

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

TẬP 66, SỐ 3, THÁNG 3 NĂM 2024
VOLUME 66, NUMBER 3, MARCH 2024

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

Phó Tổng biên tập

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

Ban biên tập

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 Nuan - 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

Deputy Editor-in-Chief

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

Managing Editors

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

Sự tiến hóa của lớp vỏ hạt nhân trong các đồng vị giàu neutron N=32 và N=34

Đỗ Công Cường^{1*}, Bùi Duy Linh², Nguyễn Đức Tôn¹

¹Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam,
179 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Cục An toàn Bức xạ và Hạt nhân,
113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/7/2022; ngày chuyển phản biện 19/7/2022; ngày nhận phản biện 8/8/2022; ngày chấp nhận đăng 12/8/2022

Tóm tắt:

Bài báo trình bày tổng quát về bố trí thí nghiệm nghiên cứu cấu trúc đồng vị hạt nhân không bền trong vùng từ ^{47}Cl đến ^{63}V của dự án SEASTAR 3 cùng với sự tiến hóa của lớp vỏ hạt nhân trong các đồng vị giàu neutron N=32 và N=34. Kết quả năng lượng kích thích đầu tiên của các đồng vị Cl, Ar và K xung quanh N=32, N=34 thu được từ dự án SEASTAR 3 đã được xác định. Sự tiến hóa của lớp vỏ hạt nhân trong các đồng vị giàu neutron N=32 và N=34 được giải thích là do đóng góp của lực tensor bên cạnh lực xuyên tâm và lực spin - quỹ đạo. Sự xuất hiện của số magic neutron mới N=34 trong ^{54}Ca được giải thích là do ảnh hưởng của lực tensor proton-neutron đã kéo neutron ở mức $0f_{5/2}$ xuống thấp hơn mức $1p_{1/2}$ dẫn đến không chỉ đảo ngược neutron ở mức $1p_{1/2}$ và $0f_{5/2}$, mà còn làm độ rộng khe năng lượng giữa hai mức này tăng lên. Sự thay đổi mức năng lượng của các vỏ proton và neutron trong các đồng vị Cl, Ar và K xung quanh N=32, N=34 gây ra bởi lực tensor cũng được bàn luận trong bài báo này.

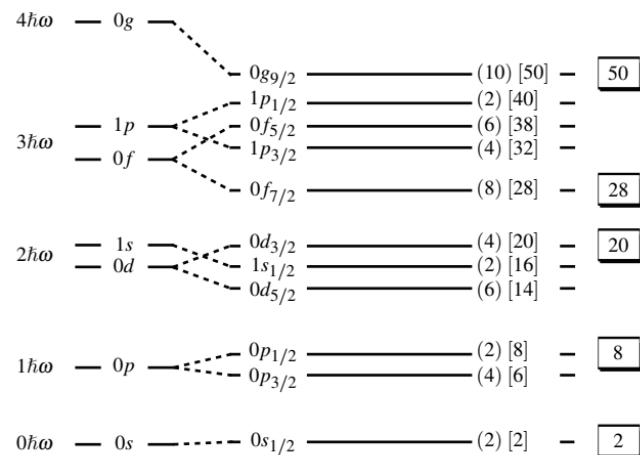
Từ khóa: lớp vỏ hạt nhân, lực tensor, phổ gamma của năng lượng kích thích, SEASTAR.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Kể từ khi M.G. Mayer (1949) [1] và nhóm nghiên cứu của O. Haxel và cs (1949) [2] độc lập đề xuất thêm thành phần thể spin - quỹ đạo trong nghiên cứu cấu trúc hạt nhân năm 1949, mẫu vỏ hạt nhân đã trở thành lý thuyết xương sống của các nghiên cứu cấu trúc hạt nhân. Mẫu vỏ mô tả được đầy đủ các đặc trưng cấu trúc của hầu hết các hạt nhân bền và các đồng vị phóng xạ tự nhiên đã được biết đến, đặc biệt là tính bền của các hạt nhân có số neutron (proton) 2, 8, 20, 28, 50, 82 và 126 (được gọi là các số magic). Hình 1 minh họa sơ đồ phân lớp của các nucleon trong hạt nhân theo mẫu vỏ. Sự phát triển của khoa học và công nghệ ngày nay đã giúp chúng ta tạo ra được các đồng vị giàu neutron (proton) mới nằm xa vùng bền với thời gian sống vô cùng ngắn. Kết quả của các thí nghiệm nghiên cứu cấu trúc hạt nhân xa vùng bền trong thời gian gần đây đã cho thấy sự xuất hiện của các số magic mới N=16 trong đồng vị ^{24}O [3, 4] và N=34 trong đồng vị ^{54}Ca [5], cùng với sự biến mất của số magic N=28 trong đồng vị ^{42}Si [6]. Nguồn gốc của sự thay đổi số magic mới trong các đồng vị giàu neutron được giải thích là do đặc tính của lực tensor đã làm tách phân lớp $0d_{3/2}$ ra xa phân lớp $1s_{1/2}$ trong ^{24}O hoặc đảo phân lớp $1p_{1/2}$ và phân lớp $0f_{5/2}$ trong ^{54}Ca [7, 8].

*Tác giả liên hệ: Email: cuong1981us3@gmail.com



Hình 1. Sơ đồ mức năng lượng trong mẫu vỏ hạt nhân (giới hạn đến số hạt 50 nucleon), sự tách mức nhận được khi thêm vào số hạng spin - quỹ đạo [1].

Trong những năm đầu thế kỷ XXI, nhiều thí nghiệm đã được thiết lập để nghiên cứu sự tiến hóa của các lớp nucleon ngoài cùng trong các đồng vị hạt nhân giàu neutron xa vùng bền. Tiêu biểu là các thí nghiệm đo khối lượng và năng lượng tách nucleon dựa vào phương trình Einstein về mối liên hệ khối lượng - năng lượng, trong đó khối lượng được xác định từ tỷ số giữa khối lượng và điện tích qua độ

Evolution of nuclear shell structure in neutron-rich nuclei $N=32$ and $N=34$

Cong Cuong Do^{1*}, Duy Linh Bui², Duc Ton Nguyen¹

¹Institute for Nuclear Science and Technology, Vietnam Atomic Energy Institute, 179 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Agency for Radiation and Nuclear Safety, 113 Tran Duy Hung Street, Trung Hoa Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 15 July 2022; revised 8 August 2022; accepted 12 August 2022

Abstract:

This paper presents an overview of the experimental setup to study the structure of unstable nuclear isotopes in the region from ^{47}Cl to ^{63}V of the SEASTAR 3 project and the evolution of shell structure in neutron-rich nuclei $N=32$ and $N=34$. The first excited energies of Cl, Ar, and K isotopes around $N=32$, $N=34$ obtained from the SEASTAR 3 project were determined. The evolution of shell structure in neutron-rich nuclei $N=32$ và $N=34$ is explained by the contribution of tensor forces in addition to central and spin-orbit forces. The appearance of new magic neutron $N=34$ in ^{54}Ca is explained due to proton-neutron tensor force that pulls neutron $0f_{5/2}$ lower than $1p_{1/2}$ level, leading to not only causes the spin inversion of neutrons at $1p_{1/2}$ and $0f_{5/2}$ levels and enlarges an energy gap between these levels. The change of proton and neutron energy levels in Cl, Ar, and K isotopes around $N=32$, $N=34$ driven by tensor force was also discussed in this article.

Keywords: gamma spectroscopy of excite energies, nuclear shells, SEASTAR, tensor force.

Classification number: 1.3

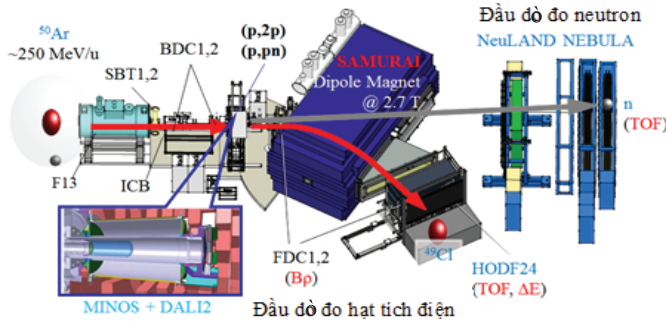
lệch của các ion trong trường điện từ [9]. Các thí nghiệm đo phổ gamma từ các quá trình phân rã β [10] hoặc từ các phản ứng hạt nhân trực tiếp [3-6] cung cấp cho chúng ta những thông tin về năng lượng kích thích hạt nhân, đặc biệt là năng lượng kích thích của trạng thái 2^+ đầu tiên trong các hạt nhân chẵn - chẵn (đây là thông tin quan trọng để xác định số magic mới) [4, 5]. Bên cạnh đó, các phản ứng hạt nhân trực tiếp còn là một công cụ quan trọng để thăm dò các thông tin cấu trúc khác như thời gian sống của các trạng thái kích thích, độ biến dạng tứ cực điện hạt nhân thông qua các phép đo cường độ dịch chuyển điện từ $B(\sigma\lambda)$ trong tán xạ phi đàn hồi [11], hoặc hệ số phổ của các hàm sóng đơn hạt. Các phản ứng trực tiếp thường được sử dụng bao gồm phản ứng chuyển nucleon [12], phản ứng loại trừ một nucleon [3] và các phản ứng bứt nucleon ($p,2p$), (p,pn) [13]. Dự án “Shell

