaging*.
- [9] International Organization for Standardization ISO 20200 (2015).
- [10] International Organization for Standardization ISO 14855-2 (2018).
- [11] OECD (2006), *Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, DOI: 10.1787/9789264070066-en.

Nghiên cứu phát triển bộ điều khiển học lặp cho hệ thống tạo vi giọt chất lỏng theo yêu cầu (droplet-on-demand)

Trần Thanh Hằng¹, Trần Như Chí¹, Lê Văn Chiêu², Bùi Thanh Tùng¹, Nguyễn Thị Thanh Vân^{1*}

¹Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường 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 16/5/2022; ngày chuyển phản biện 19/5/2022; ngày nhận phản biện 3/6/2022; ngày chấp nhận đăng 7/6/2022

Tóm tắt:

Sự phát triển của hệ thống vận chuyển thuốc và hóa chất vào trong cơ thể đòi hỏi độ chính xác cao nhằm nâng cao hiệu quả và giảm độc tính cùng với các tác dụng phụ của thuốc. Để tạo ra các giọt chất lỏng kích thước chính xác, công nghệ vi lỏng (microfluidic) được biết đến như là phương pháp hiệu quả nhất. Trong nghiên cứu này, các tác giả đã phát triển một thiết bị tạo giọt với kích thước mong muốn sử dụng bộ điều khiển học lặp (Iterative learning control - ILC) thay đổi giá trị điều khiển dựa trên sai số đo được sau các lần thử nghiệm trước đó và tạo ra kích thước giọt mong muốn trong kênh vi lỏng tiếp giáp chữ Y dựa trên công nghệ vi lỏng. Hoạt động của ILC đã được kiểm chứng thông qua các thử nghiệm tạo giọt theo yêu cầu về thể tích. Kết quả chỉ ra rằng, hệ thống có thể tạo ra giọt với thể tích mong muốn sau 6-7 lần lặp. Những kết quả đạt được thể hiện sự phù hợp của việc tích hợp bộ học lặp trong hệ thống tạo vi giọt theo kích thước yêu cầu. Hệ thống có thể được hoàn thiện để sử dụng trong các hệ như truyền thuốc hay trộn hóa chất.

Từ khóa: bộ điều khiển học lặp (ILC), hệ thống tạo giọt theo yêu cầu, hệ thống vi lỏng, kênh tiếp giáp chữ Y.

Chí số phân loại: 2.6

1. Đặt vấn đề

Một trong những vấn đề trong việc tiêm thuốc, nhất là hóa trị liệu trong điều trị các bệnh hiểm nghèo như ung thư là kiểm soát liều lượng thuốc sử dụng. Thuốc được truyền qua liều lượng vào cơ thể có thể gây ảnh hưởng đến toàn bộ cơ thể chứ không chỉ là các bộ phận, tế bào bị bệnh, dẫn đến việc điều trị không những không đạt hiệu quả mà nhiều khi còn gây ảnh hưởng không tốt đến sức khỏe bệnh nhân. Với sự phát triển của khoa học và công nghệ, nhất là công nghệ vi cơ điện tử (MEMS), các nhà khoa học đã nghiên cứu phát triển các hệ thống dẫn thuốc tác động hướng đích giúp đưa thuốc vào cơ thể con người và tác động trực tiếp vào các bộ phận bị bệnh xác định, giúp tăng hiệu quả điều trị. Trong các ứng dụng vận chuyển thuốc này, ngoài vấn đề làm sao để thuốc được vận chuyển đến đúng vị trí cần tác dụng, việc điều khiển được chính xác các thành phần thuốc nhằm tối ưu hóa việc điều trị có ý nghĩa vô cùng quan trọng.

Việc sử dụng vi giọt (micro droplet) cho các ứng dụng dẫn thuốc mang lại nhiều ưu điểm như giảm lượng thuốc thừa và chất thải, chi phí chế tạo thấp, rút ngắn thời gian phân tích, xét nghiệm thông lượng cao với độ nhạy tốt và khả năng tích hợp nhiều tác vụ trên cùng một thiết bị thay vì thực hiện nhiều bước khác nhau riêng biệt. Vi giọt đã nổi lên như một công cụ đa năng ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như chế tạo thực phẩm [1], đếm tế bào [2], tổng hợp tế bào và kỹ thuật mô [3]. Ngoài ra, hóa sinh trong vi giọt, vi nang tự tạo giọt [4, 5], thiết bị phân phối thuốc và phân tử thuốc [6], vi giọt trong hệ thống vi lỏng như các lò phản ứng vi sinh hóa sinh học là những ứng dụng đầy hứa hẹn của kỹ thuật tạo vi giọt.

Trong nghiên cứu này, vi giọt được tạo ra trong dòng chảy liên tục bằng phương pháp dòng chảy tập trung (flow-focusing) sử

dụng cấu trúc kênh vi lưu đang cho thấy được nhiều tiềm năng [7]. Với hệ thống tạo giọt kênh vi lưu này, một hệ thống điều khiển đặc thù cần được nghiên cứu, phát triển để nâng cao độ chính xác của kích thước giọt được tạo ra. Đồng thời, hệ thống có thể điều chỉnh kích thước giọt theo như yêu cầu. Nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và phát triển. Bằng cách phân tích quá trình tạo giọt, mối quan hệ giữa kích thước giọt và tỷ lệ tốc độ dòng chảy đã được nghiên cứu [8]. Z. Liu và cs (2021) [9] đã cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ độ nhớt đối với kích thước giọt. Bên cạnh đó, bộ điều khiển tỷ lệ - tích phân - đạo hàm (Proportional integral derivative - PID) [10] hay bộ điều khiển sử dụng học máy (Machine learning) [11] cũng được đưa vào sử dụng, kích thước của giọt được điều chỉnh dựa trên sơ đồ điều khiển phản hồi vòng kín. Tuy những nghiên cứu này giải quyết một phần vấn đề kiểm soát kích thước của các giọt, nhưng tất cả phụ thuộc vào độ chính xác của mô hình. Nếu mô hình này thiếu chính xác, hiệu suất điều khiển của bộ điều khiển phản hồi dựa trên mô hình sẽ kém hiệu quả, thậm chí dẫn đến sự mất ổn định của toàn hệ thống [12]. Để phát triển được hệ thống này, kiến thức về hình học của kênh hay hiểu được đặc tính chất lỏng là rất quan trọng. Bên cạnh đó, đối với các hệ thống kênh vi lưu, việc điều khiển tự động gặp khó khăn do cần tích hợp các cảm biến vào hệ thống để lấy thông tin và phản hồi về hệ thống điều khiển. Việc này đòi hỏi các quy trình chế tạo phức tạp cho các vi cảm biến, trong khi các cảm biến thông thường trên thị trường thì không thể tích hợp vào hệ thống được do không tương thích về kích thước.

Để giải quyết vấn đề nêu trên, ILC đã được nghiên cứu sử dụng. ILC hoạt động dựa trên lý thuyết điều khiển phản hồi mà không cần thiết phải có kiến thức trước về nguyên lý làm việc của chất lỏng hay cấu trúc và hạn chế các sai số do điều kiện ngoài.

*Tác giả liên hệ: Email: vanntt@ynu.edu.vn

Development of an iterative learning controller for the microfluidic droplet-on-demand generation system

Thanh Hang Tran¹, Nhu Chi Tran¹, Van Chieu Le²,
Thanh Tung Bui¹, Thi Thanh Van Nguyen^{1*}

¹VNU University of Engineering and Technology, Vietnam National University, Hanoi, 144 Xuan Thuy Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²VNU Hanoi University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 16 May 2022; revised 3 June 2022; accepted 7 June 2022

Abstract:

The development of systems to deliver drugs and chemicals into the body requires high accuracy to improve efficiency and reduce toxicity and adverse effects of drugs. In order to generate microdroplets, microfluidic technology is emerged as one of the most effective methods. In this paper, the authors proposed a droplet-on-demand generation system based on the Y-junction microfluidic structure with the generated droplet sizes adjusted by the iterative learning control (ILC) method. The ILC controller can modify the current control input based on the error information measured during earlier experimental procedures, resulting in the desired droplet size in the proposed Y-junction microfluidic channel. The effectiveness of the ILC method was validated by experiments. The obtained results showed that the proposed system can generate the required droplet size after 6 to 7 iterations. The results also proved the potential of integrating the ILC technique in the microdroplet generation system. The proposed system can be extended to apply in the drug delivery systems for patients in hospitals or chemical mixing systems.

Keywords: droplet-on-demand, iterative learning control (ILC), microfluidic system, Y-junction channel.

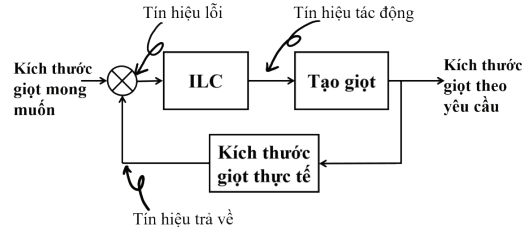
Classification number: 2.6

Thông qua quá trình lặp, tín hiệu điều khiển đầu vào được hiệu chỉnh dựa trên tín hiệu sai lệch của đầu ra hệ thống và yêu cầu đã cho, đồng thời tạo ra tín hiệu điều khiển mới [13, 14]. Vì vậy, khi kết hợp bộ điều khiển với hệ thống tạo vi giọt, kích thước giọt tạo ra có thể được điều khiển một cách đơn giản nhưng vẫn đạt được yêu cầu mong muốn.

2. Nội dung nghiên cứu

Bộ học lặp là một kỹ thuật điều khiển đơn giản, hiệu quả, có thể giảm dần các lỗi theo dõi và cải thiện hiệu suất hệ thống thông qua việc học lặp. Mục tiêu của ILC là tạo ra một tín hiệu chuyển tiếp để theo dõi một tham chiếu cụ thể hoặc để loại bỏ một tín hiệu

hiều lặp lại. ILC mang tính chất dự đoán và có thể bù đắp cho các tín hiệu ngoại sinh, ví dụ như tín hiệu nhiễu có tính lặp lại bằng cách học từ những lần lặp trước đó. ILC không cần biết trước hoặc đo các tín hiệu ngoại sinh mà chỉ cần các tín hiệu này xuất hiện sau mỗi lần lặp. Nguyên lý hoạt động của hệ thống được miêu tả ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ khối của hệ thống đề xuất.

Để đạt được độ chính xác trong điều khiển giọt, kiến trúc của ILC được thiết lập như sau: u_k, y_k lần lượt biểu diễn tín hiệu đầu vào và đầu ra của hệ thống ILC, với k là chỉ số lần lặp lại. Với y_r là đầu ra mong muốn (kích thước mong muốn của giọt). Ta có u_k tại lần lặp thứ k thể hiện sự tương ứng với đáp ứng y_k tương ứng của hệ thống, các dữ liệu này sẽ được lưu lại trong bộ nhớ của bộ học lặp. Sau đó, từ sai số giữa đầu ra thực và đầu ra mong muốn, một tín hiệu đầu vào u_{k+1} sẽ được tính toán và cập nhật dựa trên luật điều khiển. Nhiệm vụ quan trọng ở đây là thiết kế bộ ILC sao cho y_k dần hội tụ với đầu ra mong muốn y_r khi mỗi lần k tăng.

Giả sử có quan hệ ánh xạ giữa tín hiệu đầu vào và tín hiệu đầu ra như sau:

$$y = f(u) \quad (1)$$

Để tìm được tốc độ bơm u_r thỏa mãn phương trình $y_r = f(u_r)$, một luật điều khiển chung có thể được quy ước như sau:

$$\begin{cases} u_{k+1} = u_k + U(e_k) \\ e_k = y_r - y_k \end{cases} \quad (2)$$

trong đó e_k thể hiện sai số trong lần lặp k ; $U(*)$ là hàm học lặp.

Mục đích của bài toán là thiết kế luật học lặp sao cho hệ thống có thể theo sát được đầu ra mong muốn. Một bộ học lặp được cho là hội tụ khi sai số giữa đầu ra thực và đầu ra mong muốn có thể tiến tới 0, hay e_k tiến tới 0 với k tiến tới vô cùng.

Một luật ILC đơn giản được thiết lập cho hệ thống như sau:

$$u_{k+1} = u_k + qe_k \quad (3)$$

với q là hệ số học lặp. Để chứng minh q thỏa mãn sự hội tụ của hệ thống, ta xét β_L, β_u lần lượt là cận dưới và cận trên của hàm gradient $f_u \triangleq \frac{\partial f}{\partial u}$, với $\beta_L > 0$ do hạn chế về tính chất vật lý của hệ vi lưu.

$$e_{k+1} = y_r - y_{k+1} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} &= e_k - [f(u_{k+1}) - f(u_k)] \\ &= e_k - f_u(u_k^*) \times q \times e_k \\ &= [1 - q \times f_u(u_k^*)] \times e_k \end{aligned}$$

trong đó u_k^* được xác định bởi phương trình sau:

$$f(u_{k+1}) - f(u_k) = f_u(u_k^*)(u_{k+1} - u_k) \quad (5)$$

Vì hệ số học lặp q và hàm gradient f_u thỏa mãn các điều kiện sau:

$$\begin{cases} 0 < q < \frac{2}{\beta_U} \\ 0 < \beta_L < f_u(u_k^*) < \beta_U \end{cases} \quad (6)$$

Theo đó, ta có:

$$|1 - q \times f_u(u_k^*)| < 1 \quad (7)$$

Vì vậy, từ phương trình (6) ta có:

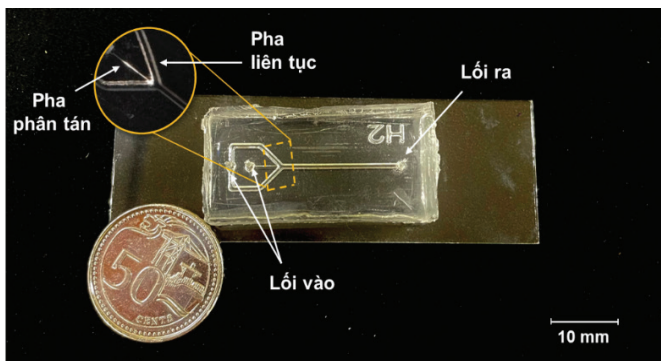
$$(e_{k+1} / e_k) < 1 \text{ hay } \lim_{k \rightarrow \infty} e_k = 0 \quad (8)$$

Hệ quả là tín hiệu lỗi của hệ thống đã bị loại bỏ, hay nói cách khác, sự hội tụ của hệ thống ILC đã được đảm bảo. Thông thường, hệ số học lặp a có thể được đặt như sau:

$$q = \text{sat} \frac{u_k - u_{k-1}}{y_k - y_{k-1}} \quad (9)$$

2.1. Tiến hành thực nghiệm

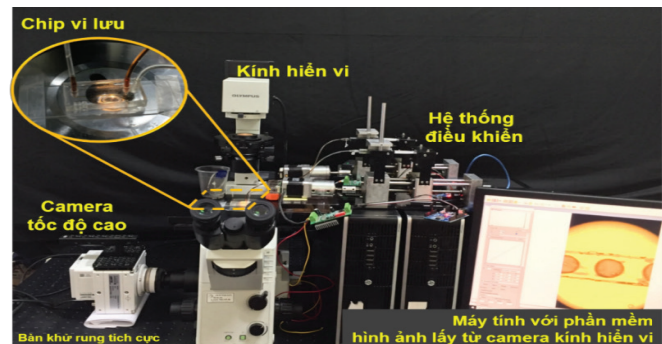
2.1.1. Chuẩn bị mẫu: Để chế tạo kênh dẫn vi lưu, phần mềm Solidworks đã được sử dụng để xây dựng thiết kế khuôn cho kênh dẫn kết hợp máy in 3D Stratasys Objet500 Connex3 để tạo ra khuôn. Các kênh vi lỏng được chế tạo bằng kỹ thuật đúc với vật liệu Poly (dimethylsiloxane) (PDMS, Sylgard-184 Silicone Elastomer Kit, Dow Corning, Midland, MI, Mỹ). Đầu tiên, hỗn hợp polyme và chất đóng rắn sẽ được trộn theo tỷ lệ trọng lượng 10:1 và khuấy kỹ trước khi đổ vào khuôn. Hỗn hợp PDMS được cho vào bình hút chân không cho đến khi không còn bọt khí, sau đó được gia nhiệt ở 65°C trong 2 giờ, làm nguội đến nhiệt độ phòng, rồi lấy ra khỏi khuôn. Tiếp theo, để tạo thành đầu vào/đầu ra của kênh vi lỏng, kênh dẫn được đục lỗ thủ công bằng thiết bị đục có đường kính 1,6 mm. Cuối cùng, để gắn lớp PDMS và để thủy tinh, 2 lớp này phải được xử lý bề mặt trong buồng plasma oxy (Model PDC- 32G, Harrick Plasma Corp., Ithaca, Mỹ), sau đó được gắn vào nhau và nung ở 90°C trong 2 giờ để liên kết 2 lớp. Kết quả, một con chip vi lưu hoàn chỉnh đã được chế tạo bằng phương pháp tạo mẫu nhanh với kích thước của kênh pha phân tán bao gồm chiều rộng 100 μm và chiều cao 100 μm , còn kích thước của các



Hình 2. Chip vi lưu đã được chế tạo hoàn chỉnh.

kênh tiếp giáp chữ Y (pha liên tục) có chiều rộng 600 μm và chiều cao 600 μm (hình 2). Quy trình chế tạo và kết quả thử nghiệm đánh giá hoạt động của chip vi lưu này đã được báo cáo trong các công bố trước đó của nhóm [7].