evolution and systematic search for two-plus energies at RIBF” (SEASTAR) là một dự án hợp tác khoa học lớn trên thế giới, có sự tham gia của Việt Nam. Dự án này được thiết lập và thực hiện tại Viện Nghiên cứu RIKEN (Nhật Bản) để nghiên cứu sự tiến hóa của lớp vỏ hạt nhân trong các đồng vị giàu neutron qua phép đo phổ gamma kích thích từ các phản ứng hạt nhân trực tiếp. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày tổng quan về cấu trúc của các đồng vị giàu neutron xung quanh $N=32$, $N=34$ và các kết quả mới nhất thu được từ các thí nghiệm nghiên cứu các trạng thái kích thích qua phổ gamma trong dự án SEASTAR.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Dự án SEASTAR có mục đích nghiên cứu các trạng thái kích thích thông qua việc đo đặc nhiều tham số liên quan đến các sản phẩm của phản ứng hạt nhân, trong đó có năng lượng gamma phát xạ của các hạt nhân giàu neutron từ ^{47}Cl đến ^{110}Zr [14]. Các thí nghiệm của SEASTAR lần thứ 3 (SEASTAR 3) tập trung đo các hạt nhân trong vùng từ ^{47}Cl đến ^{63}V . Hình 2 là sơ đồ bố trí thí nghiệm trong dự án SEASTAR 3. Hệ thống gia tốc của RIKEN, Nhật Bản [15] gia tốc chùm sơ cấp ^{70}Zn đến năng lượng 345 MeV/u với cường độ 250 pA và bắn vào bia sơ cấp ^9Be đặt tại vị trí lõi vào của hệ thống phân tách chùm hạt của BigRIPS. Phản ứng phân mảnh của chùm hạt tới trên bia ^9Be tạo ra sản phẩm là hỗn hợp các đồng vị giàu neutron (chùm thứ cấp). Các mảnh vỡ trong hỗn hợp này được phân tách và nhận diện bằng phương pháp TOF-Bp- ΔE trong BigRIPS [15] để xác định chùm thứ cấp cần quan tâm. Sau đó, chùm hạt thứ cấp này được dẫn tới bia phản ứng thứ cấp (hydro lỏng - LH_2) đặt tại mặt phẳng hội tụ (vị trí F13 trong hình 2) của hệ phổ kế từ SAMURAI. Vị trí F13 có đặt 2 đầu dò nhấp nháy SBT [16] cho phép phát xung, kích hoạt việc ghi nhận của các hệ ghi nhận tín hiệu trong SAMURAI. Tại vị trí này, chùm hạt tới thứ cấp có năng lượng cỡ 200-270 MeV/nucleon. Hai đầu dò BDC1 và BDC2 [16] sẽ theo dõi vị trí của chùm hạt tới trước khi đi vào bia thứ cấp (LH_2) trong thiết bị MINOS [17]. Phản ứng loại bỏ (knock-out) một hoặc vài nucleon trên bia proton cũng tạo ra chùm hạt hỗn hợp gồm rất nhiều hạt nhân sản phẩm. Chúng được phân tách khi di chuyển trong buồng chân không của nam châm siêu dẫn (SAMURAI Magnet). Các hạt neutron không tích điện có đường bay thẳng và được đo bởi hệ NEBULA [16] và NeuLAND [18], trong khi quỹ đạo bay của các hạt có điện tích sẽ bị bẻ cong và được đo bởi hệ đầu dò FDC1, FDC2 [16]. Độ mất năng lượng và thời gian bay của các hạt mang điện tích được đo bằng HODOF24 [16]. Tại vị trí đặt bia thứ cấp (LH_2), thiết bị MINOS có khả năng theo dõi quỹ đạo bay của các proton phát từ các phản ứng xảy ra trong bia để xác định vị trí phản ứng. Các tia gamma tức thời phát ra từ các hạt nhân sản phẩm sau phản ứng ở bia LH_2 sẽ được đo bằng hệ đầu dò nhấp nháy DALI2+ [19, 20] bố trí xung quanh MINOS. Hệ đầu dò DALI2+ bao gồm 226 tinh thể NaI có hiệu suất ghi ~26% với tia gamma có năng lượng 1

MeV và góc ghi đo xấp xỉ 4π . Tất cả các thông tin về hạt sản phẩm cuối cùng được ghi nhận trong phổ gamma của hệ đầu đo nhấp nháy DALI2+ này.



Hình 2. Bố trí thí nghiệm của SAMURAI trong thí nghiệm SEASTAR 3. Hình ảnh được sửa đổi từ trích dẫn [21].

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Sự tiến hóa của lớp vỏ neutron và sự xuất hiện của số magic mới $N=34$

Trước khi bàn luận về cấu trúc lớp vỏ của các đồng vị có số neutron $N=32$ và $N=34$, chúng tôi giới thiệu lại cấu trúc của đồng vị ^{54}Ca và sự xuất hiện của số magic neutron $N=34$. Việc thêm vào thành phần spin - quỹ đạo của thể tương tác, các tính toán theo mẫu vỏ hạt nhân (gọi tắt là mẫu vỏ) đã mô tả thành công các đặc trưng cấu trúc của hầu hết các đồng vị tự nhiên (bao gồm các đồng vị bền và đồng vị không bền có thời gian sống dài), đặc biệt là các hạt nhân magic có số neutron hoặc proton bằng 2, 8, 20, 28, 50... Các số magic hạt nhân này hoàn toàn khác biệt các số 2, 10, 18, 36... trong các khí trơ được giải thích bằng vỏ nguyên tử (không có đóng góp của lực spin - quỹ đạo). Tuy nhiên, mẫu vỏ này đã không thể dự đoán được cấu trúc của các đồng vị xa vùng bền với thời gian sống vỏ cùng ngắn (cỡ 10^{-3} s). Vào đầu những năm 2000, các nhà khoa học thuộc Đại học Tokyo (Nhật Bản) đã đề xuất thêm vào thành phần lực tensor trong các tính toán mẫu vỏ bên cạnh lực spin - quỹ đạo và thể xuyên tâm để giải thích cấu trúc của các hạt nhân xa vùng bền này [22, 23]. Lực tensor là lực tương tác giữa các proton và neutron ngoài cùng với nhau và phụ thuộc vào sự định hướng spin của các hạt tham gia tương tác. Trong đó, lực tensor của các nucleon có định hướng spin ngược nhau ($l+1/2$ và $l-1/2$), hút nhau và các nucleon có cùng định hướng spin (cùng $l+1/2$ hoặc $l-1/2$) đẩy nhau. Trong các hạt nhân $N=34$, lực tensor (bao gồm lực đẩy $\pi f_{7/2}-\nu p_{3/2}$ và lực hút $\pi f_{7/2}-\nu(f_{5/2}p_{1/2})$) trong hạt nhân bền ^{62}Ni là mạnh nhất, kết hợp với các lực xuyên tâm và lực spin - quỹ đạo hình thành sơ đồ mức như ở hình 1. Khi số proton mức $f_{7/2}$ giảm, lực tensor trên giảm, sự cân bằng như hình 1 dần bị phá vỡ với phân lớp $p_{3/2}$ bị kéo xuống, trong khi các phân lớp $f_{5/2}$ và $p_{1/2}$ bị đẩy lên. Chú ý rằng, cường độ lực hút $\pi f_{7/2}-\nu f_{5/2}$ mạnh hơn $\pi f_{7/2}-\nu p_{1/2}$ nhiều, do đó, khi số proton mức $f_{7/2}$ giảm thì mức $\nu f_{5/2}$ đẩy mạnh hơn, dẫn đến sự đảo ngược của hai mức $\nu f_{5/2}$ và $\nu p_{1/2}$ rồi tạo thành khe lớp rộng giữa trong hạt nhân ^{54}Ca

và xuất hiện số magic mới [7, 22]. Những tiên đoán về sự xuất hiện của số magic mới $N=34$ của nhóm nghiên cứu này đã được D. Steppenbeck và cs (2013) [5] chứng minh vào năm 2013 thông qua thí nghiệm đo năng lượng kích thích 2^+ tại RIKEN.

Để chứng minh sự tồn tại của lực tensor ảnh hưởng lên sự tiến hóa của lớp vỏ neutron ngoài cùng, chúng tôi khảo sát năng lượng kích thích 2^+ của các hạt nhân chắn - chắn $N=34$ và số proton ngoài cùng ở lớp $f_{7/2}$ khác nhau. Bắt đầu từ hạt nhân bền ^{62}Ni (8 proton ngoài cùng lấp đầy lớp $f_{7/2}$), năng lượng kích thích 2^+ được xác định từ các phản ứng chuyển 2 neutron (t,p) [24] và phản ứng chuyển hạt alpha ($^6\text{Li},d$) [25] có giá trị 1172 keV là khoảng cách của khe năng lượng neutron $\nu f_{5/2}-\nu p_{1/2}$. Như đã bàn luận ở trên, khi số proton trong lớp $f_{7/2}$ giảm, cường độ lực tensor giảm làm thu hẹp khoảng cách giữa hai mức neutron và đưa đến năng lượng kích thích 2^+ giảm. Thực tế, năng lượng kích thích 2^+ đầu tiên của ^{60}Fe là 824 keV được xác định từ những năm 1970 trong phản ứng chuyển alpha ($^3\text{He}, ^7\text{Be}$) [26] hoặc từ phản ứng nhiệt hạch - bốc hơi [27]. Trong khi đó, năng lượng kích thích 2^+ của các đồng vị giàu neutron ^{58}Cr được quan sát trong thời gian gần đây thông qua phổ gamma từ các phép đo phân rã β với các giá trị tương ứng là 880 keV [28]. Năng lượng kích thích của ^{56}Ti , hạt nhân chắn - chắn cuối cùng $N=34$ và có proton nằm trên lớp $\pi f_{7/2}$, được xác định qua quá trình phân rã β là 1128 keV [29]. Giá trị năng lượng này của ^{56}Ti cao hơn nhiều các giá trị của ^{60}Fe , ^{58}Cr (các hạt nhân có số proton nhiều hơn) và gần bằng giá trị của ^{62}Ni . Điều này được giải thích là do khi lực tensor giảm, mức vỏ $f_{5/2}$ bị đẩy lên cao hơn dẫn tới sự đảo ngược của hai mức $f_{5/2}$ và $p_{1/2}$. Chúng ta có thể thấy rõ sự đảo ngược các mức neutron $f_{5/2}$, $p_{1/2}$ này và tạo ra một khe rộng giữa hai mức với năng lượng kích thích 2043 keV trong hạt nhân ^{54}Ca [5]. Bằng chứng xuất hiện sự đảo ngược của hai mức $f_{5/2}$ và $p_{1/2}$ này trong các đồng vị titanium là spin và độ chắn lẻ $J^\pi=1/2^-$ của ^{55}Ti được xác định từ phân rã β với cấu hình 5 neutron ngoài cùng $(p_{3/2})^4(p_{1/2})^1$ [30, 31]. Dải năng lượng kích thích 2^+ và những ảnh hưởng của lực tensor lên sự tiến hóa của lớp vỏ neutron trong các đồng vị neutron $N=32$ cũng có xu hướng tương tự như các đồng vị $N=34$. Năng lượng kích thích 2^+ của ^{60}Ni và ^{58}Fe được xác định từ các phản ứng hạt nhân trực tiếp tương ứng là 1332 keV [24, 25] và 810 keV [26, 27]. Phổ gamma từ các quá trình phân rã β đã xác định mức năng lượng kích thích 2^+ cho các đồng vị ^{54}Ti và ^{56}Cr tương ứng là 1495 keV [32] và 1007 keV [28]. Năng lượng kích thích 2^+ đầu tiên của ^{52}Ca thậm chí còn lớn hơn với giá trị 2563 keV [33].

3.2. Sự tiến hóa của lớp vỏ proton và kết quả thí nghiệm SEASTAR 3

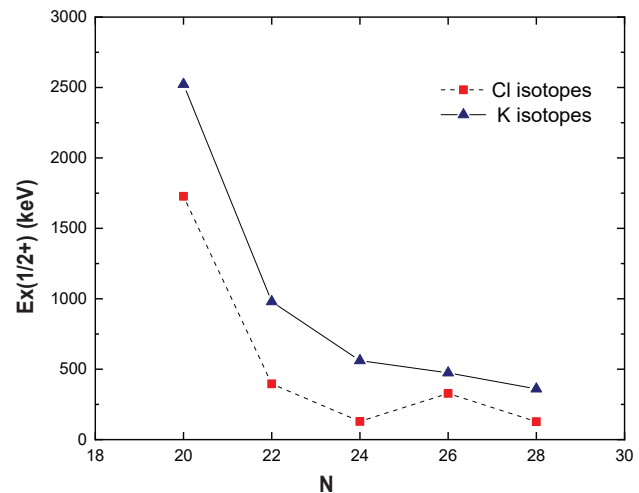
Sự tiến hóa của lớp vỏ nucleon trong các hạt nhân chắn - chắn có $Z<20$ trong thí nghiệm SEASTAR 3. Trong số các hạt nhân chắn - chắn $N=32$, $N=34$, $^{50,52}\text{Ar}$ là những đồng vị thấp nhất có thể quan sát được năng lượng kích thích 2^+ từ

thực nghiệm. Năng lượng kích thích 2^+ của ^{52}Ar ở 1656 keV được quan sát lần đầu tiên từ phổ gamma của phản ứng bứt proton (knock-out) $^{53}\text{K}(p,2p)^{52}\text{Ar}$ [29]. Mặc dù giá trị này thấp hơn năng lượng kích thích 2^+ của ^{54}Ca [5], nhưng giá trị này là năng lượng kích thích 2^+ cao nhất trong số các đồng vị Ar, thậm chí cao hơn mức năng lượng kích thích 1554 keV của ^{46}Ar (hạt nhân có số magic neutron $N=28$). Điều này cho thấy tính chất đóng lớp neutron $N=34$ ở $(p_{3/2}p_{1/2})$ trong ^{52}Ar cũng xuất hiện. Năng lượng kích thích 2^+ của ^{52}Ar thấp hơn của ^{54}Ca là do có thêm sự dịch chuyển của proton từ $1s_{1/2}$ đến chưa lấp đầy $0d_{3/2}$ bên cạnh sự dịch chuyển của neutron từ $1p_{1/2}$ đến $0f_{5/2}$. Dựa vào các kết quả phân tích xấp xỉ xung sóng méo (Distorted - wave impulse approximation - DWIA) của phản ứng bứt proton $^{53}\text{K}(p,2p)^{52}\text{Ar}$, năng lượng kích thích 2^+ của ^{52}Ar được xác định là do sự dịch chuyển đồng thời của cả proton và neutron.

Hệ số phổ của neutron dịch chuyển từ $1p_{1/2}$ đến $0f_{5/2}$ và của proton từ $1s_{1/2}$ đến $0d_{3/2}$ đều là 0,5 [29]. Đối với đồng vị ^{50}Ar , phổ gamma từ các phản ứng loại trừ nucleon $^{9}\text{Be}(^{54}\text{Ca}, ^{50}\text{Ar})\text{X}$, $^{9}\text{Be}(^{55}\text{Sc}, ^{50}\text{Ar})\text{X}$ và $^{9}\text{Be}(^{56}\text{Ti}, ^{50}\text{Ar})\text{X}$ đã xác định năng lượng kích thích của trạng thái 2^+ đầu tiên là 1178 keV [34]. Phân tích các phản ứng bứt nucleon (knock-out) $^{51}\text{K}(p,2p)^{50}\text{Ar}$ và $^{51}\text{Ar}(p,pn)^{50}\text{Ar}$ cũng ghi nhận được mức năng lượng kích thích này là 1150 keV [35]. Có thể thấy rằng, năng lượng kích thích 2^+ đo được của ^{50}Ar ($N=32$) thấp hơn của ^{52}Ar ($N=34$) và hoàn toàn trái ngược với kết quả của các hạt nhân $Z \geq 20$ từ Ca đến Ni.

Như đã bàn luận ở trên, ảnh hưởng của lực tensor đã làm đảo ngược mức năng lượng $1p_{1/2}$ và $0f_{5/2}$ của lớp vỏ neutron và hình thành lên hạt nhân magic mới ($N=34$) [5]. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng của lực tensor cũng có thể làm thay đổi sơ đồ mức năng lượng của lớp vỏ proton. Trong phần này, chúng tôi thảo luận về sự tiến hóa của lớp vỏ proton trong các đồng vị Cl và K với số neutron chẵn từ các số liệu thực nghiệm. Bắt đầu từ 2 đồng vị bền ^{37}Cl và ^{39}K với số neutron magic $N=20$, spin và độ chẵn lẻ ở trạng thái của hai đồng vị này là $3/2^+$ được xác định từ các quá trình phân rã β [36]. Trạng thái kích thích $1/2^+$ với năng lượng khá cao với giá trị 1727 keV trong ^{37}Cl và 2523 keV trong ^{39}K [37]. Kết quả này cho thấy, các proton ngoài cùng nằm mức $0d_{3/2}$ và khoảng cách khe năng lượng giữa hai mức $0d_{3/2}$ và $1s_{1/2}$ khá lớn. Tuy nhiên, khi số neutron $f_{7/2}$ ($20 \leq N \leq 28$) trong các đồng vị Cl và K tăng, năng lượng kích thích $1/2^+$ giảm như minh họa trong hình 3. Điều này được giải thích là do lực tensor giữa của các neutron $f_{7/2}$ với proton $d_{3/2}$ là lực hút và với proton $s_{1/2}$ là lực đẩy [22, 23]. Lực này tăng lên khi có nhiều neutron lớp $f_{7/2}$ hơn, kéo mức $d_{3/2}$ lên và đẩy mức $s_{1/2}$ xuống, dẫn đến khe năng lượng giữa hai mức này giảm dần và bị đảo ngược trong các đồng vị ^{47}K và $^{43,45}\text{Cl}$ [37]. Bằng chứng về sự đảo ngược proton mức $d_{3/2}$ và $s_{1/2}$ trong ^{47}K và $^{43,45}\text{Cl}$ được quan sát từ phản ứng chuyển proton $^{48}\text{Ca}(t,\alpha)$ [38] và phản mảnh hạt nhân ^{48}K [39]. Do những hạn chế của kỹ thuật gia tốc, các thí nghiệm nghiên cứu hạt nhân giàu neutron $N=32$ và $N=34$ của chuỗi đồng vị Cl và K chỉ được thực hiện trong thời gian gần đây. Phổ gamma thu được từ các thí nghiệm phản ứng bứt

nucleon trong dự án SEASTAR 3 đã xác định được phổ kích thích, spin và độ chẵn lẻ của các đồng vị ^{51}K và ^{49}Cl đều là $3/2^+$ [40, 41]. Kết quả này là bằng chứng của sự khôi phục lại mức $0d_{3/2}$ và $1s_{1/2}$ của các proton ngoài cùng như hình 1 với trạng thái kích thích đầu tiên $1/2^+$. Lực tensor đẩy $\pi s_{1/2}-\nu p_{3/2}$ và lực tensor hút $\pi d_{3/2}-\nu p_{3/2}$ giảm so với lực đẩy ($\pi s_{1/2}-\nu f_{7/2}$) và lực hút ($\pi d_{3/2}-\nu f_{7/2}$) trong các hạt nhân $N=28$ là nguyên nhân gây ra hiện tượng này. Sự giảm của lực tensor do neutron mức $\nu p_{3/2}$ gây ra sự chồng chập lên nhau của proton ở hai mức $0d_{3/2}$ và $1s_{1/2}$ trong các đồng vị $^{46,47,48}\text{Cl}$ và $^{48,49,50}\text{K}$.



Hình 3. Năng lượng kích thích đầu tiên của các đồng vị Cl và K có số neutron $20 \leq N \leq 28$ [36].