2.2.2. Thiết lập hệ đo: Ba thiết bị chính đã được sử dụng trong thiết lập đo lường, bao gồm máy bơm ống tiêm, kính hiển vi và máy tính với phần mềm hình ảnh kết nối với kính hiển vi. Hình 3 mô tả hệ đo lường thực nghiệm được thiết lập. Hai mẫu dung dịch được chuẩn bị để phân tích hoạt động tạo giọt của cấu trúc đề xuất được chế tạo. Nước nhuộm thực phẩm màu nâu sử dụng cho pha phân tán và dầu ăn thực vật được sử dụng làm pha liên tục. Dòng nước và dầu được truyền vào các kênh chất lỏng và được kiểm soát bằng cách sử dụng một máy bơm tiêm. Cơ chế hoạt động của bơm sử dụng vít me và động cơ bước cho phép điều khiển dòng chất lỏng chuyển động thẳng với dòng phân phối chậm chính xác. Máy bơm tiêm với hai kênh bơm riêng lẻ hoạt động song song được điều khiển để truyền các tốc độ dòng chảy khác nhau của hai pha chất lỏng. Trong nghiên cứu này, tốc độ dòng chảy của dòng nước được cố định ở 50 $\mu\text{l/phút}$, trong khi đó tốc độ dòng chảy của dòng dầu được tự động thay đổi từ 70 đến 500 $\mu\text{l/phút}$ để tạo giọt có kích thước theo yêu cầu của người dùng cũng như đề xuất thiết kế. Sự hình thành và chuyển động của các vi giọt trong kênh chất lỏng được quan sát và ghi lại bằng kính hiển vi quang học soi ngược (Model Olympus IX71, Olympus, Nhật Bản) và một hệ thống camera màu tốc độ cao (Model Phantom VEO-710L-72G-C, Phantom, Mỹ). Hình ảnh của các vi giọt hình thành đã được chụp bằng phần mềm điều khiển camera (Phantom camera control software 3.5, Phantom, Mỹ) và kích thước của các vi giọt nhỏ được tính bằng cách sử dụng phép đo tích hợp của phần mềm xử lý ảnh ImageJ.



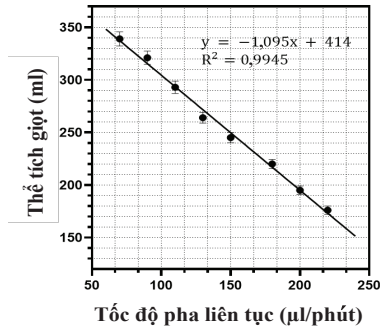
Hình 3. Thiết lập hệ đo khảo sát hoạt động của hệ thống.

3. Kết quả và bàn luận

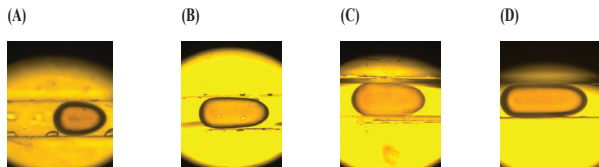
3.1. Thực nghiệm khảo sát kích thước tạo giọt với các tốc độ khác nhau

Thí nghiệm được tiến hành với cố định kênh nước ở tốc độ dòng 50 $\mu\text{l/phút}$ và kênh dầu chảy với tốc độ trong khoảng 70-240 $\mu\text{l/phút}$, kết quả cho thấy, vi giọt được tạo thành công trên chip chế tạo được đề xuất với thể tích giọt tạo ra từ 115 đến 340 nL. Thí nghiệm cho thấy, các hiện tượng khác nhau xảy ra dưới tác động tốc độ khác nhau của pha dầu. Lực nhớt của pha liên tục và lực căng bề mặt của pha phân tán gây nên ảnh hưởng lớn đến kích thước của các vi giọt

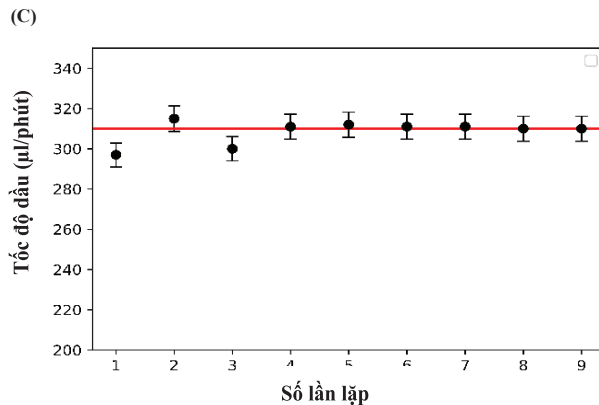
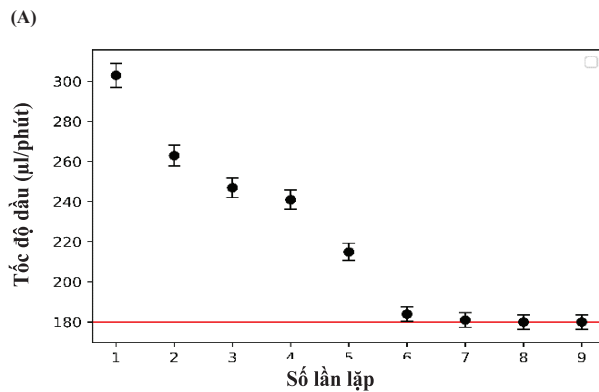
cũng như hình thái của chúng. Bằng cách thay đổi tốc độ dòng chảy của pha liên tục, kích thước của các giọt có thể được kiểm soát tạo ra được thể tích giọt khác nhau (hình 4). Hình ảnh giọt thực tế với các kích thước khác nhau được trình bày ở hình 5.



Hình 4. Kết quả sự phụ thuộc của thể tích giọt vào tốc độ của pha liên tục.



Hình 5. Hình ảnh giọt thực tế quan sát dưới kính hiển vi với các kích thước khác nhau: 180 nl (A), 245 nl (B), 310 nl (C) và 395 nl (D).



Từ kết quả thực nghiệm, mối quan hệ giữa thể tích của giọt y và tốc độ kênh dầu x đã được xây dựng sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính biểu diễn trong công thức (9) với hệ số tương quan $R^2=0,9945$:

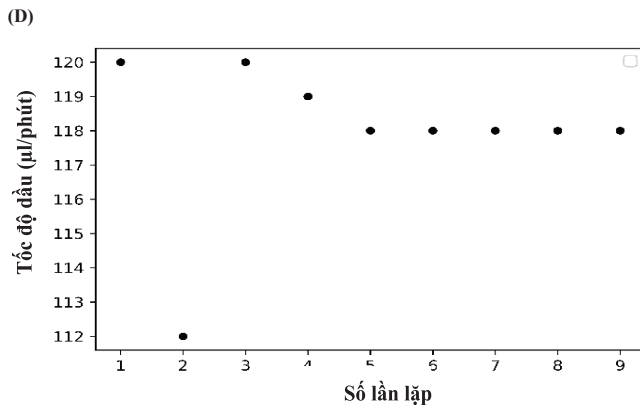
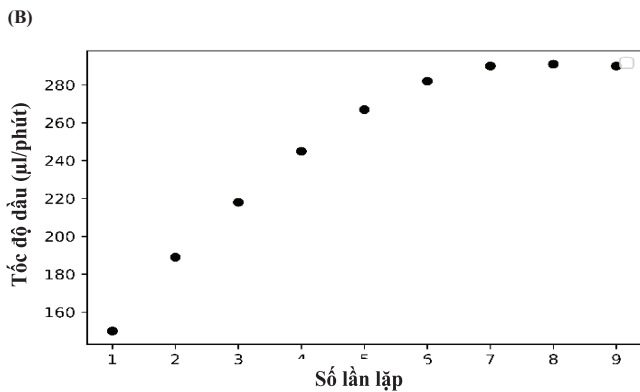
$$y = -1,095x + 414 \quad (10)$$

Đồng thời, kết hợp phương trình (9), xác định được hệ số học lặp $q=0,913$.

3.2. Khảo sát hoạt động ILC

Tiến hành thí nghiệm và quan sát sự thay đổi của tốc độ dầu và thể tích giọt được tạo ra. Thông qua bộ điều khiển ILC, ta thấy sự hội tụ sai số của hệ thống tiến dần tới 0, tức thể tích giọt tạo ra tiến tới thể tích giọt mong muốn. Thể tích đo được của giọt là tín hiệu phản hồi để điều khiển tìm ra sự sai khác (sai số) với thể tích giọt yêu cầu và đưa ra tín hiệu tác động để tạo giọt trong vòng lặp kế tiếp.

Hoạt động của hệ thống điều khiển được kiểm tra thông qua các thí nghiệm tạo giọt với hai trường hợp thể tích giọt khác nhau theo yêu cầu, tương ứng là 180 và 310 nl. Các kết quả thu được được thể hiện ở hình 6. Hình 6A là kết quả thể tích giọt thực tế tạo được của trường hợp thể tích giọt mong muốn là 180 nl, tương ứng với tốc độ dầu thay đổi sau mỗi lần lặp của



Hình 6. Trường hợp các kích thước giọt yêu cầu khác nhau và tốc độ bơm tương ứng được xác định qua ILC: 180 nl (A, B), 310 nl (C, D).

bộ điều khiển ILC ở hình 6B. Kết quả tương tự cho trường hợp kích thước giọt mong muốn là 310 nl được cho ở hình 6C và 6D. Các kết quả thu được cho thấy, khi bắt đầu thử nghiệm, có sự sai lệch đáng kể giữa thể tích giọt đo được và thể tích giọt mong muốn. Tuy nhiên, khi số lần lặp lại được tăng lên, độ lệch sẽ nhỏ dần, kích thước giọt tiến tới kích thước mong muốn.

Quan sát kết quả từ hệ thống đề xuất, kích thước giọt đo thực và kích thước mong muốn cuối cùng đều thể hiện được sự nhất quán sau một số vòng lặp xác định. Kích thước vi giọt được tạo ra sau lần lặp thứ 6 và 7 có xu hướng tiến gần tới kích thước mong muốn đã thiết lập ban đầu, tốc độ dòng ở các lần lặp cuối cùng xấp xỉ một giá trị xác định. Trong nghiên cứu này, với mục đích tạo vi giọt kích thước nhỏ cho bài toán trộn thuốc tỷ lệ chính xác, kích thước giọt tạo ra trong khoảng vài trăm nano-lit. Bộ điều khiển hoàn toàn có thể mở rộng dải làm việc cho các giọt kích thước/thể tích lớn hơn. Khi đó, mối quan hệ giữa thể tích giọt vào tốc độ của pha liên tục có thể sẽ không còn là quan hệ tuyến tính. Trường hợp đó, số liệu thực nghiệm trên hình 4 sẽ được thu thập mở rộng dải đo và thực hiện tuyến tính hóa từng đoạn tương ứng với các dải thể tích vi giọt khác nhau.

Các kết quả ban đầu đã cho thấy ILC đem lại những ưu điểm vượt trội. Bộ điều khiển có thể hiệu chỉnh tín hiệu điều khiển thông qua thông tin thí nghiệm trước đó và cải thiện độ chính xác của hệ thống điều khiển. So với các cơ chế điều khiển khác, hệ thống điều khiển được đề xuất không yêu cầu sử dụng mối quan hệ mô hình cụ thể giữa tỷ lệ tốc độ dòng chất lỏng hai pha và thể tích giọt hay kiến thức sâu về mô hình toán học của kênh vi lưu, cho thấy sự đơn giản, linh hoạt và dễ thực hiện trong thực tế và môi trường thực nghiệm.