4. Kết luận

Bài báo đã giới thiệu tổng quát về bố trí thí nghiệm nghiên cứu cấu trúc đồng vị hạt nhân không bền trong vùng từ ^{47}Cl đến ^{63}V của dự án SEASTAR 3 sử dụng phổ kế từ có độ chính xác cao SAMURAI. Ảnh hưởng của lực tensor proton-neutron là nguồn gốc hình thành số magic neutron mới $N=34$ trong đồng vị giàu neutron ^{54}Ca . Sự thay đổi cường độ lực tensor do sự thay đổi số proton, ảnh hưởng lên lớp vỏ neutron $N=34$ trong các đồng vị ^{52}Ar , ^{56}Ti và ^{58}Cr cũng đã được trình bày thông qua bằng chứng thực nghiệm là năng lượng kích thích của trạng thái 2^+ đầu tiên. Sự ảnh hưởng của lực tensor không chỉ làm thay đổi sơ đồ mức của lớp vỏ neutron mà còn gây ra sự thay đổi sơ đồ mức của lớp vỏ proton. Báo cáo cũng giải thích nguồn gốc các kết quả thí nghiệm về sự đảo ngược của lớp vỏ proton ngoài cùng ở hai mức $1s_{1/2}$ - $0d_{3/2}$ trong các đồng vị $^{43,45}\text{Cl}$ và ^{47}K , sau đó lớp vỏ proton ngoài cùng được khôi phục trong các đồng vị ^{49}Cl và ^{51}K ($N=32$).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện bởi sự tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài “Nghiên cứu cấu trúc của các hạt nhân giàu neutron lân cận ^{49}Ar và ^{78}Ni thông qua thí nghiệm phản ứng hạt nhân trực tiếp trong vùng năng lượng trung gian”, mã số ĐTCB.01/21/VKHKTHN. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.G. Mayer (1949), "On closed shells in nuclei. II", *Phys. Rev. J. Ar.*, **75(12)**, DOI: 10.1103/PhysRev.75.1969.
- [2] O. Haxel, J.H.D. Jensen, H.E. Suess (1949), "On the 'magic numbers' in nuclear structure", *Phys. Rev. J. Ar.*, **75(11)**, DOI: 10.1103/PhysRev.75.1766.2
- [3] R. Kanungo, C. Nociforo, A. Prochazka, et al. (2009), "One-neutron removal measurement reveals ^{24}O as a new doubly magic nucleus", *Phys. Rev. Lett.*, **102(15)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.152501.
- [4] C.R. Hoffman, T. Baumann, D. Bazin, et al. (2009), "Evidence for a doubly magic ^{24}O ", *Phys. Lett. B*, **672(1)**, pp.17-21, DOI: 10.1016/j.physletb.2008.12.066.
- [5] D. Steppenbeck, S. Takeuchi, N. Aoi, et al. (2013), "Evidence for a new nuclear 'magic number' from the level structure of ^{54}Ca ", *Nature*, **502**, pp.207-210, DOI: 10.1038/nature12522.
- [6] B. Bastin, S. Grévy, D. Sohler, et al. (2007), "Collapse of the N=28 shell closure in ^{42}Si ", *Phys. Rev. Lett.*, **99(2)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.022503.
- [7] T. Otsuka, T. Suzuki, R. Fujimoto, et al. (2005), "Evolution of nuclear shells due to the tensor force", *Phys. Rev. Lett.*, **95(23)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.232502.
- [8] T. Otsuka, A. Gade, O. Sorlin, et al. (2020), "Evolution of shell structure in exotic nuclei", *Rev. Mod. Phys.*, **92**, DOI: 10.1103/RevModPhys.92.015002.
- [9] E.G. Myers (2013), "The most precise atomic mass measurements in penning traps", *Int. J. Mass Spectrom.*, **349-350**, pp.107-122, DOI: 10.1016/j.ijms.2013.03.018.
- [10] F. Rotaru, F. Negoita, S. Grévy, et al. (2012), "Unveiling the intruder deformed O^+_2 state in ^{34}Si ", *Phys. Rev. Lett.*, **109(9)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.092503.
- [11] T. Nakamura, H. Sakurai, H. Watanabe (2017), "Exotic nuclei explored at in-flight separators", *Prog. Part. Nucl. Phys.*, **97**, pp.53-122, DOI: 10.1016/j.pnpnp.2017.05.001.
- [12] M.H. Macfarlane, J.B. French (1960), "Stripping reactions and the structure of light and intermediate nuclei", *Rev. Mod. Phys.*, **32(3)**, DOI: 10.1103/RevModPhys.32.567.
- [13] T. Aumann, C.A. Bertulani, J. Ryckebusch (2013), "Quasifree (p,2p) and (p,pn) reactions with unstable nuclei", *Phys. Rev. C*, **88(6)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.88.064610.
- [14] P. Doornenbal, A. Obertelli (2013), *RIKEN Proposal for Scientific Program: Shell Evolution and Search for Two-Plus States at The RIBF (SEASTAR)*, 16pp.
- [15] B.D. Linh, N.D. Ton, L.X. Chung, et al. (2017), "Particle identification for Z=25-28 exotic nuclei from seastar experimental data", *Nuclear Science and Technology*, **7(2)**, pp.8-15, DOI: 10.53747/jnst.v7i2.106.
- [16] T. Kobayashi, N. Chiga, T. Isobe, et al. (2013), "SAMURAI spectrometer for RI beam experiments", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **317**, pp.294-304, DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.089.
- [17] A. Obertelli, A. Delbart, S. Anvar, et al. (2014), "MINOS: A vertex tracker coupled to a thick liquid-hydrogen target for in-beam spectroscopy of exotic nuclei", *Eur. Jour. Phys. A*, **50(8)**, DOI: 10.1140/epja/i2014-14008-y.
- [18] GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung (2021), *Neutron ToF Spectrometer NeuLAND*, <https://www.gsi.de/neuland/>, accessed 30 December 2021.
- [19] I. Murray, F. Browne, S. Chen, et al. (2018), "DALI2+ at the RIKEN Nishina Center RIBF", *RIKEN Accelerator Progress Report*, **51**, p.158.
- [20] S. Takeuchi, T. Motobayashi, Y. Togano, et al. (2014), "DALI2: A NaI(Tl) detector array for measurements of γ rays from fast nuclei", *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Sect. A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **763**, pp.596-603, DOI: 10.1016/j.nima.2014.06.087.
- [21] Z. Yang, F.M. Marqués, N.L. Achouri, et al. (2020), "Study of multi-neutron systems with SAMURAI spectrometer", *Recent Progress in Few-Body Physics: FB22 2018. Springer Proceedings in Physics*, **238**, DOI: 10.1007/978-3-030-32357-8_87.
- [22] T. Otsuka, R. Fujimoto, Y. Utsuno, et al. (2001), "Magic numbers in exotic nuclei and spin-isospin properties of the NN interaction", *Phys. Rev. Lett.*, **87(8)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.082502.
- [23] T. Otsuka (2002), "Shell, shape and spin/isospin structures of exotic nuclei", *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, **146**, pp.6-15, DOI: 10.1143/PTPS.146.6.
- [24] W. Darcey, R. Chapman, S. Hinds (1971), "A study of the states of ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni and ^{66}Ni using the (t, p) reaction", *Nucl. Phys. A*, **170(2)**, pp.253-272, DOI: 10.1016/0375-9474(71)90635-X.
- [25] N. Stein, J.W. Sunier, C.W. Woods (1977), "Correspondence between α -transfer and two-proton and two-neutron transfer reactions to the Nickel isotopes", *Phys. Rev. Lett.*, **38(11)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.38.587.
- [26] W.F. Steele, P.A. Smith, J.E. Finck, et al. (1976), "A survey of the (3He, 7Be) reaction at 70 MeV", *Nucl. Phys. A*, **266(2)**, pp.424-456, DOI: 10.1016/0375-9474(76)90368-7.
- [27] E.K. Warburton, J.W. Olness, A.M. Nathan, et al. (1977), "Yrast decay schemes from heavy-ion + ^{48}Ca fusion-evaporation reactions. II. $^{59-60}\text{Fe}$ and $^{59-60}\text{Co}$ ", *Phys. Rev. C*, **16(3)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.16.1027.
- [28] J.I. Prisciandaro, P.F. Mantica, B.A. Brown, et al. (2001), "New evidence for a subshell gap at N=32", *Phys. Lett. B*, **510(1-4)**, pp.17-23, DOI: 10.1016/S0370-2693(01)00565-2.
- [29] H.N. Liu, A. Obertelli, P. Doornenbal, et al. (2019), "How robust is the N=34 subshell closure? First spectroscopy of ^{52}Ar ", *Phys. Rev. Lett.*, **122(7)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.072502.
- [30] S. Zhu, R.V.F. Janssens, B. Fornal, et al. (2007), "One-particle excitations outside the ^{54}Ti semi-magic core: The ^{55}V and ^{55}Ti yrast structures", *Phys. Lett. B*, **650(2-3)**, pp.135-140, DOI: 10.1016/j.physletb.2007.05.014.
- [31] P.F. Mantica, B.A. Brown, A.D. Davies, et al. (2003), " β -decay properties of $^{55,56}\text{Ti}$ ", *Phys. Rev. C*, **68(4)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.68.044311.
- [32] R.V.F. Janssens, B. Fornal, P.F. Mantica, et al. (2002), "Structure of $^{52,54}\text{Ti}$ and shell closures in neutron-rich nuclei above ^{48}Ca ", *Phys. Lett. B*, **546(1-2)**, pp.55-62, DOI: 10.1016/S0370-2693(02)02682-5.
- [33] A. Huck, G. Klotz, A. Knipper, et al. (1985), "Beta decay of the new isotopes ^{52}K , ^{52}Ca , and ^{52}Sc ; a test of the shell model far from stability", *Phys. Rev. C*, **31(6)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.31.2226.
- [34] D. Steppenbeck, S. Takeuchi, N. Aoi, et al. (2015), "Low-lying structure of ^{50}Ar and the N=32 subshell closure", *Phys. Rev. Lett.*, **114(25)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.252501.
- [35] M.L. Cortés, W. Rodriguez, P. Doornenbal, et al. (2020), "N=32 shell closure below calcium: Low-lying structure of ^{50}Ar ", *Phys. Rev. C*, **102(6)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.102.064320.
- [36] G. Klotz, G. Walter (1970), "Electromagnetic transitions in ^{37}Cl following the β^- decay of ^{37}S ", *Nucl. Phys. A*, **156(1)**, pp.28-32, DOI: 10.1016/0375-9474(70)91110-3 (in French).
- [37] National Nuclear Data Center (2023), *Nuclear Levels and Gammas Search*, https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/indx_adopted.jsp, accessed 2 June 2023.
- [38] J.H. Bjerregaard, O. Hansen, O. Nathan, et al. (1967), "Proton-hole states in $^{47,45}\text{K}$ ", *Phys. Lett. B*, **24(11)**, pp.568-570, DOI: 10.1016/0370-2693(67)90391-7.
- [39] S.R. Stroberg, A. Gade, T. Baugher, et al. (2012), "In-beam γ -ray spectroscopy of $^{43-46}\text{Cl}$ ", *Phys. Rev. C*, **86(2)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.86.024321.
- [40] Y. Sun, A. Obertelli, P. Doornenbal, et al. (2020), "Restoration of the natural $E(1/2^-) - E(3/2^-)$ energy splitting in odd-K isotopes towards N=40", *Phys. Lett. B*, **802**, DOI: 10.1016/j.physletb.2020.135215.
- [41] B.D. Linh, A. Corsi, A. Gillibert, et al. (2021), "Investigation of the ground-state spin inversion in the neutron-rich $^{47,49}\text{Cl}$ isotopes", *Phys. Rev. C*, **104(4)**, DOI: 10.1103/PhysRevC.104.044331.

Khảo sát quá trình thủy nhiệt TiO_2 sử dụng dung môi sâu eutectic để ứng dụng trong pin mặt trời chất màu nhạy quang

Nguyễn Đoàn Thanh Thủy, Nguyễn Đệ, Lý Huỳnh Trung Lễ, Nguyễn Tuyết Phương*

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

Ngày nhận bài 28/6/2022; ngày chuyển phản biện 30/6/2022; ngày nhận phản biện 22/7/2022; ngày chấp nhận đăng 26/7/2022

Tóm tắt:

TiO_2 thô thương mại được sử dụng làm tiền chất cho phản ứng thủy nhiệt trong dung môi sâu (DES) gồm choline chloride/urea theo tỷ lệ mol 1:2 với thời gian phản ứng và nhiệt độ khác nhau. Hạt TiO_2 sau khi tổng hợp được ứng dụng làm keo TiO_2 lớp tán xạ cho pin mặt trời chất màu nhạy quang (DSC) nhằm tăng hiệu suất hoạt động của pin. Phân tích TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy không có khác biệt về thành phần pha, độ tinh thể hóa so với mẫu tiền chất. Tuy nhiên, hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) thể hiện hạt TiO_2 thủy nhiệt ít kết tụ hơn so với mẫu không thủy nhiệt, đồng thời kích thước hạt không đổi trong khoảng hơn 100 nm. Keo TiO_2 được tổng hợp với tỷ lệ thể tích dung môi ethyl acetate/terpineol là 3:7 và 4:6. Sản phẩm keo có tính ổn định được làm lớp tán xạ cho pin bằng phương pháp quét màng lụa. Pin DSC sử dụng keo TiO_2 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với DES ở 140°C trong 18, 24 và 36 giờ giúp tăng hiệu suất pin 6,7-6,9%, cao hơn pin đối chứng khoảng 7%. Như vậy, mẫu TiO_2 biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt với DES có tiềm năng cho ứng dụng trong DSC.

Từ khóa: dung môi sâu DES, phương pháp thủy nhiệt, pin mặt trời DSC, TiO_2 .

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Pin mặt trời chất màu nhạy quang (Dye-sensitized solar cell - DSC) là một trong những vấn đề mà lĩnh vực năng lượng quan tâm nghiên cứu hiện nay. Năm 1991, B. O'regan và cs (1991) [1] lần đầu tiên công bố nghiên cứu về DSC với hiệu suất chuyển đổi 7,1-7,9%. Cấu tạo của pin gồm 3 phần chính: (i) Điện cực làm việc từ kính dẫn điện được phủ một lớp oxide bán dẫn (thường là TiO_2) được tẩm chất màu nhạy quang (Dye); (ii) Điện cực đối tượng từ kính dẫn điện phủ một lớp xúc tác (thường là Platin); (iii) Giữa hai điện cực chứa hệ dung dịch điện ly gồm cặp chất oxy hóa khử (I^-/I_3^-) pha trong dung môi thường là acetonitrile [2, 3]. DSC có những ưu điểm nổi bật như quy trình chế tạo đơn giản, giá thành thấp, ít độc hại và đặc biệt hoạt động tốt trong môi trường ánh sáng yếu... [1, 4]. Với những lợi thế đó, các nghiên cứu về DSC được công bố nhằm hướng tới mục tiêu thương mại hóa [5]. Những nghiên cứu về DSC tập trung trên từng đối tượng cụ thể như cải thiện chất màu nhạy quang, dung dịch điện ly, thay đổi chất xúc tác làm điện cực đối [6, 7]... Ngoài ra, các nghiên cứu liên quan đến quá trình tổng hợp hoặc biến tính bề mặt TiO_2 nhằm tạo ra lớp phản xạ để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng trong pin DSC cũng được quan

tâm nhiều. Cần phải nói rõ điện cực TiO_2 được chế tạo từ 2 loại gồm: TiO_2 -HT (Hafn transparent: bán truyền qua) có vai trò hấp thụ chất màu nhạy quang và TiO_2 -D (Diffusion: tán xạ) giúp tán xạ ánh sáng chiếu tới, tùy vào mục đích sử dụng keo TiO_2 mà ta lựa chọn phương pháp điều chế TiO_2 . Mỗi phương pháp tổng hợp TiO_2 sẽ thu được sản phẩm có thành phần pha, kích thước, hình dạng hạt, mức độ tinh thể hóa... khác nhau. Tuy nhiên, đối với yêu cầu TiO_2 được sử dụng làm lớp tán xạ trong pin DSC có những đặc điểm sau: thông thường có dạng pha anatase; độ tinh thể hóa cao; có thể tạo cấu trúc màng xốp; iv) Kích thước hạt vài trăm nm. Các phương pháp tổng hợp TiO_2 đã công bố hiện tại đều có khả năng ứng dụng làm keo D trong DSC như phương pháp sol-gel [8], thủy nhiệt [9]... M.A. Khan và cs (2010) [10] đã tổng hợp TiO_2 bằng phương pháp sol-gel ứng dụng trong pin DSC cho hiệu suất hoạt động 7,59%. Trong nghiên cứu này cũng cho thấy sự ảnh hưởng nhiệt độ nung đến thành phần pha, từ đó ảnh hưởng đến hiệu suất pin. Nghiên cứu của L.S. Chougala và cs (2017) [11] cũng tổng hợp TiO_2 bằng phương pháp sol-gel nhưng lại cho hiệu suất thấp hơn, chỉ khoảng 5%. Như vậy, phương pháp tổng hợp TiO_2 đã ảnh hưởng đáng kể đến keo TiO_2 thành phẩm.

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

Synthesis of TiO_2 by hydrothermal method using deep eutectic solvent for application in dye-sensitised solar cell

Doan Thanh Thuy Nguyen, De Nguyen,
Huynh Trung Le Ly, Tuyet Phuong Nguyen*

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

Received 28 June 2022; revised 22 July 2022; accepted 26 July 2022

Abstract:

Raw TiO_2 powder from a commercial source was used as a precursor in the hydrothermal process with deep eutectic solvent (DES) of choline chloride and urea with a molar ratio of 1:2 at different temperatures and interval times. The synthesised TiO_2 was further utilised to produce diffracting TiO_2 paste for application in dye-sensitised solar cells (DSCs) to improve the power conversation efficiency of devices. The TiO_2 product analysed by X-ray diffraction (XRD) showed a similar phase and crystallinity to the raw material. However, scanning electron microscope (SEM) images showed that the hydrothermal TiO_2 product had less particle aggregation than the raw one. The particle size was exceedingly 100 nm. The TiO_2 pastes were prepared with a mixture of ethyl acetate and terpineol at volume ratios of 3:7 and 4:6. The paste was suitable to make thin films by the screen-printing method as a diffusion layer in cells. DSC devices using the TiO_2 produced by the hydrothermal process with DES at 140°C for 18, 24, and 36 hours, respectively, enhanced the power conversion efficiency by 6.7-6.9%, which was higher than the ones using raw TiO_2 by about 7%. Therefore, TiO_2 powder modified by the hydrothermal process in DES solvent has great potential for application in DSC manufacture.

Keywords: deep eutectic solvent (DES), dye-sensitised solar cell (DSC), hydrothermal method, TiO_2 .

Classification number: 1.4

Thông thường, phương pháp sol-gel sử dụng để tổng hợp TiO_2 có kích thước hạt từ vài nanomet đến vài chục nanomet phù hợp cho keo TiO_2 -HT. Tuy nhiên, việc áp dụng phương pháp sol-gel không phù hợp trong quy trình chế tạo keo TiO_2 -D do hiệu suất thấp, thành phần pha dễ thay đổi [12]. Trong khi đó, phương pháp thủy nhiệt tổng hợp TiO_2 có hiệu suất cao, kích thước hạt và thành phần pha phù hợp với yêu cầu tổng hợp keo TiO_2 -D. Một điểm đáng chú ý là TiO_2 thành phẩm phụ thuộc vào dung môi sử dụng thủy nhiệt [6, 9]. Các nghiên cứu tổng hợp TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt thường được thực hiện trong môi trường kiềm nồng độ cao hoặc môi trường acid [13]. TiO_2 sau khi thủy nhiệt đã thay đổi kích thước hạt, nhóm chức bề mặt và mức độ phân tán hạt. Dựa vào nghiên cứu của Q. Wang và cs (2018) [14] đã tổng hợp thành công TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt DES đóng vai trò là dung môi cho quá trình thủy nhiệt. Việc sử dụng DES có thể cải thiện bề mặt vật liệu cũng như khả năng phân tán hạt TiO_2 trong keo. Hơn nữa, DES cũng đảm bảo yếu tố an toàn hơn so với sử dụng môi trường kiềm hay acid [13, 14]. DES được tạo thành từ hỗn hợp của acid và base Lewis (hoặc Brønsted) thông qua các liên kết hydrogen [15]. Nó gồm các ion có kích thước lớn, không đối xứng và có năng lượng mạng tinh thể thấp, do đó DES thường có nhiệt độ nóng chảy thấp [16, 17]. Bên cạnh đó, DES có một số tính chất vật lý như độ bền nhiệt cao, áp suất hơi thấp và đặc biệt không độc hại, có khả năng phân hủy sinh học cao [18, 19]. Do đó, sử dụng DES làm dung môi cho quá trình thủy nhiệt TiO_2 giúp đảm bảo an toàn về mặt kỹ thuật và thân thiện với môi trường hơn. Tuy có nhiều ưu điểm nhưng DES chưa được nghiên cứu, ứng dụng phổ biến cho DSC. Đa số các nghiên cứu công bố chủ yếu sử dụng DES làm chất phụ gia cho dung dịch điện ly [20-23].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi cải thiện vật liệu TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường DES để tăng khả năng phân tán, từ đó ứng dụng trong pin DSC. DES được điều chế từ hệ hai cấu tử gồm choline chloride (ChCl) và urea theo tỷ lệ mol 1:2. TiO_2 sau khi thủy nhiệt được phân tích bằng XRD, SEM để đánh giá thành phần pha, độ tinh thể hóa, hình thái bề mặt và kích thước hạt. Sau đó, TiO_2 tiếp tục được ứng dụng làm keo tán xạ cho điện cực trong DSC. Tỷ lệ thể tích ethyl acetate:terpineol trong thành phần chế tạo keo được thay đổi từ 1:9 đến 4:6 nhằm khảo sát, đánh giá khả năng ứng dụng các hệ keo cho pin. Các pin được đánh giá hiệu suất chuyển đổi quang năng bằng phương pháp đo đường đặc trưng dòng - thế (J-V). Các thông số pin của các điện cực từ keo TiO_2 tổng hợp có tỷ lệ dung môi khác nhau được so sánh với pin chuẩn (pin sử dụng keo làm từ TiO_2 thô). Các kết quả phân tích làm rõ sự ảnh hưởng của TiO_2 sau thủy nhiệt đến hoạt động pin DSC.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cải thiện vật liệu TiO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt và đánh giá sản phẩm

Điều chế DES: Các hóa chất gồm CHCl_3 (Sigma-Aldrich) và urea (Sigma-Aldrich) được sấy chân không để loại bỏ hơi nước trước khi sử dụng. Cân và trộn hỗn hợp theo tỷ lệ mol CHCl_3 với urea là 1:2. Hỗn hợp được khuấy từ cho đến khi tan hoàn toàn tạo thành dung dịch trong suốt. Kết quả phân tích tổng hợp DES đã được nhóm công bố trước đây [20].