4. Kết luận

Trong bài báo này, hệ thống tạo giọt theo yêu cầu dựa trên ILC đã được nghiên cứu phát triển. Hoạt động của ILC đề xuất đã được kiểm chứng bằng thực nghiệm. Kết quả chỉ ra rằng, hệ thống có thể tạo ra các vi giọt chất lỏng với thể tích mong muốn sau 6-7 lần lặp. Những kết quả đạt được thể hiện sự phù hợp của việc tích hợp bộ học lặp trong hệ thống tạo vi giọt theo kích thước yêu cầu. Các kết quả đạt được cho thấy khả năng kiểm soát chính xác thể tích giọt được tạo ra dựa trên phương pháp học lặp đã đề xuất, cung cấp hỗ trợ lý thuyết cho các nghiên cứu sâu hơn trong lĩnh vực sinh học và y học.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số CN21.03. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Guzey, D.J. McClements (2006), "Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry", *Adv. Colloid Interface Sci.*, **128(130)**, pp.227-248, DOI: 10.1016/j.cis.2006.11.021.
- [2] S. Mashaghi, A. Abbaspourrad, D.A. Weitz, et al. (2016), "Droplet microfluidics: A tool for biology, chemistry and nanotechnology", *TrAC - Trends Anal. Chem.*, **82**, pp.118-125, DOI: 10.1016/j.trac.2016.05.019.
- [3] R. Samanipour, Z. Wang, A. Ahmadi, et al. (2016), "Experimental and computational study of microfluidic flow-focusing generation of gelatin methacrylate hydrogel droplets", *J. Appl. Polym. Sci.*, **133(29)**, pp.24-26, DOI: 10.1002/app.43701.
- [4] T.Y. Lee, T.M. Choi, T.S. Shim, et al. (2016), "Microfluidic production of multiple emulsions and functional microcapsules", *Lab Chip*, **16(18)**, pp.3415-3440, DOI: 10.1039/c6lc00809g.
- [5] S.S. Datta, A. Abbaspourrad, E. Amstad, et al. (2014), "25th anniversary article: Double emulsion templated solid microcapsules: Mechanics and controlled release", *Adv. Mater.*, **26(14)**, pp.2205-2218, DOI: 10.1002/adma.201305119.
- [6] W. Chou, P. Lee, C. Yang, et al. (2015), "Recent advances in applications of droplet microfluidics", *Micromachines*, **6(9)**, pp.1249-1271, DOI: 10.3390/mi6091249.
- [7] L.P. Xuan, T.T. Bui, T.C. Duc, et al. (2020), "Development of a microfluidic flow-focusing droplet generating device utilising rapid prototyping technique", *Int. J. Nanotechnol.*, **17(7-10)**, DOI: 10.1504/IJNT.2020.111335.
- [8] L.D. Quang, H.T. Thanh, T.V. Quoc, et al. (2019), "Development of a flow focusing droplet generation microfluidic system based on rapid prototyping Technique", *Proceeding of The 7th International Workshop on Nanotechnology and Application - IWNA 2019*.
- [9] Z. Liu, M. Chai, X. Chen, et al. (2021), "Emulsification in a microfluidic flow-focusing device: Effect of the dispersed phase viscosity", *Fuel*, **283**, DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119229.
- [10] S. Motaghi, M. Nazari, M. Nazari, et al. (2021), "Control of droplet size in a two-phase microchannel using PID controller: A novel experimental study", *Amirkabir (Journal of Science and Technology)*, **53(7)**, pp.2020-2022, DOI: 10.22060/MEJ.2020.18250.6783.
- [11] A. Lashkaripour, J. Lippai, D.M. Densmore (2021), "Machine learning enables design automation of microfluidic flow-focusing droplet generation", *Nat. Commun.*, **12(1)**, pp.634-676, DOI: 10.1038/s41467-020-20284-z.
- [12] W. He, X. He, M. Zou, et al. (2019), "PDE model-based boundary control design for a flexible robotic manipulator with input backlash", *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, **27(2)**, pp.790-797, DOI: 10.1109/TCST.2017.2780055.
- [13] M. Uchiyama (1978), "Formation of high-speed motion pattern of a mechanical arm by trial", *Trans. Soc. Instrum. Control Eng.*, **14(6)**, pp.706-712, DOI: 10.9746/sicetr1965.14.706.
- [14] S. Arimoto, S. Kawamura, F. Miyazaki (1984), "Bettering operation of robots by learning" *J. Robot. Syst.*, **1(2)**, pp.123-140, DOI: 10.1002/rob.4620010203.

Đánh giá hiệu suất xử lý nước thải làng nghề bánh tráng bằng công nghệ bùn hoạt tính bổ sung chế phẩm sinh học

Vũ Thị Minh Châu¹, Nguyễn Trọng Hiệp¹, Mai Quang Tuyền¹, Nguyễn Đức Thịnh¹, Lê Thu Thủy^{2*}, Lê Minh Tuấn³

¹Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga, Chi nhánh phía Nam, 3 đường 3/2, phường 11, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, phường Phú Diễn, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 23/5/2022; ngày chuyển phản biện 25/5/2022; ngày nhận phản biện 15/6/2022; ngày chấp nhận đăng 20/6/2022

Tóm tắt:

Nghiên cứu được thực hiện nhằm đánh giá hiệu suất xử lý nước thải làng nghề bánh tráng bằng công nghệ bùn hoạt tính bổ sung chế phẩm sinh học. Với chế phẩm BHT (gồm các chủng: *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Saccharomyces cerevisiae*) có mật độ vi sinh vật (VSV) là 10^8 CFU/g chọn được thời gian lưu thích hợp là 9 ngày cho hiệu quả xử lý cao nhất COD đạt 81%, BOD₅ đạt 82%, TSS đạt 55,7% và đạt QCVN 40:2011/BTNMT (cột B). Khi bổ sung chế phẩm sinh học BHT và Bio-EM vào bùn hoạt tính trong xử lý nước thải bánh tráng với thời gian lưu 16 giờ, COD ban đầu 500 mg/l, hiệu suất xử lý COD của bùn hoạt tính, bùn hoạt tính bổ sung chế phẩm BHT và Bio-EM lần lượt là 93,3, 93,5 và 94,4%, phù hợp với nước thải bánh tráng có COD đầu vào nhỏ hơn 500 mg/l và tần suất bổ sung chế phẩm 15 ngày/lần với mật độ VSV là 10^8 CFU/g.

Từ khóa: bể bùn hoạt tính lọc dòng ngược, bùn hoạt tính, chế phẩm sinh học, nước thải bánh tráng, xử lý nước thải.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Mở đầu

Xử lý nước thải làng nghề tại Việt Nam từ lâu đã là vấn đề được nhiều nhà khoa học quan tâm, bằng những phương pháp phù hợp với điều kiện kinh tế, xã hội của địa phương và đặc trưng của từng loại nước thải. Làng nghề bánh tráng Phú Hòa Đông (huyện Củ Chi, TP Hồ Chí Minh) cũng là một trong những làng nghề chưa giải quyết được vấn đề ô nhiễm nước thải. Nguyên nhân do lượng nước thải của quá trình sản xuất bánh tráng chưa được chú trọng xử lý một cách khoa học và triệt để. Số liệu khảo sát thành phần nước thải của nhóm tác giả tại làng nghề bánh tráng Phú Hòa Đông cho thấy giá trị một số chỉ tiêu trong nước thải như: COD, BOD₅ và TSS (thành phần chủ yếu là các hợp chất hữu cơ ở dạng hòa tan hoặc lơ lửng có khả năng phân hủy sinh học) đều vượt quá quy chuẩn quốc gia về chất lượng nước thải nhiều lần, và pH cũng nằm ngoài khoảng cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT (cột B). Nước thải này hầu hết được đưa vào hầm kín nhiều ngăn, số ít cho chảy tràn và thấm xuống đất. Tuy nhiên, một vài công ty sản xuất bánh tráng của xã Phú Hòa Đông cũng đã có hệ thống xử lý nước thải quy mô công nghiệp nhưng các hộ sản xuất quy mô gia đình lại không thể áp dụng được công nghệ này do ít kinh phí, quy mô sản xuất nhỏ và đòi hỏi chuyên môn của người vận hành.

Nghiên cứu sử dụng chế phẩm sinh học xử lý nước thải ở các lĩnh vực sản xuất khác nhau đã được nhiều nhà khoa học thực hiện như: D.T.H. Van và cs (2012) [1] đã nghiên cứu tạo chế phẩm sinh học xử lý nước thải sinh hoạt đô thị Hà Nội, V.T. Nga (2016) [2] nghiên cứu tạo chế phẩm VSV xử lý nước thải chế biến tinh bột sắn; N.T. Van và cs (2017) [3] đánh giá hiệu suất xử lý nước thải sau túi ủ biogas của một số chế phẩm sinh học; T.D. Thao và cs (2019) [4] nghiên cứu khả năng xử lý nước thải sinh hoạt bằng công nghệ bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm sinh học *bacillus* sp...

Kết quả của các nghiên cứu đã chứng minh được hiệu quả bước đầu xử lý nước thải có bổ sung các chế phẩm sinh học như D.T.H. Van và cs (2012) [1] xử lý nước thải sinh hoạt ở quy mô phòng thí nghiệm với COD đầu vào nhỏ hơn 200 mg/l; N.T. Van và cs (2017) [3] xử lý nước thải sau biogas và nước thải sản xuất tinh bột sắn quy mô thực tế với COD đầu vào khoảng 500 mg/l, kết quả đầu ra đều đạt quy chuẩn đối với từng loại hình nước thải riêng biệt.

Hiện nay, trên thị trường có nhiều chế phẩm sinh học ứng dụng xử lý nước thải chế biến lương thực có ưu điểm: chi phí đầu tư thấp, hiệu quả cao, dễ vận hành, thân thiện môi trường và không đòi hỏi quá nhiều diện tích đất. Tuy nhiên, để áp dụng các chế phẩm VSV hay công nghệ sinh học nói chung vào xử lý nước thải này vẫn còn hạn chế. Do vậy, nhóm tác giả đã nghiên cứu đánh giá hiệu suất xử lý nước thải làng nghề bánh tráng bằng công nghệ bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm sinh học được tạo thành từ một số chủng vi sinh *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus* sp. (phân lập từ nước thải bánh tráng), *Pseudomonas* sp., *Saccharomyces cerevisiae* (bổ sung thêm được phân lập từ môi trường nước biển Nha Trang và từ môi trường cơm rượu) trên nền chất mang là tinh bột (BT) và trên nền chất mang cao lanh và tinh bột (BHT). So sánh với chế phẩm Bio-EM trên thị trường nhằm xác định hiệu quả xử lý nước thải bánh tráng, góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường.

2. Thực nghiệm

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Nước thải: Nước thải được lấy tại bể thu gom vào buổi trưa sau khi quá trình tráng bánh hoàn thiện và bảo quản theo TCVN 6663-3:2016, nước thải đầu vào có thành phần như ở bảng 1.

*Tác giả liên hệ: Email: lethuthuy7983@gmail.com

Assess the wastewater treatment efficiency of the rice paper craft village with activated sludge supplemented with probiotics

Thi Minh Chau Vu¹, Trong Hiep Nguyen¹, Quang Tuyen Mai¹,
Duc Thinh Nguyen¹, Thu Thuy Le^{2*}, Minh Tuan Le³

¹Joint Vietnam - Russia Tropical Science and Technology Research Center, Southern Branch,
3, 3/2 Street, Ward 11, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Hanoi University of Natural Resources and Environment,

41A Phu Dien Street, Phu Dien Ward, North-Tu Liem District, Ha Noi City, Vietnam

³Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 23 May 2022; revised 15 June 2022; accepted 20 June 2022

Abstract:

This study was carried out to assess the wastewater treatment efficiency of rice paper craft villages with activated sludge supplemented with probiotics. With probiotic BHT preparation (including strains: *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Saccharomyces cerevisiae*), the density of microorganisms of 10^8 CFU/g, selecting the appropriate retention time of 9 days for the highest treatment efficiency, in which COD treatment reached 81%, BOD₅ treatment reached 82%, TSS treatment reached 55.7% and met QCVN 40:2011/BTNMT (column B). When adding BHT and Bio-EM probiotics to activated sludge to treat rice paper processing wastewater with a retention time of 16 hours, the initial COD value of 500 mg/l, COD treatment efficiency of rice paper processing wastewater by activated sludge, activated sludge supplemented with BHT, and activated sludge supplemented Bio-EM was 93.3, 93.5, and 94.4%, respectively and suitable for rice paper processing influent with COD less than 500 mg/l and the frequency of probiotics addition was once every 15 days with a microorganism density of 10^8 CFU/g.

Keywords: activated sludge, probiotics, rice paper processing wastewater, upflow sludge blanket filtration (USBF) tank, wastewater treatment.

Classification number: 2.7

Bảng 1. Thành phần nước thải sản xuất bánh tráng.

Chỉ tiêu	pH	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	Nt (mg/l)	Pt (mg/l)
Giá trị	3,8±0,1	115,2±1,8	775±12	482,3±12,4	16,7±0,5	1,8±0,2
QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B)	5,5-9	100	150	50	40	6

2.1.2. Chế phẩm sinh học và bùn hoạt tính: Bùn hoạt tính đã được nuôi cấy sẵn trong phòng thí nghiệm, giá trị một số chỉ tiêu: thể tích bùn lắng (SV30), chất rắn lơ lửng trong hỗn hợp bùn lỏng (MLSS) và chất rắn lơ lửng bay hơi trong hỗn hợp bùn lỏng (MLVSS), chỉ số thể tích bùn (SVI) có trong nước thải nuôi tạo bùn hoạt tính được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Một số chỉ tiêu có trong nước thải nuôi tạo bùn hoạt tính.

Mật độ VSV (CFU/ml)	SV30 (ml/l)	MLSS (g/l)	SVI	MLVSS (g/l)	MLVSS/MLSS	pH
$2,8 \times 10^{11}$	380	3,26	116,6	2,48	0,76	8,1

Chế phẩm dùng trong nghiên cứu này có mật độ VSV trên 10^9 CFU/g, độ ẩm 13% trên nền BT và BHT với tỷ lệ khối lượng là 10:1.

Chế phẩm sinh học bán trên thị trường được chọn để thực hiện nghiên cứu này là sản phẩm Bio-EM được tổ hợp từ các VSV phân giải xenlulo, protein, tinh bột và VSV hoại sinh có khả năng phân hủy nhanh chất thải hữu cơ, khử mùi hôi và phân hủy các thành phần khó tiêu như: protein, tinh bột, kitin, peptin. Chế phẩm được sản xuất theo TCVN 7304-1:2003 về VSV xử lý hầm cầu vệ sinh - Chế phẩm dạng bột. Sản phẩm được sản xuất tại Công ty Vi sinh môi trường TP Hồ Chí Minh. Chế phẩm này cũng được N.T. Van và cs (2017) [3] nghiên cứu, đánh giá hiệu quả xử lý nước thải sau túi ủ Biogas so với các chế phẩm khác có trên thị trường.

2.2. Bố trí thí nghiệm

Tất cả các thí nghiệm được sục khí liên tục 24/24 giờ với DO không nhỏ hơn 2,5 mg/l và điều kiện nhiệt độ $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

2.2.1. Thí nghiệm gián đoạn: Mô hình bể thí nghiệm gồm 9 bể có thể tích 5 l, bể đầu không bổ sung chế phẩm, từ bể sau trở đi bổ sung chế phẩm BT và BHT lần lượt theo tỷ lệ ở TN1 và TN2.

TN1: Thí nghiệm gián đoạn với chế phẩm BT ở các dải mật độ VSV: 5×10^7 , 10^8 , 5×10^8 và 10^9 . Tương đương với các bể BT1, BT2, BT3, BT4 chứa 0,05, 0,1, 0,5 và 1,0 g chế phẩm/l nước thải.

TN2: Thí nghiệm gián đoạn với chế phẩm BHT ở các dải mật độ VSV: 5×10^7 , 10^8 , 5×10^8 và 10^9 . Tương đương với các bể BHT1, BHT2, BHT3, BHT4 chứa 0,05, 0,1, 0,5 và 1,0 g chế phẩm/l nước thải.

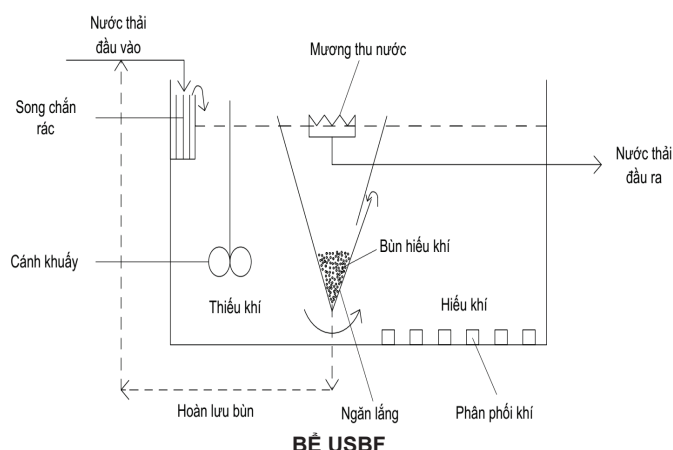
Tổng thời gian cho mỗi thí nghiệm gián đoạn là 12 ngày.