Thủy nhiệt TiO_2 : Cân 2,00 g TiO_2 thô (>99,0%, Merck KGaK, Đức) cho vào hỗn hợp DES đã chuẩn bị; tiến hành khuấy từ kết hợp gia nhiệt ở 80°C trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được rung siêu âm trong 30 phút để phân tán hoàn toàn TiO_2 trong DES. Hỗn hợp được chuyển vào bình thủy nhiệt bằng teflon (Autoclave teflon) và thủy nhiệt tại các nhiệt độ 140, 160 và 180°C trong 18 giờ. Sau quá trình thủy nhiệt, dung dịch thu được tách thành hai lớp riêng biệt. Tiến hành lọc rửa pha rắn bằng nước cất để rửa sạch hết DES và sấy ở 100°C trong 12 giờ. Sau đó, sản phẩm được nung ở 500°C trong 1 giờ. Quy trình thủy nhiệt TiO_2 với DES tại 140°C trong 24 và 30 giờ được thực hiện tương tự.

Các mẫu được ký hiệu lần lượt TiO_2 thô: mẫu tiền chất; TiO_2 -X-t: mẫu TiO_2 thủy nhiệt $X^\circ\text{C}$ trong t giờ (ví dụ: TiO_2 -140-18: mẫu TiO_2 thủy nhiệt 140°C trong 18 giờ).

Sản phẩm được phân tích bằng XRD trên thiết bị Bruker X-ray Diffraction - D8 Advance. Kích thước tinh thể được trích xuất từ đỉnh nhiễu xạ $25,4^\circ$ và tính theo phương trình Debye Scherrer. Hình thái bề mặt sản phẩm được phân tích

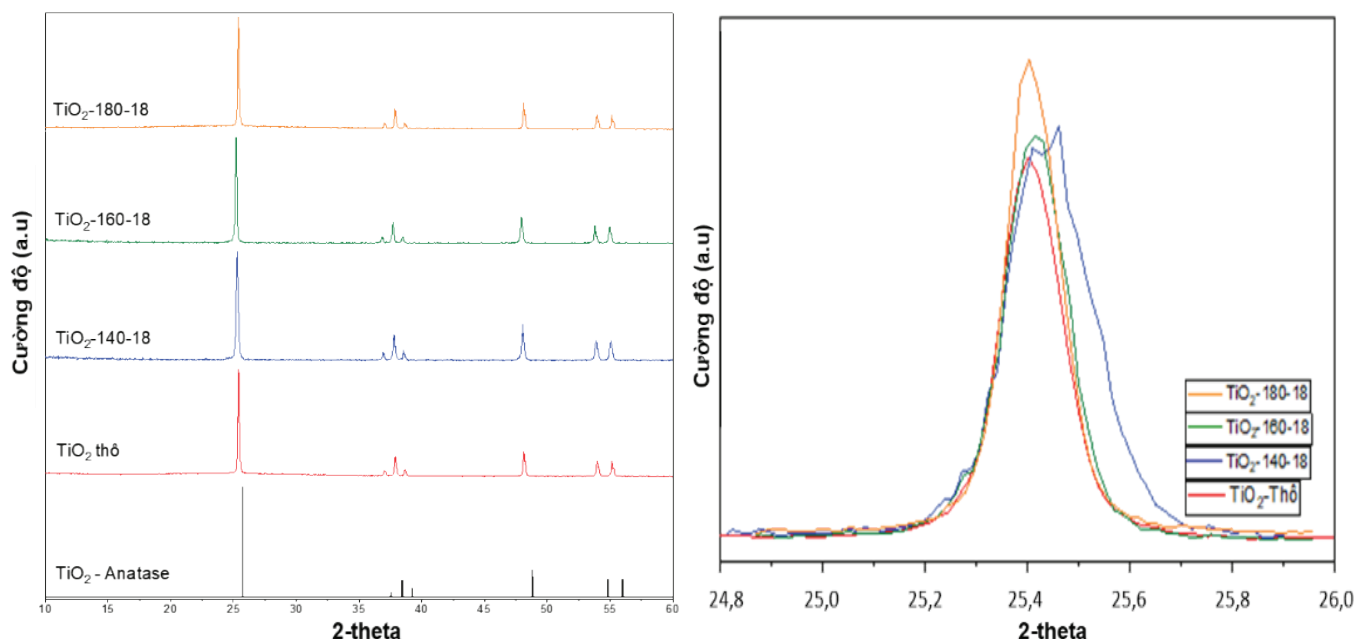
bằng SEM (SEM_S4800 Hitachi). Phần mềm ImageJ được sử dụng để xác định kích thước hạt trung bình.

2.2. Tổng hợp keo TiO_2 , chế tạo pin DSC và đánh giá hiệu quả hoạt động của pin

Cân 1,5 g TiO_2 thủy nhiệt tại 140°C trong 18 giờ phân tán trong dung môi ethyl acetate (Sigma-Aldrich) và terpeneol (Sigma-Aldrich) với tỷ lệ thể tích thay đổi gồm 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6. Cân 0,1 g ethyl cellulose (Sigma-Aldrich) và chất phân tán Triton X-100 (Sigma-Aldrich) thêm vào hệ; tiếp tục phân tán bởi hệ khuấy trực kết hợp rung siêu âm liên tục trong 6 giờ, sau khi phân tán thu được keo TiO_2 đóng vai trò như keo D. Tương tự, tiến hành tổng hợp keo sử dụng TiO_2 thô và thủy nhiệt 140°C trong 24, 30 giờ với tỷ lệ dung môi ethyl acetate với terpeneol là 3:7 để so sánh hiệu quả hoạt động của mỗi loại TiO_2 trong pin DSC. Keo TiO_2 tạo thành được sử dụng để chế tạo pin DSC. Quy trình chế tạo pin DSC đã được công bố chi tiết trước đây [20]. Điện cực làm việc chế tạo từ kính dẫn phủ lớp TiO_2 -HT và TiO_2 -D, sau đó được nung 500°C và ngâm chất màu N719 trong 12 giờ. Điện cực đối tượng từ kính dẫn phủ keo platin và nung 450°C . Hai điện cực được ghép với nhau và tiêm dung dịch điện ly gồm cặp oxy hóa khử I^-/I_3^- trong acetonitrile vào giữa 2 điện cực. Đánh giá hiệu quả hoạt động pin DSC bằng đường đặc trưng dòng thế (I-V) trên hệ đo điện hóa Versa-STAT 3 với cường độ chiếu xạ 1000 W/m^2 .

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích đánh giá TiO_2 biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với DES



Hình 1. Giản đồ XRD TiO_2 thô và TiO_2 thủy nhiệt 140, 160 và 180°C trong 18 giờ.

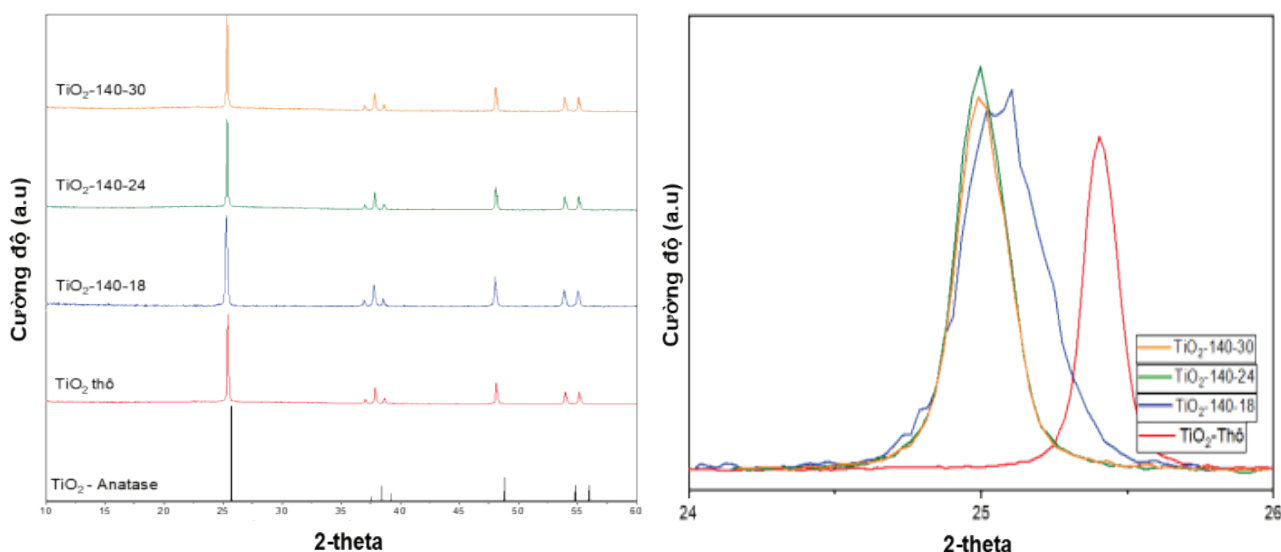
Hình 1 thể hiện giản đồ XRD của TiO_2 thô và TiO_2 thủy nhiệt trong 18 giờ tại các nhiệt độ gồm 140, 160 và 180°C. Tất cả các mẫu đều có các tín hiệu đặc trưng tại vị trí 2-theta lần lượt là 25,4, 37,5 và 48,1°, tương ứng với các mặt mạng (101), (004) và (200) của pha anatase [24]. Giản đồ XRD cho thấy, các mẫu có đường nền thấp, đỉnh nhiễu xạ nhọn, chứng tỏ TiO_2 ban đầu và sau thủy nhiệt đều có độ tinh thể hóa cao, không có tín hiệu của tạp chất hay thành phần pha thứ hai. Kích thước tinh thể của mẫu được tính toán theo phương trình Debye Scherrer [11]: $d=0,9\lambda/\beta\cos\theta$, trong đó kích thước tinh thể d (nm) tính theo λ là bước sóng tia X thiết bị đo có giá trị bằng 1,5418 Å; β là 1/2 bề rộng đỉnh nhiễu xạ lớn nhất tại vị trí θ (góc nhiễu xạ) có cường độ lớn nhất khoảng 25,4°. Kết quả tính toán các mẫu ở bảng 1 cho thấy, TiO_2 có kích thước tinh thể dao động trong khoảng vài chục nanomet. Đồng thời, TiO_2 sau khi thủy nhiệt có kích thước tinh thể nhỏ hơn so với TiO_2 tiền chất, đặc biệt mẫu TiO_2 thủy nhiệt ở 140°C có kích thước tinh thể nhỏ nhất khoảng 39 nm. Kết quả XRD đã thể hiện nhiệt độ thủy nhiệt không thay đổi cấu trúc tinh thể, thành phần pha, nhưng ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Đồng thời, nhiệt độ thủy nhiệt 140°C thấp nhất nhưng TiO_2 thu được lại có kích thước tinh thể nhỏ nhất. Do đó, thủy nhiệt ở 140°C được sử dụng để khảo sát yếu tố thời gian thủy nhiệt. Điều này nhằm mục đích tiết kiệm về mặt năng lượng, đảm bảo an toàn khi tiến hành thực nghiệm nhưng vẫn cho kết quả biến tính TiO_2 ổn định.