2.2.2. Thí nghiệm liên tục được tiến hành trong 30 ngày: Mô hình bể thí nghiệm dựa trên mô hình bể USBF nguyên bản có cải tiến cho phù hợp với đặc thù nước thải (được thể hiện ở hình 1), do hàm lượng Nt trong nước thải thấp so với COD. Vì vậy, không có quá trình thiếu khí để phân nitrate, chính vì vậy, ngăn thiếu khí này sẽ lắp thêm thanh sục khí. Ngăn lọc bùn sinh học dòng ngược cũng được điều chỉnh thiết kế bằng cách lắp thiết bị gạt bùn và hoàn lưu bùn sao cho vận hành trong phòng thí nghiệm được thuận lợi để bùn không bị chết. Do đó, mô hình sẽ điều chỉnh thành 2 ngăn hiếu khí và 1 ngăn lọc bùn sinh học dòng ngược.

Điều kiện vận hành thí nghiệm: $\text{DO} \geq 2,5$, $\text{pH} \approx 7$, COD đầu vào khoảng 1000 mg/l, thời gian lưu 16 giờ đã được công bố ở nghiên cứu trước [1].

TN3: Thí nghiệm liên tục với bùn hoạt tính hiếu khí có bổ sung chế phẩm đã được chọn lọc từ 2 thí nghiệm TN1 và TN2 (BHT2).

TN4: Thí nghiệm liên tục với bùn hoạt tính hiếu khí có bổ sung chế phẩm Bio-EM.



Hình 1. Mô hình hệ thống thí nghiệm liên tục.

Phân tích các thông số nước thải đầu ra như mật độ VSV, pH, TSS, COD và BOD₅ (2 lần mỗi thí nghiệm). Một số chỉ tiêu được phân tích theo quy định bởi QCVN 40:2011/BTNMT về quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp bao gồm pH, TSS, BOD₅, COD, N tổng (N_t), P tổng (P_t) và một số chỉ tiêu phân tích trong quá trình xử lý là oxy hòa tan (DO). Mẫu được phân tích tại phòng thí nghiệm theo các quy trình hướng dẫn bởi các phương pháp tiêu chuẩn về phân tích nước thải (bảng 3).

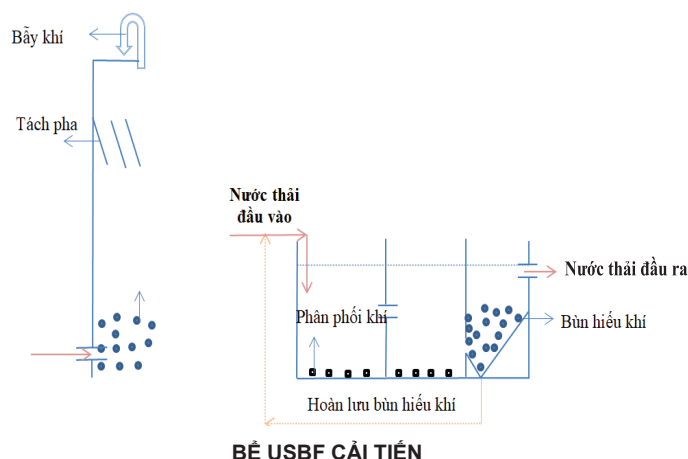
Bảng 3. Các phương pháp và thiết bị phân tích mẫu.

Chỉ tiêu	Phương pháp	Phương tiện, thiết bị
pH	TCVN 5979:2007	Máy đo pH Horiba F-72G
DO	TCVN 7325:2016	Sension 156 Multiparameter Meters
Nt	TCVN 6638:2000	TOC-L Shimadzu
Pt	TCVN 6202:2008	Thiết bị UV-VIS Thermo serie 300
COD	SMEWW 5220C:2017	Bếp pha mẫu Velp, buret tự động
BOD ₅	TCVN 6001-2:2008	Chai BOD, tủ ủ BOD ₅ Velp
TSS	SMEWW 2540 D: 2017	Giấy lọc thủy tinh, tủ sấy, bơm hút chân không
Mật độ VSV	TCVN 4884-1:2015	Máy đếm khuẩn lạc Colony counter 560 suntex

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Thí nghiệm gián đoạn với 2 loại chế phẩm BT và BHT

Thành phần nước thải có một số giá trị như ở bảng 1 đã được điều chỉnh pH về giá trị khoảng 7, được chứa trong 9 bể có thể tích 5 l. Lần lượt bổ sung chế phẩm BT và BHT với khối lượng 0,05, 0,1, 0,5 và 1,0 g/l nước thải, ký hiệu lần lượt BT1, BT2, BT3, BT4, BHT1, BHT2, BHT3, BHT4 và 1 bể đối chứng không bổ sung chế phẩm ký hiệu là BT0. Mật độ VSV hiếu khí bổ sung tương ứng là: 5x10⁷, 10⁸, 5x10⁸ và 10⁹ CFU/g. Sau đó, tiến hành sục khí cho mỗi bình sao cho nồng độ DO ≥ 2 mg O₂/l. Tiến hành lấy mẫu và phân tích các thông số sau các khoảng thời gian 3, 6, 9 và 12 ngày. So sánh hiệu quả xử lý cũng như sự phát triển của VSV hiếu khí thông qua các thông số TSS, COD, BOD₅ và mật độ VSV để bước tiếp theo vận hành mô hình.

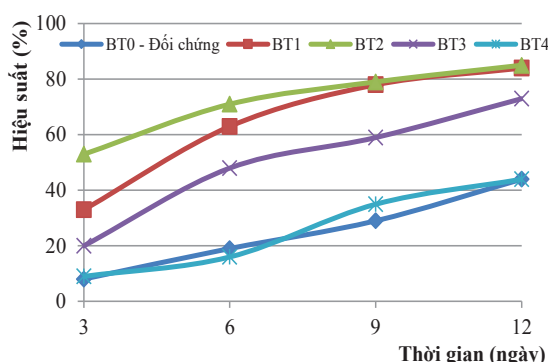


3.1.1. Biến động của COD theo thời gian: Sau 12 ngày thử nghiệm kết quả biến động của COD theo thời gian được thể hiện ở bảng 4, bảng 5, hình 2 và hình 3.

Kết quả ở bảng 4 và hình 2 cho thấy, khi sử dụng chế phẩm BT ở các dải mật độ VSV khác nhau COD giảm dần theo thời gian, trong 6 ngày đầu COD giảm mạnh nhất ở thí nghiệm có bổ sung chế phẩm BT2 có mật độ VSV 10⁸ CFU/g; đến ngày thứ 12 thì hiệu suất xử lý COD ở thí nghiệm BT1 và BT2 tốt nhất, tương đương nhau khoảng 84% (khoảng 131 mg/l đạt quy chuẩn nước thải QCVN 40:2011, cột B). Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của tác giả T.D Thao và cs (2019) [4] khi nghiên cứu xử lý nước thải sinh hoạt bằng phương pháp bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm sinh học *Bacillus* sp. với mật độ VSV bổ sung là 10⁸ CFU/g. Nước thải bánh trắng có COD cao nhưng Nt và Pt thấp, khi bổ sung chế phẩm BT (với chất mang là tinh bột) với mật độ VSV cao thì COD trong nước thải cũng tăng lên đáng kể gây mất cân bằng giữa tỷ lệ BOD:N:P, chính vì vậy mà hiệu quả xử lý giảm rõ rệt [5]. Mẫu đối chứng không bổ sung chế phẩm, chỉ sục khí để hoạt hóa hệ VSV có sẵn trong nước thải nên hiệu quả xử lý kém hơn, đến ngày thứ 12 hiệu suất xử lý mới chỉ đạt 44% cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của V.T. Nga (2016) [2] khi sử dụng chế phẩm VSV xử lý nước thải chế biến tinh bột sắn.

Bảng 4. Hiệu quả xử lý COD của chế phẩm BT ở các dải mật độ VSV khác nhau.

Thời gian (ngày)	Ngày 0	Ngày 3	Ngày 6	Ngày 9	Ngày 12
BT0 - COD (mg/l)	775±12	720±7	632±8	552±8	438±14
Hiệu suất (%)		8	19	29	44
BT1 - COD (mg/l)	820±8	550±14	300±7	180±6	134±2
Hiệu suất (%)		33	63	78	84
BT2 - COD (mg/l)	860±12	400±6	252±8	178±6	131±4
Hiệu suất (%)		53	71	79	85
BT3 - COD (mg/l)	1,180±11	949±5	620±11	490±6	321±8
Hiệu suất (%)		20	48	59	73
BT4 - COD (mg/l)	1,580±13	1,440±14	1,328±11	1,023±11	883±4
Hiệu suất (%)		9	16	35	44

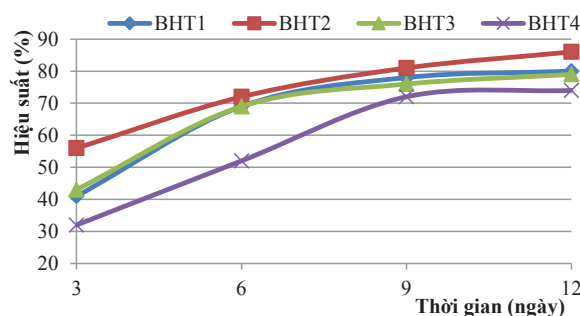


Hình 2. Mối tương quan giữa mật độ VSV bổ sung và hiệu suất xử lý COD.

Tương tự như thử nghiệm với chế phẩm BT, bảng 5 và hình 3 thể hiện kết quả thử nghiệm của chế phẩm BHT với chất mang chủ yếu là cao lanh. Khi bổ sung chế phẩm vào nước thải, thành phần nước thải hầu như không thay đổi. Hiệu suất xử lý COD tăng dần, với thí nghiệm bổ sung 10^9 CFU/g tốc độ xử lý tăng ở 9 ngày đầu, từ ngày 9 đến 12 hiệu quả xử lý tăng không đáng kể. Với 3 thí nghiệm bổ sung 5×10^7 , 10^8 , 5×10^8 CFU/g thì COD giảm dần theo thời gian, COD giảm mạnh nhất ở thí nghiệm có bổ sung chế phẩm BHT2 có mật độ VSV 10^8 CFU/g, đến ngày thứ 9 thì hiệu suất xử lý COD đạt 81% (đạt quy chuẩn nước thải QCVN 40:2011, cột B). Từ kết quả nêu trên khi thử nghiệm chế phẩm BHT cho xử lý nước thải bánh trắng, thời gian lưu chọn là 9 ngày. Thí nghiệm này cũng tương đương với nghiên cứu của N.T. Van và cs (2017) [3] khi tiến hành thử nghiệm chế phẩm sinh học Bio-EM để xử lý nước thải chăn nuôi sau biogas 0,1 g chế phẩm/lít nước thải (mật độ VSV 10^8 CFU/g), COD trong nước thải ban đầu $527,1 \pm 13,2$ mg/l sau 9 ngày COD giảm xuống còn 78,2 mg/l.

Bảng 5. Hiệu quả xử lý COD của chế phẩm BHT ở các dải mật độ VSV khác nhau.

Thời gian (ngày)	Ngày 0	Ngày 3	Ngày 6	Ngày 9	Ngày 12
BHT1 - COD (mg/l)	775±12	457±5	239±10	168±1	157±1
Hiệu suất (%)		41	69	78	80
BHT2 - COD (mg/l)		341±6	219±4	146±9	106±4
Hiệu suất (%)		56	72	81	86
BHT3 - COD (mg/l)		442±1	241±1	190±10	161±4
Hiệu suất (%)		43	69	76	79
BHT4 - COD (mg/l)		532±11	372±8	219±6	203±6
Hiệu suất (%)		32	52	72	74



Hình 3. Mối tương quan giữa mật độ VSV (BHT) bổ sung và hiệu suất xử lý COD.

3.1.2. Biến động của pH, TSS và BOD_5 theo thời gian: Theo dõi sự biến động của pH, TSS và BOD_5 theo thời gian thông qua mật độ VSV được thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. Sự biến động của pH, TSS và BOD_5 theo thời gian.

Chỉ số (mg/l)		Ngày 3	Ngày 6	Ngày 9	Ngày 12
BT2	pH	7,2	7,4	7,6	7,8
	TSS	93±6	74±4	53±2	38±2
	BOD ₅	230±5	136±5	104±4	67±1
BHT2	pH	7,3	7,5	7,9	7,9
	TSS	91±7	68±2	51±1	34±1
	BOD ₅	186±3	127±4	85±3	52±1

Kết quả bảng 6 cho thấy, pH tăng dần trong 12 ngày thử nghiệm do có các hoạt động phân hủy hợp chất carbohydrate như tinh bột, đường, các loại axit hữu cơ (lactic)... của các VSV và quá trình VSV sử dụng các hợp chất chứa nitơ tạo thành NH_4^+ , CO_2 , CH_4 ... [5]. TSS và BOD_5 giảm dần theo thời gian và ở mẫu bổ sung chế phẩm BHT2 hiệu quả xử lý TSS và BOD_5 tốt hơn chế phẩm BT2.

3.1.3. Biến động của mật độ VSV theo thời gian: Theo dõi sự phát triển của VSV theo thời gian thông qua mật độ VSV được thể hiện ở bảng 7.

Bảng 7. Sự biến động của VSV theo thời gian.

Chế phẩm	Ngày đầu	Ngày 3	Ngày 6	Ngày 9	Ngày 12
BT0 (CFU/g)	$1,7 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	$4,8 \times 10^4$	$2,6 \times 10^5$	$3,9 \times 10^6$
BT1 (CFU/g)	5×10^7	$2,1 \times 10^7$	$7,3 \times 10^7$	$3,6 \times 10^8$	$1,2 \times 10^8$
BT2 (CFU/g)	10^8	$8,0 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$	$2,4 \times 10^9$	$4,4 \times 10^8$
BT3 (CFU/g)	5×10^8	$6,9 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$	$7,3 \times 10^8$	$2,4 \times 10^8$
BT4 (CFU/g)	10^9	$8,2 \times 10^7$	$7,7 \times 10^7$	$5,2 \times 10^7$	$3,9 \times 10^7$
BHT1 (CFU/g)	5×10^7	$2,9 \times 10^7$	$1,2 \times 10^8$	$5,4 \times 10^8$	$3,3 \times 10^8$
BHT2 (CFU/g)	10^8	$8,2 \times 10^7$	$2,3 \times 10^8$	$3,5 \times 10^9$	$4,7 \times 10^8$
BHT3 (CFU/g)	5×10^8	$9,4 \times 10^7$	$1,8 \times 10^8$	$7,8 \times 10^8$	$3,6 \times 10^8$
BHT4 (CFU/g)	10^9	$9,1 \times 10^7$	$8,6 \times 10^7$	$6,6 \times 10^7$	$4,3 \times 10^7$

Kết quả bảng 7 cho thấy, đối với mẫu đối chứng không bổ sung chế phẩm, chỉ điều chỉnh pH và sục khí để hoạt hóa hệ VSV bản địa nên VSV phát triển chậm, đến ngày thứ 12 mật độ VSV mới chỉ đạt $3,9 \times 10^6$. Với những mẫu bổ sung mật độ VSV ở dải cao nhất là 10^9 thì VSV dần suy yếu theo thời gian. Trong khi đó, các mẫu bổ sung chế phẩm BT và BHT ở các dải mật độ VSV khác nhau thì 3 ngày đầu VSV chưa kịp thích nghi nên số lượng bị suy giảm, hầu hết từ ngày thứ 6 đến ngày thứ 9 số lượng VSV tăng đáng kể và tăng nhiều nhất là mẫu BHT2 (tăng 35 lần). Ngày thứ 12 thì số lượng VSV giảm xuống, nguyên nhân là do hàm lượng chất dinh dưỡng không đủ cung cấp cho VSV sinh trưởng và phát triển (tỷ lệ BOD_5/COD còn 0,32) [3].