Bảng 1. Bảng giá trị kích thước tinh thể của các mẫu được tính toán từ giản đồ XRD theo phương trình Debye Scherrer.

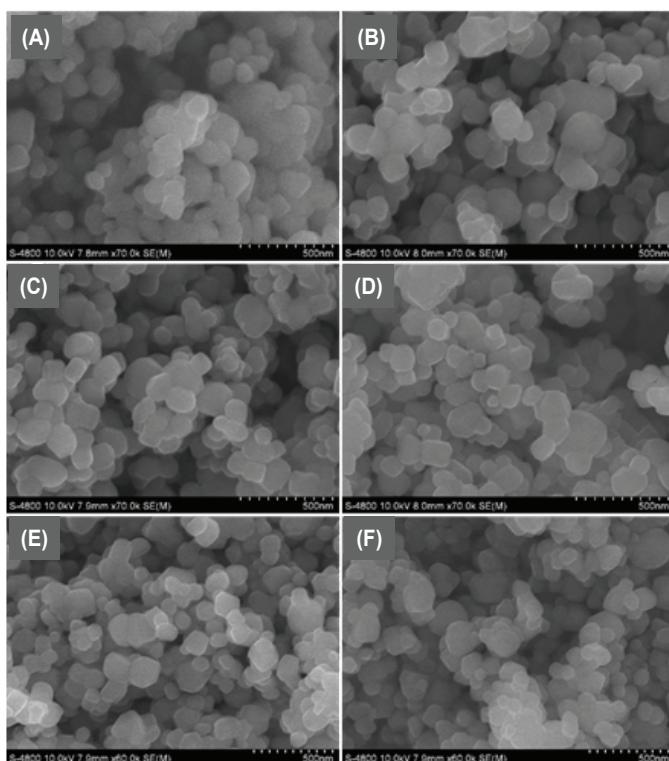
Tên mẫu	Kích thước tinh thể (nm)
TiO_2 thô	55,8
TiO_2 -140-18	39,0
TiO_2 -160-18	46,7
TiO_2 -180-18	51,9
TiO_2 -140-24	49,9
TiO_2 -140-30	49,8

Quan sát giản đồ XRD mẫu TiO_2 thủy nhiệt ở 140°C trong các khoảng thời gian khác nhau (hình 2) cũng thu được pha anatase duy nhất, độ tinh thể cao và không lẫn pha tạp. Kết quả tính toán ở bảng 1 cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt đến 24 và 30 giờ làm tăng kích thước tinh thể lớn hơn so với mẫu TiO_2 -140-18.

Quan sát ảnh SEM các mẫu TiO_2 trước và sau khi thủy nhiệt ở hình 3 cho thấy TiO_2 thô và sau thủy nhiệt đều có dạng hình cầu. Tuy nhiên, hạt TiO_2 của mẫu sau thủy nhiệt phân bố đồng đều hơn và giảm sự kết tụ so với TiO_2 tiền chất. Đồng thời, quan sát hình SEM mẫu TiO_2 -140-24 (hình 3E) và TiO_2 -140-30 (hình 3F) cho thấy, TiO_2 sau khi thủy nhiệt có hạt phân bố đều nhất, đường biên của các hạt rõ hơn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phần mềm ImageJ để xác định kích thước hạt, kết quả được thể hiện ở bảng 2. Nhìn chung tất cả các mẫu có kích thước hạt hơn 100 nm. Kết quả cho thấy, quá trình thủy nhiệt tại nhiệt độ và thời gian khác nhau không ảnh hưởng đến hình thái bề mặt, kích thước hạt TiO_2 .



Hình 2. Giản đồ XRD mẫu TiO_2 thô và TiO_2 thủy nhiệt 140°C trong 18, 24 và 30 giờ.



Hình 3. Ảnh SEM ở độ phóng đại 70k của các mẫu: TiO_2 thô (A), TiO_2 thủy nhiệt 18 giờ tại các nhiệt độ khác nhau 140°C (B), 160°C (C), 180°C (D) và ở độ phóng đại 60k mẫu TiO_2 thủy nhiệt tại 140°C trong 24 giờ (E), 30 giờ (F). Tất cả các mẫu trên thang đo 500 nm.

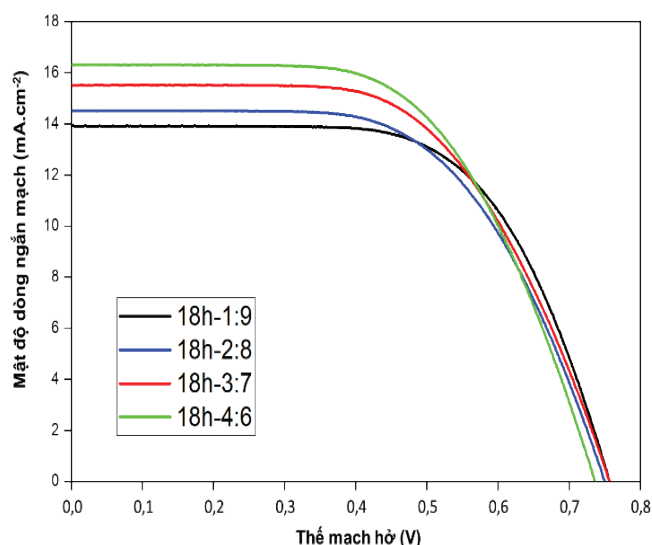
Bảng 2. Kích thước hạt trung bình mẫu TiO_2 thô và sau thủy nhiệt được xác định bằng phần mềm ImageJ.

Mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)
TiO_2 thô	123±32
TiO_2 -140-18	123±32
TiO_2 -160-18	117±31
TiO_2 -180-18	121±34
TiO_2 -140-24	123±37
TiO_2 -140-30	126±40

Các kết quả phân tích XRD và SEM của các mẫu TiO_2 chứng tỏ quá trình thủy nhiệt không làm thay đổi thành phần pha, mức độ tinh thể hóa, hình thái và kích thước hạt TiO_2 so với mẫu tiền chất mà chỉ ảnh hưởng đến kích thước tinh thể. Nhiệt độ thủy nhiệt quá cao (hơn 140°C) và quá trình kéo dài thời gian thủy nhiệt (hơn 18 giờ) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng, tính an toàn mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với TiO_2 -140-18. Để đánh giá khả năng sử dụng TiO_2 thủy nhiệt làm lớp vật liệu tán xạ, vật liệu TiO_2 thủy nhiệt được sử dụng làm keo D trong DSC với công thức keo được chúng tôi khảo sát, đánh giá trong phần tiếp theo.

3.2. Phân tích đường cong dòng - thế (J-V) pin DSC chế tạo từ keo TiO_2 thủy nhiệt

Như chúng tôi đã đề cập ở phần trên, quá trình thủy nhiệt tại 140°C thu được TiO_2 có thành phần pha, kích thước tinh thể, hình thái và kích thước hạt phù hợp hơn để ứng dụng cho lớp keo tán xạ trong DSC. Trong phần chế tạo keo chúng tôi chỉ tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng tỷ lệ dung môi ethyl acetate với terpineol trên nhóm mẫu TiO_2 -140°C. Các mẫu được ký hiệu ah-x:y (với a: thời gian thủy nhiệt, x:y lần lượt là tỷ lệ ethyl acetate với terpineol) so sánh với pin sử dụng TiO_2 thô ký hiệu thô - 3:7 (hình 4).



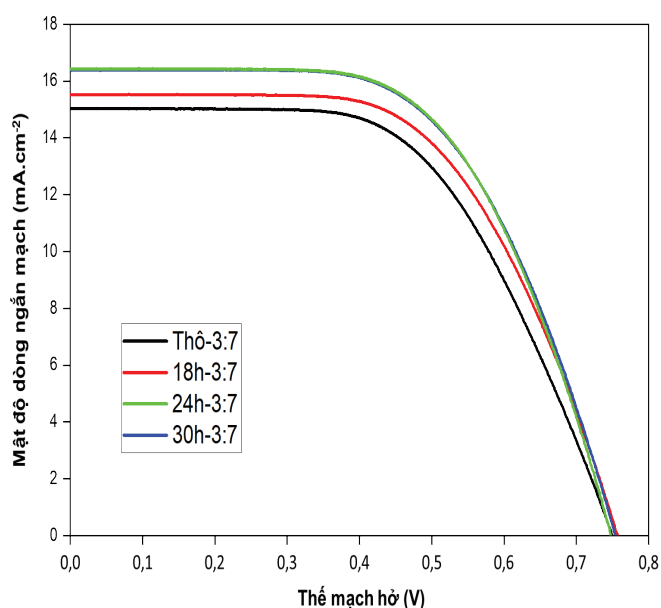
Hình 4. Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực TiO_2 thủy nhiệt ở 140°C trong 18 giờ với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt là 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6.