Nước thải bánh trắng chứa hàm lượng chất hữu cơ cao là tinh bột, Nt và Pt thấp nên nhóm nghiên cứu chỉ đánh giá và xem xét chỉ tiêu ô nhiễm là COD, BOD_5 và TSS. Qua quá trình thử nghiệm 2 chế phẩm là BT và BHT cho thấy BHT có khả năng xử lý nước thải bánh trắng tốt hơn BT thông qua việc phân tích các chỉ tiêu COD, BOD_5 và TSS của nước thải sau xử lý. Cùng một đối tượng nước thải nhưng khi bổ sung chế phẩm BT thì COD tăng từ 775 lên 860 mg/l và thời gian xử lý COD kéo dài hơn so với chế phẩm BHT 3 ngày thì nước đầu ra mới đạt QCVN 40:2011 (cột B). Chính vì vậy, chế phẩm BHT ở mật độ VSV bổ sung 10^8 CFU/g (BHT2) được chọn cho các bước thử nghiệm tiếp theo.

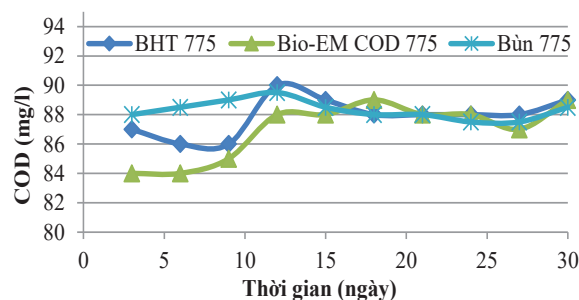
3.2. Thử nghiệm xử lý nước thải bánh trắng trên hệ USBF cải tiến bằng bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm Bio-EM và BHT

Do COD trong nước thải chế biến bánh trắng dao động lớn (700-4.000 mg/l) và nghiên cứu của một số tác giả sử dụng chế phẩm sinh học xử lý nước thải với COD ban đầu khoảng 500 mg/l [2-4] nên sau khi đã xác định được thời gian lưu và mật

Bảng 8. Biến thiên của COD với COD đầu vào 775 mg/l.

Thời gian (ngày)	Bùn hoạt tính		Bổ sung HBT		Bổ sung Bio-EM	
	COD (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	TSS (mg/l)
3	88±3	30,6±2,9	87±1	26,7±1,3	84±4	22,9±0,8
6	86±1	30,6±3,5	86±1	26,6±0,3	84±2	22,2±0,8
9	86±3	29,2±2,3	86±3	26,8±1,6	85±1	21,3±0,5
12	90±4	30,3±1,9	90±2	26,7±1,3	88±5	22,7±1,0
15	89±2	30,7±0,2	88±1	26,5±0,1	88±1	21,8±0,1
18	88±1	28,9±1,1	87±1	26,5±1,2	89±1	21,4±1,5
21	88±4	29,9±1,1	86±2	26,2±0,8	88±3	22,0±0,6
24	88±2	29,7±1,9	87±4	26,4±0,7	89±2	21,8±2,3
27	88±2	29,8±2,4	88±1	25,6±1,1	87±2	12,0±14,0
30	89±2	29,0±0,6	88±0,81	26,3±0,8	89±1	22,1±0,6

độ VSV thích hợp tiến hành vận hành mô hình với hai giá trị COD là 775 và 500 mg/l để đánh giá hiệu quả xử lý nước thải sinh học bằng phương pháp bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm sinh học. Các kết quả thu được thể hiện ở bảng 8.

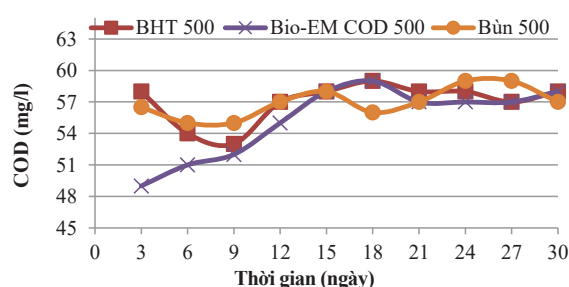


Hình 4. Biến thiên của COD với COD đầu vào 775 mg/l.

Kết quả bảng 8 và hình 4 cho thấy, với COD đầu vào 775 mg/l thì hiệu suất xử lý COD khi sử dụng bùn hoạt tính, chế phẩm BHT và Bio-EM tương ứng là 89,9, 90,0 và 90,3%; sự khác biệt về hiệu quả xử lý là không rõ rệt. Do vậy, khi nước thải có COD cao khoảng 775 mg/l thì không nên bổ sung chế phẩm, vì bổ sung chế phẩm sẽ gây lãng phí mà hiệu quả xử lý không cải thiện. Hiệu quả xử lý COD của bùn hoạt tính so với bùn hoạt tính thêm 2 loại chế phẩm tương đương nhau, tương ứng 89,9 với 90,0 và 90,3%. Bên cạnh đó, nghiên cứu xử lý nước thải chế biến bánh trắng quy mô sản xuất hộ gia đình bằng mô hình lọc dòng ngược bùn sinh học của nhóm tác giả [6], với COD đầu vào 1.004 mg/l, BOD_5 658 mg/l, TSS 135,7 mg/l, Nt 14,6 mg/l, Pt 1,93 mg/l qua quá trình xử lý bằng bùn hoạt tính thời gian lưu 16 giờ thì nước đầu ra đạt chuẩn theo QCVN 40:2011/BTNMT (cột B) về chất lượng nước thải công nghiệp.

Bảng 9. Biến thiên của COD với COD đầu vào 500 mg/l.

Thời gian (ngày)	Bùn hoạt tính		Bổ sung HBT		Bổ sung Bio-EM	
	COD (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	TSS (mg/l)
3	57±2	26,2±0,8	58±1	23,7±0,8	49±1	19,4±2,7
6	55±4	26,2±0,1	54±2	23,2±0,6	51±1	17,3±2,5
9	55±2	25,6±1,1	53±1	23,6±1,3	52±1	18,5±3,0
12	57	25,9±0,3	57±1	23,4±0,7	55±1	19,1±3,5
15	58	25,9±0,3	58±1	23,4±1,8	58±1	18,9±2,7
18	56	25,6±1,1	59±1	24,0±0,6	59±1	17,2±2,3
21	57±1	25,1±1,1	58±1	23,6±1,1	57±1	18,8±2,8
24	59±1	25,6±0,6	58±4	23,4±1,3	57±3	17,4±3,5
27	59±1	25,5±1,1	57±1	22,8±1,2	57±1	19,5±2,5
30	57±4	25,4±0,8	58±4	22,7±0,6	58±5	17,5±2,3



Hình 5. Biến thiên của COD với COD đầu vào 500 mg/l.

Khi COD đầu vào giảm xuống còn 500 mg/l (bảng 9, hình 5) thì hiệu suất xử lý COD khi sử dụng bùn hoạt tính, chế phẩm BHT và chế phẩm Bio-EM giảm tương ứng là 93,3, 93,5 và 94,4%. TSS ở ngày thứ 9 giảm tốt nhất, tương ứng 77,7, 79,5 và 83,9%, hiệu suất xử lý cũng có sự khác biệt, đến ngày thứ 15 thì hiệu quả xử lý TSS và COD ở cả 3 mẫu đều tương đương nhau. Nếu sử dụng chế phẩm thì 15 ngày nên bổ sung chế phẩm một lần. D.T.H. Van và cs (2012) [1] bước đầu ứng dụng chế phẩm vi sinh (*Bacillus licheniformis*, *Bacillus subtilis*) thời gian lưu 8 giờ, sau 5 ngày COD giảm từ 150,4 xuống còn 48,7 mg/l (đạt 67,1%). N.T. Van và cs (2017) [3] tiến hành xử lý nước thải sau biogas thời gian lưu 24 giờ, COD ban đầu $527,1 \pm 13,2$ mg/l giảm xuống còn 74,4 mg/l; V.T. Nga (2016) [2] thử nghiệm hiệu lực chế phẩm được tạo ra từ việc phân lập vi sinh từ nước thải chế biến tinh bột sắn thời gian lưu nước thải 36 tiếng, hiệu quả xử lý COD từ 446,3 xuống còn 78,2 mg/l. T.D. Thao (2019) [4] nghiên cứu xử lý nước thải sinh hoạt bằng bùn hoạt tính có bổ sung chế phẩm sinh học *Bacillus* sp. mật độ 10^8 CFU/ml, thời gian lưu 4, 6 và 8 giờ với BOD₅ đầu vào dao động từ 89 đến 138 mg/l, thì đầu ra tương ứng là 26, 28 và 32 mg/l.

Kết luận

Qua quá trình thử nghiệm gián đoạn bổ sung chế phẩm BHT ở hàm lượng 10^8 CFU/g, nhóm tác giả chọn được thời gian lưu thích hợp là 9 ngày cho hiệu quả xử lý cao nhất COD đạt 81%, BOD₅ đạt 82%, TSS đạt 55,7% và đạt QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B).

Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu này đã đánh giá được hiệu quả của việc bổ sung chế phẩm sinh học BHT và Bio-EM vào bùn hoạt tính trong xử lý nước thải bánh trắng với thời gian lưu 16 giờ, COD ban đầu 500 mg/l, hiệu suất xử lý COD của bùn hoạt tính, bùn hoạt tính bổ sung chế phẩm BHT và Bio-EM lần lượt là 93,3, 93,5 và 94,4%. Như vậy, mô hình bổ sung chế phẩm cùng với bùn hoạt tính chỉ phù hợp với nước thải bánh trắng có COD đầu vào nhỏ hơn 500 mg/l và tần suất bổ sung chế phẩm 15 ngày/lần với mật độ VSV 10^8 CFU/g. Nước thải có COD khoảng 775 mg/l chỉ cần dùng bùn hoạt tính, không nên bổ sung chế phẩm sinh học sẽ lãng phí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.T.H. Van, N.V. Cach, D.T. Thu (2012), "Research on creating microbial products to treat urban domestic wastewater in Ha Noi", *Journal of Agriculture and Rural Development*, **2**, pp.33-39 (in Vietnamese).
- [2] V.T. Nga (2016), *Research on Creating Microbial Products for Water Treatment Cassava Starch Processing Waste*, Doctoral Thesis in Agriculture, Institute of Agricultural Sciences Vietnam Industry, pp.1-142 (in Vietnamese).
- [3] N.T. Van, B.T. Nga, N.P. Thao, et al. (2017), "Evaluating wastewater treatment performance after Bio-EM gas composting bags some biological products", *Science Journal, Can Tho University*, **1**, pp.1-12 (in Vietnamese).
- [4] T.D. Thao, T.T.K. Chi, T.T.T. Trang, et al. (2019), "Research on the possibility of treating domestic wastewater using sludge technology active supplemented with biological product *Bacillus* sp.", *Journal of Science & Technology*, **50**, pp.100-105 (in Vietnamese).
- [5] L.D. Pham (2017), *Wastewater Treatment Technology Using Methods Biology*, Education Publishing House, **3**, 337pp (in Vietnamese).
- [6] V.T.M. Chau, N.T. Hiep, L.T. Thuy (2022), "Research on wastewater treatment of rice paper processing at household scale by biological sludge counterflow filtration model", *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **64(6)**, pp.53-57, DOI: 10.31276/VJST.64(6).53-57 (in Vietnamese).

Tối ưu hóa quy trình phân tích polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) trong chất thải nhựa từ sản phẩm gia dụng

Trịnh Thị Thủy, Trịnh Thị Thắm*, Đỗ Văn Điệp, Nguyễn Quang Huy, Phạm Bá Việt Anh

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A đường Phú Diễn, phường Phú Diễn, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/7/2022; ngày gửi phản biện 22/7/2022; ngày nhận phản biện 15/8/2022; ngày chấp nhận đăng 18/8/2022

Tóm tắt:

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) là một trong những chất chậm cháy làm phụ gia trong nhiều sản phẩm gia dụng, trong đó có các sản phẩm từ nhựa. Nghiên cứu xác định sự tồn dư của PBDEs trong các sản phẩm nhựa gia dụng là một yêu cầu cần thiết để kiểm soát sự ảnh hưởng của chúng đến sức khỏe con người cũng như sự phát thải vào môi trường sau khi thải bỏ. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm mục đích tối ưu hóa một số điều kiện xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs trong chất thải nhựa từ sản phẩm gia dụng. Kết quả nghiên cứu cung cấp giới hạn phát hiện (IDL) và giới hạn định lượng (IQL) của thiết bị nằm trong khoảng 4,19 đến 28,4 ppb và 14,0 đến 94,8 ppb. Đồng thời, giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng của phương pháp (MQL) thấp nhất là 2,20 và 7,35 ng/g (BDE 99), cao nhất là 24,1 và 80,3 ng/g (BDE 209), giá trị độ thu hồi đối với các mẫu môi trường thêm chuẩn ở các nồng độ khác nhau dao động từ 89,1 đến 104,5%. Kết quả nghiên cứu cho thấy, phương pháp chiết soxhlet và chiết pha rắn (SPE) kết hợp với định lượng trên thiết bị GC/MS có thể áp dụng để xác định hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa thải.

Từ khóa: chất thải nhựa, polybrominated diphenyl ethers, quy trình phân tích.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Mở đầu

Nhựa được chế tạo đầu tiên trong cuộc Cách mạng công nghiệp 4.0 thông qua một giải thưởng nhằm tạo ra nguyên vật liệu mới thay thế cho các nguyên liệu truyền thống như gỗ, vải, sành động vật... Trong quá trình phát triển, các loại nhựa ra đời với những ưu điểm ngày càng nổi trội và có thể sử dụng trong rất nhiều loại sản phẩm, trở thành nguyên vật liệu chính trong nhiều lĩnh vực sản xuất và đời sống. Tuy nhiên, từ vật liệu được phát triển như là một giải pháp vô cùng hiệu quả nhằm giảm thiểu việc sử dụng nguồn tài nguyên thiên nhiên đang dần cạn kiệt, nhựa tổng hợp đã và đang trở thành một gánh nặng môi trường trên toàn cầu. Theo báo cáo của Tổ chức Hợp tác và Phát triển kinh tế (OECD), trong năm 2021, thế giới đã sử dụng 460 triệu tấn nhựa và thải ra khoảng 353 triệu tấn rác thải nhựa, chỉ có 9% rác thải nhựa được tái chế, 19% được tiêu hủy và gần 50% được chôn lấp [1].

Là một nước đang phát triển và hội nhập, các sản phẩm nhựa gia dụng tiện lợi cũng đang được ưa chuộng tại Việt Nam vì sự tiện dụng, rẻ tiền và mẫu mã phong phú. Theo số liệu thống kê từ Bộ Tài nguyên và Môi trường (TN&MT), mỗi năm có khoảng 1,8 triệu tấn rác thải nhựa thải vào môi trường, trong đó chỉ khoảng 27% được tái chế [2]. Như vậy, sức ép về ô nhiễm rác thải nhựa đến môi trường đã và đang là một vấn đề lớn không chỉ ở Việt Nam mà trên toàn thế giới.

PBDEs là dẫn xuất brom hóa của hydrocarbon mạch vòng với 209 đồng loại, được sản xuất và sử dụng rộng rãi từ những năm 1970 trong các ngành công nghiệp điện và điện tử, xây dựng, giao thông vận tải, dệt, sản xuất đồ gia dụng để làm chất chống

cháy cho polyme, đệm, vải... Các PBDEs có đặc điểm chung là dễ bay hơi nên chúng có thể phát tán từ nguồn phát thải (các sản phẩm công nghiệp có chứa PBDEs) ra môi trường tiếp nhận (môi trường không khí, bụi, đất, nước, trầm tích, sinh vật). Ngoài ra, các PBDEs có thể phát thải ra môi trường ngay cả khi các sản phẩm chứa chúng đang được sử dụng, đặc biệt là trong các hoạt động thải bỏ, tái chế, tiêu hủy các sản phẩm đã hết thời gian sử dụng [3].

Thực tế các PBDEs đã được chứng minh là có ảnh hưởng xấu đến các chức năng nội tiết trong cơ thể con người và vật nuôi trong nhà. Phơi nhiễm PBDEs có liên quan tới một loạt các vấn đề về sức khỏe như suy giảm trí nhớ, khả năng nhận thức, suy giảm hệ thống miễn dịch và nghi ngờ liên quan tới quá trình biến đổi gen, sinh sản và ung thư [4]. Do các tác động có hại của nhiều đồng loại PBDEs đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người, năm 2009 Công ước Stockholm đã đưa một số đồng loại PBDEs có số nguyên tử brom cao (bao gồm các nhóm TetraBDEs, PentaBDEs, HexaBDEs, HeptaBDEs với số nguyên tử brom từ 4 đến 7) vào danh sách các chất POPs bị cấm sử dụng. Việt Nam là nước tham gia ký kết Công ước này từ rất sớm và đã ban hành các kế hoạch hành động để thực hiện các cam kết của Công ước Stockholm. Một trong những nhiệm vụ quan trọng trong quá trình thực hiện Công ước là cần kiểm kê, kiểm soát và đánh giá các hợp chất POPs từ nguồn thải đến môi trường. Tuy nhiên, nghiên cứu xác định các hợp chất POPs nói chung và PBDEs nói riêng trong các thành phần môi trường, nguyên - nhiên liệu và sản phẩm hàng hóa thường gặp nhiều khó khăn do hàm lượng nhỏ, quá trình xử lý mẫu phức tạp, đồng thời, cơ sở vật chất và trang thiết bị, nhân lực còn chưa đầy đủ [5].

*Tác giả liên hệ: Email: tttham@hunre.edu.vn

Optimisation of the analysis procedure of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in plastic waste from household products

Thi Thuy Trinh, Thi Tham Trinh*, Van Diep Do, Quang Huy Nguyen, Ba Viet Anh Pham

Hanoi University of Natural Resources and Environment,
41 A Phu Dien Street, Phu Dien Ward, North-Tu Liem District, Ha Noi, Vietnam

Received 19 July 2022; revised 15 August 2022; accepted 18 August 2022

Abstract:

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are one group of flame retardants used as additives in many household products, including plastic products. Determining the residues of PBDEs in household plastic products is required to control their effects on human health and leach into the environment after disposal. This study was conducted to optimise sample preparation conditions for analysing PBDEs in plastic waste from household products. The study results are given that the instrument detection and quantification limits (IDL and IQL) ranged from 4.19 to 28.4 ppb and 14.0 to 94.8 ppb, respectively. In addition, the method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) were the lowest at 2.20 and 7.35 ng/g (BDE 99) and the highest at 24.1 and 80.3 ng/g (BDE 209), respectively, while the recovery values for spiking samples at different concentrations ranged from 89.1 to 104.5%. The results of the method validation can confirm that the soxhlet extraction and solid phase extraction (SPE) techniques combined with gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) equipment can be applied to determine the PBDEs in plastic waste samples.

Keywords: analytical procedure, plastic waste, polybrominated diphenyl ethers.

Classification number: 2.7

Những năm gần đây, nghiên cứu về PBDEs trong các thành phần môi trường, đặc biệt trong môi trường trầm tích đã được công bố với những dữ liệu về tồn lưu PBDEs ở khá nhiều khu vực của Việt Nam và trên thế giới. Tại Việt Nam, nhóm nghiên cứu của T.T. Tham và cs (2019) [6] đã công bố hàm lượng các PBDEs trong trầm tích mặt ven biển miền Trung với hàm lượng tổng PBDEs dao động trong khoảng 11,8÷311 ng/g, trong trầm tích tại làng nghề tái chế nhựa Minh Khai (Hưng Yên) với tổng hàm lượng dao động từ 6,03 đến 183 ng/g trọng lượng khô [7]. PBDEs trong bụi trong nhà tại các nhà máy dệt, sản xuất linh kiện điện tử, sản xuất hộp giấy... với hàm lượng trung bình là 279 ng/g (dao động 230÷300 ng/g) [8]. Đối với hàm lượng các PBDEs trong mẫu nhựa, đồ gia dụng, đồ chơi trẻ em, một vài công bố quốc tế đã đưa ra hàm lượng của PBDEs trong các mảnh nhựa và các sản phẩm nhựa [9]. Hàm lượng PBDEs được tìm thấy trong các mẫu nhựa được lấy tại vùng đất ngập nước của sông Dương Tử (Trung Quốc) với nồng độ cao nhất là 250,1 µg/g [9]. Ngoài ra, các PBDEs cũng được

phát hiện trong 53% của 111 mẫu thải nhựa trong các thiết bị điện và điện tử ở Belarus [10]. Tại Việt Nam, do quy trình phân tích PBDEs trong các mẫu nhựa, mẫu nguyên vật liệu và sản phẩm hàng hóa chưa được tiêu chuẩn hóa hoặc chưa có hướng dẫn kỹ thuật nên chưa có các số liệu công bố về hàm lượng PBDEs trong các đối tượng mẫu này.

Chính vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện nhằm tối ưu hóa quy trình xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs trong chất thải nhựa gia dụng góp phần hình thành cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc kiểm soát và đánh giá hàm lượng PBDEs trong các sản phẩm làm từ vật liệu nhựa.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hoá chất và thiết bị

Hóa chất chuẩn được sử dụng trong nghiên cứu này là hỗn hợp chuẩn PBDEs của Accustandard (M-16140CSM) gồm 8 cấu tử BDE 28, BDE 47, BDE 100, BDE 99, BDE 154, BDE 153, BDE 183 và BDE 209 có nồng độ 20 ppm, riêng BDE 209 có nồng độ 200 ppm. Từ dung dịch chuẩn gốc, nhóm nghiên cứu đã tiến hành pha loãng 20 lần bằng dung môi iso octan để thu được dung dịch làm việc. Các hóa chất sử dụng trong quá trình nghiên cứu gồm dung môi n - hexan, toluene, axeton, iso octan, silicagel, silicagel axit, axit H₂SO₄, alumium... đều là những hóa chất tinh khiết phân tích của Merck hoặc Tây Ban Nha.

Thiết bị sắc ký khí khối phổ sử dụng để phân tích định lượng các cấu tử PBDEs là GC/MS Agilent 7890A/5975C và cột chuyên dụng để xác định PBDE là Rtx - 1614, pha tĩnh poly (5% diphenyl, 95% dimethyl siloxan) kích thước 15 m × 0,25 mm × 0,10 µm.

2.2. Tối ưu quy trình xử lý mẫu

Để xây dựng quy trình xử lý mẫu nhựa nhằm xác định hàm lượng PBDEs, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tham khảo các tài liệu đã công bố, hướng dẫn của US EPA 1614, công trình đã công bố của tác giả S.J. Chen và cs (2009) [10]. Một số điều kiện xử lý mẫu được khảo sát để lựa chọn điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý mẫu như sau:

Khảo sát thời gian chiết: Tiến hành khảo sát thời gian chiết mẫu với dung môi chiết lựa chọn là axeton:n-hexan (v:v, 1:1): Cân chính xác khoảng 1 g mẫu thật (VL03 - nhựa vỏ máy giặt) vào ống chứa mẫu của bộ chiết Soxhlet. Thêm 150 ml hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan và tiến hành chiết với các khoảng thời gian khác nhau gồm: 8, 12 và 16 giờ. Mẫu sau khi chiết xong, dịch chiết được cô quay chân không về khoảng nhỏ hơn 5 ml. Cho từ từ khoảng 100 ml dung môi n-hexan vào bình cầu chứa dịch chiết để polyme hòa tan hoàn toàn, lọc dịch chiết qua phễu có chứa Na₂SO₄ vào bình cầu. Mẫu chiết sau khi được cô về nhỏ hơn 5 ml lần hai thì tiến hành rửa mẫu bằng axit H₂SO₄ 98%, làm sạch mẫu bằng cột silicagel đa lớp. Dung dịch rửa giải bằng n-hexan sẽ được cô đuổi dung môi bằng dòng khí N₂ đến nhỏ hơn 0,5 ml (thay thế dung môi iso octan). Chuyển toàn bộ mẫu vào vial thêm iso octan đến 0,5 ml. PBDEs trong dịch chiết cuối cùng được phân tích định lượng trên thiết bị GC/MS với các điều kiện định lượng đã được khảo sát và lựa chọn.

Khảo sát dung môi chiết: 2 hệ dung môi lựa chọn để khảo sát gồm hỗn hợp axeton: n-hexan (v:v, 1:1) và dung môi toluen. Quá trình khảo sát được thực hiện với 2 mẫu nhựa là VL01 (nhựa từ rổ rá) và VL02 (nhựa từ vỏ tivi). Các quá trình chiết và làm sạch được thực hiện tương tự như mô tả ở quá trình khảo sát thời gian chiết. Thể tích dung môi sử dụng cho hai loại dung môi là 150 ml, với thời gian chiết và điều kiện làm sạch, các điều kiện xử lý mẫu khác hoàn toàn giống nhau.

Khảo sát điều kiện làm sạch: Để khảo sát quá trình làm sạch sử dụng cột chiết pha rắn (SPE) với chất nhồi cột là silicagel đa lớp, nhóm nghiên cứu đã sử dụng hai loại cột chiết có kích thước khác nhau với tổng khối lượng chất hấp phụ pha rắn gồm aluminium, silicagel thường (3% nước), silicagel axit là 3 và 6 g. Với cột nhỏ (3 g chất hấp phụ), thể tích dung môi rửa giải n-hexan là 30 ml, trong khi cột SPE chứa 6 g chất hấp phụ sẽ được rửa giải chất cần phân tích bằng 40 ml n-hexan.

2.3. Thẩm định phương pháp

Sau khi lựa chọn được một số điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý mẫu, nhóm nghiên cứu tiến hành các thí nghiệm nhằm thẩm định phương pháp phân tích, gồm xây dựng đường chuẩn, thí nghiệm xác định MDL và MQL, độ chụm và độ thu hồi, ước lượng độ không đảm bảo đo (ĐKĐBĐ) của phương pháp. Các giá trị tính toán được đánh giá dựa trên các yêu cầu của Hiệp hội các nhà hóa học phân tích chính thức (AOAC). Các mẫu thêm chuẩn được tạo thành bằng cách thêm chính xác lượng dung dịch chuẩn hỗn hợp PBDEs nồng độ 1 ppm và ống nghiệm đã chứa mẫu nhựa sạch. Mẫu được lắc bằng máy lắc rung Vortex và bảo quản qua đêm trong tủ lạnh ở nhiệt độ 2-5°C. Sau đó, mẫu được chiết theo quy trình đã tối ưu để xác định các thông số nhằm xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp.

2.4. Áp dụng quy trình để phân tích một số mẫu nhựa thải từ đồ gia dụng

11 mẫu nhựa thải được lấy tại các khu thu mua phế liệu ở Hà Nội và Hưng Yên. Các mẫu nhựa được lấy từ vỏ quạt điện (phần lồng quạt và đế quạt), vỏ phích nước, ấm điện, máy xay sinh tố và máy sấy tóc. Các mẫu sau khi lấy được rửa sạch bằng nước và để khô tự nhiên. Mẫu nhựa được nghiền nhỏ thành hạt có kích thước nhỏ hơn 0,5 mm bằng máy nghiền IKA MF10 basic. Các mẫu nhựa sẽ được chiết bằng phương pháp Soxhlet sử dụng dung môi phù hợp đã được lựa chọn, thời gian chiết tối ưu và các điều kiện làm sạch, làm giàu mẫu theo quy trình được xây dựng sau khi khảo sát một số điều kiện và thẩm định phương pháp. 8 cấu tử PBDEs chỉ thị (gồm BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, BDE 183 và BDE 209) trong mẫu nhựa được định lượng trên thiết bị GC/MS sử dụng cột tách Rtx với pha tĩnh poly (5% diphenyl, 95% dimethyl siloxan) và kích thước 15 m × 0,25 mm × 0,10 μm. Chế độ phân tích định lượng không chia dòng và chọn lọc ion với các mảnh phổ đặc trưng và mảnh đối chứng tương ứng của từng cấu tử.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả xây dựng quy trình phân tích

Để phân tích định lượng PBDEs trên thiết bị GC/MS Agilent 7890A/5975C, độ ổn định của tín hiệu được đánh giá thông qua

độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic trên sắc đồ tổng ion của dung dịch chuẩn nồng độ 10 và 1000 ppb được phân tích lặp lại 3 lần. Kết quả là độ lệch chuẩn tương đối của diện tích pic sắc ký của các chất phân tích sau 3 lần bơm lặp lại dung dịch nồng độ 10 ppb nằm trong khoảng 1,58 đến 8,08%, ở mức nồng độ cao NS1000 (1000 ppb) thì khoảng giá trị RSD tương ứng là 5,53 đến 10,4%. So sánh với giới hạn cho phép của RSD ở mức nồng độ 10 ppb là 21% và 1000 ppb là 11% theo AOAC thì thiết bị GC/MS sử dụng để nghiên cứu cho tín hiệu phân tích khá ổn định.

IDL và IQL của thiết bị đối với từng cấu tử PBDEs được xác định theo tỷ lệ tín hiệu trên nhiễu (S/N) của dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất PBDEs - 10 ppb, còn đối với BDE 209 có nồng độ là 100 ppb. IDL của thiết bị đối với các cấu tử PBDEs nằm trong khoảng 4,19 đến 28,4 ppb; IQL tương ứng nằm trong khoảng 14,0 đến 94,8 ppb; BDE 47 là chất có giới hạn phát hiện thấp nhất và BDE 209 là chất có giới hạn phát hiện cao nhất. Từ các giá trị IDL và IQL tính toán được, nhóm nghiên cứu đã tiến hành lập được đường chuẩn cho các cấu tử PBDEs với khoảng nồng độ từ 10 đến 500 ppb (BDE 209 là từ 100 đến 5000 ppb). Các đường chuẩn đều cho hệ số tương quan hồi quy lớn hơn 0,99 và có thể sử dụng để định lượng các cấu tử PBDEs bằng phương pháp ngoại chuẩn.

Kết quả khảo sát thời gian chiết ở 8, 12 và 16 giờ cùng với việc sử dụng hai loại cột làm sạch (cột lớn - L và cột nhỏ - N) trong mẫu nhựa đã lấy được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát thời gian và quá trình làm sạch.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)					
	VL03.1. 8 giờ-L	VL03.2. 8 giờ-N	VL03.3. 12 giờ-L	VL03.4. 12 giờ-N	VL03.5. 16 giờ-L	VL03.6. 16 giờ-N
BDE 28	-	-	-	-	-	-
BDE 47	-	-	-	-	-	-
BDE 100	-	-	-	-	-	-
BDE 99	6,18	-	8,35	4,64	19,0	14,4
BDE 154	-	-	-	-	-	-
BDE 153	7,54	4,27	7,11	-	16,03	13,20
BDE 183	-	-	-	4,95	35,1	31,4
BDE 209	-	-	14,5	11,0	62,9	47,6

“-”: không phát hiện.

Kết quả phân tích cho thấy, ở thời gian chiết là 8 giờ các phát hiện được ít cấu tử hơn so với các mẫu được chiết ở 12 và 16 giờ. Bên cạnh đó, các mẫu được chiết ở 16 giờ phát hiện được nhiều cấu tử nhất. Đối với thí nghiệm khảo sát quá trình làm sạch với 2 loại cột khác nhau cho thấy, cột kích thước lớn cùng với lượng hóa chất nhiều hơn, hàm lượng các cấu tử cao hơn so với mẫu được qua bằng cột có kích thước nhỏ hơn.

Để khảo sát dung môi sử dụng cho quá trình chiết, chúng tôi tiến hành phân tích lặp lại 3 lần mẫu môi trường VL01, VL02 với hai loại dung môi chiết khác nhau là hỗn hợp axeton:n-hexan (1:1 v/v) và dung môi toluen. Kết quả giá trị trung bình hàm lượng các PBDEs trong mẫu môi trường đối với mỗi loại dung môi chiết được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả khảo sát dung môi chiết.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)			
	Dung môi axeton:n-hexan		Dung môi toluen	
	VL01	VL02	VL01	VL02
BDE 28	-	-	-	-
BDE 47	-	10,4	-	-
BDE 100	-	-	-	-
BDE 99	14,0	13,8	43,7	26,0
BDE 154	-	-	-	312,3
BDE 153	-	-	-	-
BDE 183	-	-	55,2	72,1
BDE 209	-	-	124,8	145,0

“-”: không phát hiện.

Kết quả bảng 2 cho thấy, khi chiết với dung môi axeton:n-hexan số cấu tử PBDEs được phát hiện ít hơn so với khi chiết với toluen. Bên cạnh đó, với những cấu tử phát hiện được ở cả 2 loại dung môi chiết, thì hàm lượng chất trong mẫu được chiết bằng toluen cũng cao hơn so với hàm lượng chất trong mẫu được chiết bằng dung môi axeton:n-hexan. Trong quá trình khảo sát quá trình chiết mẫu bằng dung môi axeton:n-hexan nhận thấy, dịch chiết thu được sau khi chiết tương đối sạch. Trong khi đó, khi tiến hành chiết bằng dung môi toluen, dịch chiết thu được có màu của mẫu nhựa và dung môi thu hồi sau khi chiết gần như không thất thoát nhiều so với mẫu chiết bằng dung môi axeton:n-hexan. Các cấu tử PBDEs là những hợp chất mạch vòng ít phân cực nên cả toluene và hỗn hợp dung môi lựa chọn đều đáp ứng được yêu cầu về tính tương thích của độ tan. Tuy nhiên, hỗn hợp axeton và n-hexan là dung môi rẻ tiền và ít độc hơn nhưng lại có tính phân cực mạnh hơn. Trong khi đó, toluen là hidrocarbon mạch vòng, có tính tương đồng cao hơn với các PBDEs về mặt cấu trúc. Ngoài ra, nhiệt độ sôi của toluen cao hơn nên khi tiến hành chiết Soxhlet cần đun trên bếp điện (nhiệt độ 110°C) chứ không đun trên bếp cách thủy (60°C) với hỗn hợp dung môi. Kết quả thực nghiệm cũng đã chứng minh, hiệu quả chiết khi sử dụng dung môi toluen để chiết các hợp chất PBDEs là cao hơn so với hỗn hợp axeton:n-hexan (1:1, v/v). Các dung dịch chiết với dung môi toluen cũng kéo theo nhiều chất màu hữu cơ hơn nên quá trình làm sạch mẫu ở giai đoạn sau cũng yêu cầu nhiều công đoạn hơn so với dịch chiết bởi hỗn hợp dung môi.

Bên cạnh đó, khi so sánh với quy trình xử lý mẫu nhựa do H.Q. Anh và cs (2017) [11] đưa ra, quá trình chiết Soxhlet với dung môi toluen chỉ được thực hiện trong 12 giờ, nên nhóm nghiên cứu lựa chọn thời gian tối ưu cho chiết với toluen giống như thời gian với hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan do hạn chế về mặt thời gian thực hiện khảo sát. Nhóm nghiên cứu tin tưởng rằng, hiệu suất chiết trong thời gian chiết 16 giờ sẽ tốt hơn và được chứng minh qua kết quả thẩm định phương pháp.

Từ các kết quả khảo sát, nhóm nghiên cứu cũng đưa ra quy trình xử lý mẫu nhựa để xác định PBDEs bằng phương pháp chiết Soxhlet với dung môi chiết là Toluene ở thời gian chiết là 16 h. Quá trình chiết này có dung môi chiết tương tự như quy trình được công bố của H.Q. Anh và cs (2017) [11] nhưng khác so với S.J. Chen và cs (2009) [10] (các tác giả sử dụng hỗn hợp dung môi axeton:n-hexan). Quá trình rửa giải sau khi hấp phụ trên cột đa lớp

sử dụng hoàn toàn n-hexan chứ không sử dụng hỗn hợp dung môi như nhóm nghiên cứu của Hoàng Quốc Anh (2014) [15] và US EPA 1614. Mục đích nhóm nghiên cứu tối ưu quy trình nhằm xây dựng được quy trình xử lý mẫu phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm với việc sử dụng các dung môi phù hợp và độ thu hồi cũng như độ chụm của phương pháp vẫn đạt các yêu cầu phân tích.

3.2. Kết quả thẩm định phương pháp phân tích

MDL và MQL của phương pháp được thực hiện trên nền mẫu nhựa thêm chuẩn ở khoảng nồng độ 10 ng/g với các BDE, riêng với BDE 209 là 100 ng/g. Mẫu nhựa dùng trong thí nghiệm MDL, MQL là mẫu nhựa đã được chiết Soxhlet nhiều lần bằng toluen và định lượng trên thiết bị GC/MS không còn sự xuất hiện của các cấu tử PBDEs (bảng 3).

Bảng 3. Kết quả xác định MDL và MQL của phương pháp.

Tên chất	Trung bình	SD (%)	MDL (ng/g)	R	MQL (ng/g)
BDE 28	10,2	0,784	2,35	4,33	7,84
BDE 47	9,99	0,804	2,41	4,14	8,04
BDE 100	10,3	0,796	2,39	4,30	7,96
BDE 99	9,96	0,735	2,20	4,52	7,35
BDE 154	10,0	0,772	2,32	4,34	7,72
BDE 153	10,4	0,849	2,55	4,09	8,49
BDE 183	10,5	0,811	2,43	4,32	8,11
BDE 209	105,6	8,04	24,1	4,38	80,3

Giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích PBDEs trong nhựa nằm trong khoảng 2,20-24,1 ng/g. Giới hạn định lượng của phương pháp nằm trong khoảng 7,35-80,3 ng/g. Kết quả MDL được đánh giá thông qua hệ số R, theo kết quả tính toán cho thấy hệ số R nằm trong khoảng 4<R<10 thỏa mãn theo yêu cầu của AOAC, do vậy các giá trị MDL, MQL đều đáng tin cậy.

Độ chụm của phương pháp được xác định thông qua độ lặp lại của phương pháp khi phân tích lặp lại 7 lần 3 mẫu môi trường khác nhau với kết quả thu được ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đánh giá độ chụm của phương pháp.

Tên chất	Hàm lượng (ng/g)								
	VL01			VL03			VL04		
	Trung bình	SD (%)	RSD (%)	Trung bình	SD (%)	RSD (%)	Trung bình	SD (%)	RSD (%)
BDE 28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 47	-	-	-	-	-	-	10,5	1,27	12,0
BDE 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 99	43,7	2,81	6,43	25,7	2,32	9,02	20,3	1,49	7,36
BDE 154	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BDE 153	-	-	-	319	25,9	8,13	327,2	8,54	2,61
BDE 183	55,2	5,38	9,76	64,2	4,61	7,18	-	-	-
BDE 209	16,2	2,15	13,3	138	10,9	7,89	178,7	6,66	3,72
ΣPBDEs	115,0			547,1			536,7		

Tiến hành phân tích lặp lại 3 lần mẫu môi trường (VL03) thêm chuẩn ở 3 mức nồng độ thấp, trung bình và cao lần lượt là 12,5, 50 và 250 ng/g. Kết quả độ thu hồi trên nền mẫu môi trường thêm chuẩn được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5. Kết quả đánh giá độ đúng của phương pháp.

Tên chất	Thêm chuẩn 12,5 ng/g		Thêm chuẩn 50 ng/g		Thêm chuẩn 250 ng/g	
	RSD (%)	R_{Tb} (%)	RSD (%)	R_{Tb} (%)	RSD (%)	R_{Tb} (%)
BDE 28	14,8	94,4	9,62	97,1	7,67	98,1
BDE 47	14,5	92,5	8,45	97,3	4,58	97,5
BDE 100	8,88	89,1	12,1	99,5	10,0	98,4
BDE 99	4,74	91,0	9,84	96,7	1,75	97,3
BDE 154	8,37	101,1	13,8	92,6	9,93	100,4
BDE 153	4,73	104,5	11,0	98,7	8,72	93,8
BDE 183	11,5	95,1	13,4	93,7	5,77	95,0
BDE 209	7,00	99,4	8,41	91,1	7,23	98,8

Kết quả tính toán cho thấy, độ thu hồi của mẫu thêm chuẩn mức nồng độ 12,5 ng/g dao động 89,1-104,5%, mẫu môi trường thêm chuẩn ở mức nồng độ 50 ng/g nằm trong khoảng 91,1-99,5% và mẫu môi trường thêm chuẩn ở mức nồng độ 250 ng/g có độ thu hồi nằm trong khoảng 93,8-100,4%. Các giá trị RSD (độ tái lập) nằm trong khoảng 4,58-14,8%. Theo quy định của AOAC [1], độ thu hồi ở mức nồng độ 10 ppb nằm trong khoảng 60-115%, giá trị RSD nhỏ hơn 21%; ở mức nồng độ 100 ppb thì độ thu hồi là 80-110% và RSD nhỏ hơn 15%. Như vậy, các kết quả thực nghiệm thu được hoàn toàn đáp ứng các yêu cầu của AOAC.

ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng được tính từ các ĐKĐBĐ trong phòng thí nghiệm. ĐKĐBĐ này được ước lượng từ khả năng tái lập của mẫu chuẩn, mẫu môi trường và độ thu hồi thực nghiệm từ các mẫu thêm chuẩn. Kết quả tính toán độ ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng của phương pháp được thể hiện ở bảng 6.

Bảng 6. ĐKĐBĐ tổng hợp và mở rộng của phương pháp.

Chất	U_c (%)	$U=2*U_c$ (%)
BDE 28	6,53	13,1
BDE 47	7,96	15,9
BDE 100	8,03	16,1
BDE 99	10,3	20,5
BDE 154	4,57	9,15
BDE 153	5,04	10,1
BDE 183	9,96	19,9
BDE 209	7,11	14,2

ĐKĐBĐ của phương pháp phân tích 8 cấu tử PBDEs trong mẫu nhựa dao động từ 10,1 đến 20,5%. Đây là kết quả tương đối phù hợp với việc phân tích hàm lượng vết của các chất nghiên cứu. Như vậy, kết quả nghiên cứu có thể được thể hiện dưới dạng $X_{mẫu} \pm U$.

3.3. Kết quả ứng dụng quy trình phân tích để xác định PBDEs trong mẫu nhựa

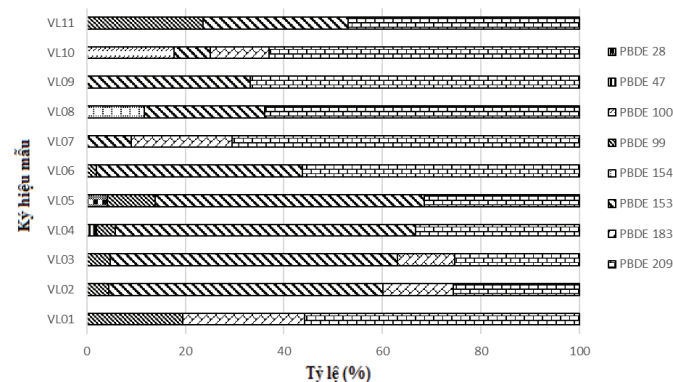
Ứng dụng quy trình phân tích đã được tối ưu và thẩm định tại phòng thí nghiệm, 11 mẫu nhựa thải từ các đồ gia dụng đã được phân tích và thu được kết quả ở bảng 7.

Bảng 7. Kết quả hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa gia dụng.

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng (ng/g)								
	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	BDE 209	Tổng PBDE
VL01	<MDL	<MDL	<MDL	43,7	<MDL	<MDL	55,2	124,8	223,6
VL02	<MDL	<MDL	<MDL	24,2	<MDL	302,6	78,1	139,0	543,9
VL03	<MDL	<MDL	<MDL	25,7	<MDL	319,0	64,2	138,2	547,1
VL04	<MDL	10,52	<MDL	20,2	<MDL	327,2	<MDL	178,7	536,6
VL05	11,64	<MDL	<MDL	26,9	<MDL	152,7	<MDL	87,65	278,9
VL06	<MDL	<MDL	<MDL	49,3	<MDL	1036,6	<MDL	1393	2479
VL07	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	11,7	26,3	91,1	129,1
VL08	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	268,9	562,3	<MDL	1474	2305
VL09	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	44,2	<MDL	89,1	133,4
VL10	<MDL	<MDL	26,43	<MDL	<MDL	11,2	17,91	94,2	149,7
VL11	<MDL	<MDL	<MDL	46,4	<MDL	57,5	<MDL	92,1	196,1

Hàm lượng tổng PBDEs trong mẫu nhựa dao động trong khoảng 129,1-2479 ng/g. Hàm lượng tổng PBDEs trong mẫu nhựa VL06 có hàm lượng cao nhất là 2479 ng/g, đây là mẫu nhựa được lấy từ chân của quạt. Theo kết quả khảo sát khi thu thập mẫu, chiếc quạt này đã được sản xuất và sử dụng rất lâu, với khoảng thời gian sản xuất cách đây khoảng 20 năm. Tổng hàm lượng PBDEs được phát hiện thấp nhất là mẫu nhựa VL07, đây là mẫu nhựa được lấy từ phích nước đã cũ. Khi so sánh thời gian sản xuất của 2 mẫu nhựa này, nhận thấy mẫu nhựa của quạt được sản xuất cách đây khoảng 20 năm có tổng hàm lượng PBDEs trong mẫu cao hơn so với mẫu nhựa được lấy từ phích chứa nước dự đoán được sản xuất trong thời gian gần đây. Đối với những mẫu nhựa khác được thu thập chủ yếu là những mẫu nhựa được sản xuất trong thời gian vài năm trở lại đây. So sánh kết quả phân tích tổng hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa theo quy định RoSH là 1000 ppm thì hàm lượng PBDEs trong các mẫu nhựa được phân tích đều thấp hơn rất nhiều so với giới hạn cho phép.

Tỷ lệ phần trăm về hàm lượng của từng chỉ tiêu PBDEs so với hàm lượng PBDEs tổng của các mẫu nhựa được thể hiện ở hình 1.

**Hình 1. Tỷ lệ phần trăm các cấu tử trong mẫu nhựa.**

Đồng loại PBDEs chủ yếu phát hiện được trong các mẫu nhựa là BDE 209, tỷ lệ đồng loại này có giá trị dao động trong khoảng 25,3-70,6% hàm lượng PBDEs tổng; tiếp sau đó là đến hàm lượng của BDE 153 chiếm tỷ lệ 0-60,97% trên tổng hàm lượng BDEs; các đồng loại còn lại chiếm tỷ lệ tương đối thấp. BDE 209 trong

các mẫu nhựa gia dụng này chiếm tỷ lệ cao là hoàn toàn phù hợp với lượng DecaPBDEs thương mại được sử dụng trên thị trường. Theo thống kê năm 2001, có đến 93,3% lượng PBDEs thương mại được tiêu thụ tại châu Á là DecaPBDEs [12].

Bảng 8 thể hiện kết quả nghiên cứu hàm lượng PBDEs trong nhựa được công bố bởi một số tác giả trên thế giới để so sánh với nghiên cứu này.

Bảng 8. Hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa tại một số khu vực trên thế giới.

Loại mẫu	Hàm lượng (ng/g)	Khu vực nghiên cứu	Tài liệu tham khảo
Nhựa gia dụng (n=11)	129,1-2.478,9 (Σ8PBDEs)	Hung Yên, Hà Nội	Nghiên cứu này
Nhựa của WEEE bao gồm: tivi, màn hình và máy in (n=12)	6,6-21.000 (Σ10PBDEs)	Belarus	T. Kukharchyk và cs (2020) [13]
Mảnh nhựa	ND-250.100 (Σ9PBDEs)	Cửa sông Dương Tử, Trung Quốc	H. Deng và cs (2021) [9]
Nhựa từ đồ chơi trẻ em mới và cũ (n=23)	560-3.035.840 (Σ8PBDEs)	Vương quốc Anh	O.T Fatunsin và cs (2020) [14]
Nhựa gia dụng (n=4)	1.730-55.790 (Σ8PBDEs)	Hung Yên, Hà Nội	Hoàng Quốc Anh (2014) [15]
Nhựa nguyên sinh (n=2)	20-60 (Σ8PBDEs)		

Kết quả phân tích hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa được so sánh với 3 nghiên cứu khác tại Belarus, Vương quốc Anh và Trung Quốc. Kết quả cho thấy, hàm lượng PBDEs trong mẫu nhựa tại nghiên cứu này cao hơn so với nghiên cứu của T. Kukharchyk và cs (2020) [13] đối với các mẫu nhựa từ ti vi, màn hình máy tính và máy in. Nhưng lại nhỏ hơn rất nhiều so với nghiên cứu đánh giá hàm lượng PBDEs trong mẫu mảnh nhựa và nhựa từ đồ chơi trẻ em. Bên cạnh đó, so sánh hàm lượng PBDEs trong nhựa thải điện tử tại nghiên cứu của Hoàng Quốc Anh (2014) [15], hàm lượng PBDEs trong các mẫu nhựa gia dụng tại nghiên cứu này thấp hơn rất nhiều.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, phương pháp chiết Soxhlet được sử dụng để chiết PBDEs trong các mẫu nhựa từ đồ gia dụng. Sau khi khảo sát thời gian chiết và dung môi chiết, nhóm nghiên cứu đã tối ưu được điều kiện chiết với dung môi toluen trong thời gian 16 giờ. Ngoài ra, dịch chiết sẽ được làm sạch với cột chiết pha rắn silicagel đa lớp (6 g) và rửa giải bằng dung môi n-hexan. Quy trình xử lý mẫu và phân tích PBDEs trong mẫu nhựa đã được thẩm định với các giá trị MDL và MQL thấp nhất là 2,20 và 7,35 ng/g đối với cấu tử BDE 99 và cao nhất là 24,1 và 80,3 ng/g đối với cấu tử BDE 209. Các kết quả đánh giá về độ lặp, độ tái lặp và độ thu hồi đều đạt các yêu cầu quy định về phương pháp phân tích định lượng hóa học của AOAC. Quy trình phân tích đã được áp dụng để xác định hàm lượng PBDEs trong một số mẫu nhựa thải từ các sản phẩm gia dụng như máy xay sinh tố, quạt máy, vỏ phích nước, ấm điện... Kết quả cho thấy, có sự tồn dư PBDEs (thành phần phụ gia của hợp chất chống cháy) trong các sản phẩm gia dụng với hàm lượng tương đối cao đặc biệt là BDE 153 và BDE 209. Như vậy, có thể thấy rằng, quy trình phân tích PBDEs có thể sử dụng để đánh giá hàm lượng PBDEs trong các sản phẩm nhựa đáp ứng yêu cầu về kiểm soát chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong sản phẩm hàng hóa theo quy định tại Điều 69,

Luật Bảo vệ Môi trường 2020. Tuy nhiên, cần phải áp dụng quy trình để phân tích nhiều đối tượng mẫu nhựa hơn, đồng thời có thể phân tích lặp lại nhiều mẫu cho một loại sản phẩm nhựa gia dụng để có những đánh giá về mức độ tồn dư khác nhau của PBDEs trong các sản phẩm nhựa gia dụng. Ngoài ra, trong quá trình áp dụng, sự cải tiến phương pháp hay tối ưu quy trình xử lý mẫu và thẩm định phương pháp vẫn nên được thực hiện một cách cẩn thận ở các phòng thí nghiệm khác nhau.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Bộ Tài nguyên và Môi trường với đề tài cấp Bộ mang mã số: TNMT.2021.01.22. Đồng thời, trân trọng cảm ơn cán bộ Phòng Thí nghiệm Môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội đã tạo điều kiện để nhóm nghiên cứu hoàn thành quá trình thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Organization for Economic Cooperation and Development (2022), *Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts and Policy Options*, 201pp.
- [2] Ministry of Natural Resources and Environment (2020), *National Environmental Status Report, Special Domestic Solid Waste Management Topic 2019* (in Vietnamese).
- [3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2004), *Public Health Statement Polybrominated Diphenyl Ethers*, 592pp.
- [4] US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2017), *Draft Toxicological Profile for Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)*, Public Health Service, Atlanta.
- [5] Ministry of Natural Resources and Environment (2015), *Overview Report on Implementation of The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in Vietnam 2005-2015* (in Vietnamese).
- [6] T.T. Tham, H.Q. Anh, L.T. Trinh, et al. (2019), "Distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in surface sediment from coastal areas of central Vietnam", *Marine Pollution Bulletin*, **144**, pp.28-35, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.009.
- [7] T.T. Tham, N.T. Huong, B.T. Phuong, et al. (2018), "Evaluation distribution and accumulation levels of polybrominated diphenyl ether in the environment in recycling craft villages Minh Khai plastic, Nhu Quynh town, Hung Yen province", *Science Journal, National University Hanoi*, **34(2)**, pp.51-58, DOI: 10.25073/2588-1140/vnunst.4243 (in Vietnamese).
- [8] L.T. Tran, T.C. Kieu, H.M. Bui, et al. (2022), "Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust from industrial factories, offices, and houses in northern Vietnam: Contamination characteristics and human exposure", *Environmental Geochemistry and Health*, **44**, pp.23752388, DOI: 10.1007/s10653-021-01026-6.
- [9] H. Deng, R. Li, B. Yan, et al. (2021), "PAEs and PBDEs in plastic fragments and wetland sediments in Yangtze estuary", *Journal of Hazardous Materials*, **409**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124937.
- [10] S.J. Chen, Y.J. Ma, J. Wang, et al. (2009), "Brominated flame retardants in children's toys: Concentration, composition, and children's exposure and risk assessment", *Environmental Science Technology*, **43(11)**, pp.4200-4206, DOI: 10.1021/es9004834.
- [11] H.Q. Anh, V.D. Nam, T.M. Tri, et al. (2017), "Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: A comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure", *Environ. Geochem. Health*, **39**, pp.935-954, DOI: 10.1007/s10653-016-9865-6.
- [12] Bromine Science and Environmental Forum (2003), *Major Brominated Flame Retardants Volume Estimates*, 305pp.
- [13] T. Kukharchyk, P. Příbylová, V. Chernyukm (2020), "Polybrominated diphenyl ethers in plastic waste of electrical and electronic equipment: A case study in Belarus", *Environmental Science and Pollution Research*, **27**, pp.32116-32123, DOI: 10.1007/s11356-020-09670-8.
- [14] O.T. Fatunsin, T. Oluseyi, D. Drage, M.A.E. Abdallah (2020), "Children's exposure to hazardous brominated flame retardants in plastic toys", *Science of The Total Environment*, **720**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137623.
- [15] H.Q. Anh (2014), *Research on Analysis and Evaluation of Polybrom Content Diphenyl Ether in Plastic and Dust at some Electronic Waste Recycling Areas*, Master's thesis, School.

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 8 - August 2023

Tách loại clorua trong kẽm oxit có hàm lượng clorua cao thu hồi từ bụi lò hồ quang điện luyện thép.

Trần Ngọc Vương, Phạm Minh Tuấn, Vũ Duy Hùng, Nguyễn Đình Đăng, Nguyễn Tiến Tùng, Trần Đại An

Xác định hàm lượng polysaccharide, phenolic và hoạt tính chống oxy hóa của cao chiết hệ sợi chủng nấm *Tropicoporus linteus* NTH-PL3.

Nguyễn Mạnh Tuấn, Hoàng Văn Hưng, Đỗ Thị Hiền, Đỗ Bích Duệ, Phạm Thị Phương Lan

Nhận dạng đặc điểm hình thái và trình tự vùng *ITS* và *rbcL* của giống khoai sọ bản địa Củ cang.

Vì Thị Xuân Thủy, Vũ Thị Nụ, Phạm Thanh Tùng

Đánh giá khả năng kháng khuẩn của vật liệu cellulose sinh học hấp phụ nano berberin.

Nguyễn Hữu Tuyền, Lâm Hoàng Anh Thư, Ngô Hồng Loan, Phan Thị Kim Ngân, Hoàng Thùy Dương, Phạm Tiến Dũng, Nguyễn Đông Thúc, Nguyễn Kim Thanh Kiều, Phạm Thanh Hồng, Ngô Võ Kế Thành

Chẩn đoán vùng nứt trong dầm bê tông cốt thép dưới tác dụng của tải trọng sử dụng phương pháp năng lượng biến dạng kết hợp với mô hình ma trận nhám lẫn.

Phạm Minh Nhân, Nguyễn Chí Thiện, Lê Thanh Cao, Đinh Duy Vũ, Lê Bá Tùng, Hồ Đức Duy

Nghiên cứu chế tạo bộ quét chùm tia cho thiết bị laser điều trị thẩm mỹ vi điểm.

Phan Thị Cảnh, Nguyễn Tuấn Anh, Thái Quang Tùng, Hà Hoài Nam

Đề xuất công nghệ và mô hình quản lý điện toán đám mây di động phục vụ chương trình chuyển đổi số của Chính phủ Việt Nam.

Phạm Hải Sơn, Lê Hoàng Sơn, Hoàng Thế Anh

Tính toán sơ bộ thủy nhiệt lò phản ứng mô đun nhỏ dựa trên công nghệ lò phản ứng ACPR50S.

Cao Đình Hưng, Lê Trần Chung, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Phạm Tuấn Nam

Xác định các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrat trên xúc tác Cu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis và sắc ký khí online.

Trương Thị Bình Giang, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi, Hoàng Thị Hương Thảo

Nghiên cứu đánh giá khả năng phân hủy sinh học hoàn toàn của màng nhựa trên cơ sở tinh bột sắn và nhựa poly(butylene adipate-co-terephthalate) theo phương pháp định lượng CO₂ sinh ra.

Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm, Đặng Thị Kim Chi, Nguyễn Châu Giang

Nghiên cứu phát triển bộ điều khiển học lặp cho hệ thống tạo vi giọt chất lỏng theo yêu cầu (droplet-on-demand).

Trần Thanh Hằng, Trần Như Chí, Lê Văn Chiêu, Bùi Thanh Tùng, Nguyễn Thị Thanh Vân

Đánh giá hiệu suất xử lý nước thải làng nghề bánh tráng bằng công nghệ bùn hoạt tính bổ sung chế phẩm sinh học.

Vũ Thị Minh Châu, Nguyễn Trọng Hiệp, Mai Quang Tuyền, Nguyễn Đức Thịnh, Lê Thu Thủy, Lê Minh Tuấn

Tối ưu hóa quy trình phân tích polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) trong chất thải nhựa từ sản phẩm gia dụng.

Trịnh Thị Thủy, Trịnh Thị Thắm, Đỗ Văn Điệp, Nguyễn Quang Huy, Phạm Bá Việt Anh

1 Removal of zinc oxide with high content of chlorides derived from steel mill electric arc furnace dust.

Ngoc Vuong Tran, Minh Tuan Pham, Duy Hung Vu, Dinh Dang Nguyen, Tien Tung Nguyen, Dai An Tran

5 Determination of polysaccharide and phenolic contents and antioxidant activity of the crude extract from mycelial biomass of strain *Tropicoporus linteus* NTH-PL3.

Manh Tuan Nguyen, Van Hung Hoang, Thi Hien Do, Bich Due Do, Thi Phuong Lan Pham

11 Morphological characteristics and nucleotide sequence of *ITS* region and *rbcL* gene of Cu cang native taro.

Thi Xuan Thuy Vi, Thi Nu Vu, Thanh Tung Pham

15 Evaluation of the antibacterial activity of nano berberine adsorbed bacterial cellulose material.

Huu Tuyen Nguyen, Hoang Anh Thu Lam, Hong Loan Ngo, Thi Kim Ngan Phan, Thuy Duong Hoang, Tien Dung Pham, Dong Thuc Nguyen, Kim Thanh Kieu Nguyen, Thanh Hong Pham, Vo Ke Thanh Ngo

20 Crack detection in reinforced concrete beams under various loadings using the modal strain energy method and confusion matrix model.

Minh Nhan Pham, Chi Thien Nguyen, Thanh Cao Le, Duy Vu Dinh, Ba Tung Le, Duc Duy Ho

29 Research and development of a laser beam scanner for a fractional therapy laser.

Thi Canh Phan, Tuan Anh Nguyen, Quang Tung Thai, Hoai Nam Ha

35 Propose technology and management model of mobile cloud computing for the Vietnam national digital transformation program.

Hai Son Pham, Hoang Son Le, The Anh Hoang

40 Thermal hydraulic preliminary calculations for small modular reactor based on ACPR50S technology.

Dinh Hung Cao, Tran Chung Le, Thi Thanh Thuy Nguyen, Tuan Nam Pham

45 Determination of nitrate reduction reaction products on Cu catalyst by UV-Vis spectroscopy and online gas chromatography.

Thi Binh Giang Truong, Tuan Hung Duong, Duc Loi Vu, Thi Huong Thao Hoang

50 Evaluation of the biodegradability of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and cassava starch films in municipal compost under controlled conditions by analysis of evolved carbon dioxide.

Minh Duc Vu, Thanh Liem Nguyen, Thi Kim Chi Dang, Chau Giang Nguyen

56 Development of an iterative learning controller for the droplet-on-demand generation system.

Thanh Hang Tran, Nhu Chi Tran, Van Chieu Le, Thanh Tung Bui, Thi Thanh Van Nguyen

61 Assess the wastewater treatment efficiency of the rice paper craft village with activated sludge supplemented with probiotics.

Thi Minh Chau Vu, Trong Hiep Nguyen, Quang Tuyen Mai, Duc Thinh Nguyen, Thu Thuy Le, Minh Tuan Le

67 Optimisation of the analysis procedure of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in plastic waste from household products.

Thi Thuy Trinh, Thi Tham Trinh, Van Diep Do, Quang Huy Nguyen, Ba Viet Anh Pham