Kết quả trích xuất từ đường J-V (bảng 3) cho các giá trị thông số của các pin sử dụng keo TiO_2 thủy nhiệt 18 giờ tại 140°C với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate:terpineol lần lượt là: 1:9, 2:8, 3:7 và 4:6, tương ứng với các mẫu ký hiệu từ 18 giờ - 1:9 đến 18 giờ - 4:6. Quan sát kết quả thu được cho thấy, các pin có giá trị thế mạch hở (V_{oc}) chênh lệch không đáng kể. Tuy nhiên, giá trị mật độ dòng ngắn mạch (J_{sc}) của 2 loạt pin 3:7 và 4:6 cao hơn 12% so với các tỷ lệ còn lại, hiệu suất chuyển đổi năng lượng của các linh kiện này lần lượt là 6,72 và 6,91%, cao hơn khoảng 3% so với các linh kiện sử dụng keo với các tỷ lệ dung môi khác. Như vậy, keo TiO_2 với tỷ lệ ethyl acetate và terpineol là 3:7 và 4:6 có khả năng ứng dụng làm điện cực cho pin DSC với hiệu suất cao. Với kết quả khảo sát tỷ lệ dung môi, chúng tôi chọn tỷ lệ 3:7 để đánh giá khả năng ứng dụng TiO_2 thủy nhiệt tại 140°C trong thời gian lần lượt 18, 24 và 36 giờ. Các pin với TiO_2 thủy nhiệt đều có giá trị V_{oc} , J_{sc} và PCE cao hơn so với pin sử dụng TiO_2 thô khoảng 7%. Điều này cho thấy, quá trình thủy nhiệt mặc dù không thay đổi đáng kể các yếu tố về

thành phần pha, kích thước, hình thái hạt..., nhưng chính khả năng giảm kết tụ các hạt góp phần tăng khả năng phân tán TiO_2 trong hệ keo từ đó tăng hiệu quả lớp keo tán xạ, góp phần tăng hiệu suất pin cao hơn so với TiO_2 thô. So sánh các pin sử dụng TiO_2 với thời gian thủy nhiệt khác nhau cho thấy hiệu suất pin thay đổi không đáng kể. Do đó, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không ảnh hưởng đến TiO_2 (thông qua kết quả XRD, SEM) và khả năng ứng dụng trong DSC (kết quả phân tích pin). Các kết quả trên cho thấy, các linh kiện pin mặt trời sử dụng hệ keo với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 hoặc 4:6 đều cho hiệu suất cao và ổn định (hình 5).

Bảng 3. Các thông số J_{sc} , V_{oc} , FF (hệ số lấp đầy) và PCE (hiệu suất) của các pin chế tạo từ TiO_2 thô và TiO_2 biến tính bằng phương pháp thủy nhiệt ở 140°C trong các khoảng thời gian 18, 24, 30 giờ với tỷ lệ dung môi ethyl acetate:terpinol khác nhau.

	Jsc	Voc	FF	PCE
Raw3:7	15,3±0,2	740±8	56±1	6,27±0,07
18 giờ - 1:9	14,0±0,0	755±1	62±0	6,56±0,02
18 giờ - 2:8	14,7±0,0	741±6	57±2	6,15±0,26
18 giờ - 3:7	15,7±0,0	749±7	57±0	6,72±0,08
18 giờ - 4:6	16,0±0,4	739±6	59±1	6,91±0,08
24 giờ - 3:7	16,5±0,0	748±2	55±4	6,77±0,44
30 giờ - 3:7	15,8±0,7	746±6	59±1	6,91±0,27



Hình 5. Đường cong đặc trưng J-V của các pin chế tạo từ điện cực TiO_2 thủy nhiệt với tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol là 3:7 so với pin chuẩn (sử dụng TiO_2 thô).

4. Kết luận

TiO_2 thô sau khi được thủy nhiệt với DES gồm choline chloride/urea theo tỷ lệ 1:2 tại các nhiệt độ và thời gian khác nhau thu được sản phẩm TiO_2 có cấu trúc và hình thái không thay đổi đáng kể so với tiền chất. Thông qua kết quả phân tích XRD và SEM cho thấy, nhiệt độ thủy nhiệt càng cao (hơn 140°C) không chỉ bất lợi về mặt năng lượng mà còn làm tăng kích thước tinh thể so với mẫu TiO_2 -140-18. Kết quả khảo sát quá trình thủy nhiệt theo thời gian tại nhiệt độ 140°C cũng cho thấy, việc kéo dài thời gian thủy nhiệt không tác động cấu trúc, thành phần pha tinh thể hay hình thái, kích thước hạt và thời gian thủy nhiệt 18 giờ được xem là có lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên, kết quả ảnh SEM cho thấy, các hạt TiO_2 sau khi thủy nhiệt đã giảm khả năng kết tụ, kích thước hạt khoảng 100 nm phù hợp ứng dụng làm keo tán xạ cho DSC. Khả năng ứng dụng nhóm mẫu TiO_2 - 140°C vào quy trình chế tạo được khảo sát đã cho những tín hiệu khả quan khi ứng dụng vào DSC. Với các tỷ lệ dung môi ethyl acetate và terpineol lần lượt thay đổi từ 1:9 đến 4:6 thể hiện rõ pin có tỷ lệ 3:7 và 4:6 có hiệu suất đạt giá trị ($>6,7\%$) cao hơn so với các pin còn lại. Các kết quả trên cho thấy, việc sử dụng dung môi xanh DES trong quá trình thủy nhiệt TiO_2 làm giảm sự kết tụ so với mẫu ban đầu và được ứng dụng cho pin DSC có hiệu suất cao, ổn định. Điều này chứng tỏ quy trình tổng hợp keo TiO_2 đáp ứng tốt yêu cầu chế tạo pin mặt trời DSC trong điều kiện phòng thí nghiệm hiện có, từ đó mở ra một hướng ứng dụng nhằm mục đích thương mại hóa trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, mã số đề tài T2021-09. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. O'regan, M. Grätzel (1991), "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature*, **353**(6346), pp.737-740.
- [2] M. Yeoh, K. Chan (2017), "Recent advances in photo-anode for dye-sensitized solar cells: A review", *Int. J. Energy Res.*, **41**(15), pp.2446-2467, DOI: 10.1002/er.3764.
- [3] K.E. Jasim (2011), "Dye-sensitized solar cells-working principles, challenges and opportunities", *Sol. Cells-Dye-Sensitized Devices*, **8**, pp.172-210, DOI: 10.5772/19749.
- [4] A.N.B. Zulkifli, T. Kento, M. Daiki, et al. (2015), "The basic research on the dye-sensitized solar cells (DSSC)", *J. Clean Energy Technol.*, **3**(5), pp.382-387, DOI: 10.7763/JOCET.2015.V3.228.
- [5] Z. Yu (2012), *Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells*, Thesis of KTH Royal Institute of Technology, 60pp.

- [6] A. Colombo, C. Dragonetti, F. Fagnani, et al. (2019), "Improving the efficiency of copper-dye-sensitized solar cells by manipulating the electrolyte solution", *Dalt. Trans.*, **48(26)**, pp.9818-9823, DOI: 10.1039/C9DT01448A.
- [7] N.E.H. Diyanahesa, A. Supriyanto, A.H. Ramelan (2020), "Improvement of efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSC) transparent by optimizing of anthocyanin dyes hybrid dyenamo yellow (DN-F01)", *AIP Conference Proceedings*, **2217(1)**, DOI: 10.1063/5.0000868.
- [8] M.Z. Yahaya, M.A. Azam, M.A.M. Teridi, et al. (2017), "Recent characterisation of sol-gel synthesised TiO₂ nanoparticles", *Recent Appl. Sol-Gel Synth.*, **6**, pp.109-129, DOI: 10.5772/7822.
- [9] R. Vijayalakshmi, V. Rajendran (2012), "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods", *Arch. Appl. Sci.*, **4(2)**, pp.1183-1190.
- [10] M.A. Khan, M.S. Akhtar, O.B. Yang (2010), "Synthesis, characterization and application of sol-gel derived mesoporous TiO₂ nanoparticles for dye-sensitized solar cells", *Sol. Energy*, **48(12)**, pp.2195-2201, DOI: 10.1016/j.solener.2010.08.008.
- [11] L.S. Chougala, M.S. Yatnatti, R.K. Linganagoudar, et al. (2017), "A simple approach on synthesis of TiO₂ nanoparticles and its application in dye-sensitized solar cells", *J. Nano- and Electron. Phys.*, **9(4)**, DOI: 10.21272/jnep.9(4).04005.
- [12] A.M. Nor, M.F. Achoi, M.H. Mamat, et al. (2012), "Synthesis of TiO₂ nanowires via hydrothermal method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51(6S)**, DOI: 10.1143/JJAP.51.06FG08.
- [13] S. Qiu, S.J. Kalita (2006), "Synthesis, processing and characterization of nanocrystalline titanium dioxide", *Mater. Sci. Eng. A*, **435-436**, pp.327-332, DOI: 10.1016/j.msea.2006.07.062.
- [14] Q. Wang, B. Dong, Y. Zhao, et al. (2018), "Controllable green synthesis of crassula peforata-like TiO₂ with high photocatalytic activity based on deep eutectic solvent (DES)", *Chemical Engineering Journal*, **384**, pp.811-819, DOI: 10.1016/j.cej.2018.05.020.
- [15] J.K. Oh, J.K. Lee, S.J. Kim, et al. (2009), "Synthesis of phase-and shape-controlled TiO₂ nanoparticles via hydrothermal process", *J. Ind. Eng. Chem.*, **15(2)**, pp.270-274, DOI: 10.1016/j.jiec.2008.10.001.
- [16] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder (2014), "Deep eutectic solvents (DESs) and their applications", *Chem. Rev.*, **114(21)**, pp.11060-11082, DOI: 10.1021/cr300162p.
- [17] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, et al. (2001), "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains Electronic supplementary information (ESI) available: Plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2:1)", *Chem. Commun.*, **19**, pp.2010-2011, DOI: 10.1039/B106357J.
- [18] D. Carriazo, M.C. Serrano, M.C. Gutiérrez, et al. (2012), "Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials", *Chem. Soc. Rev.*, **41(14)**, pp.4996-5014, DOI: 10.1039/C2CS15353J.
- [19] B.Y. Zhao, P. Xu, F.X. Yang, et al. (2015), "Biocompatible deep eutectic solvents based on choline chloride: Characterization and application to the extraction of rutin from *Sophora Japonica*", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3(11)**, pp.2746-2755, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00619.
- [20] C. Ruß, B. König (2012), "Low melting mixtures in organic synthesis - An alternative to ionic liquids?", *Green Chem.*, **14(11)**, pp.2969-2982, DOI: 10.1039/C2GC36005E.
- [21] P.T. Nguyen, T.D.T. Nguyen, V.S. Nguyen, et al. (2019), "Application of deep eutectic solvent from phenol and choline chloride in electrolyte to improve stability performance in dye-sensitized solar cells", *Journal of Molecular Liquids*, **277**, pp.157-162, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.114.
- [22] T.D.T. Nguyen, P.T. Nguyen, P.H. Tran (2018), "Dye-sensitized solar cells using deep eutectic solvents mixed with ethanol as an effective electrolyte medium", *Sci. Technol. Dev. J.*, **21(1)**, pp.15-23, DOI: 10.32508/stdj.v21i1.424.
- [23] D. Nguyen, T.V. Huynh, V.S. Nguyen, et al. (2021), "Choline chloride-based deep eutectic solvents as effective electrolytes for dye-sensitized solar cells", *RSC Advances*, **11(35)**, pp.21560-21566, DOI: 10.1039/D1RA03273A.
- [24] A.J. Haider, S.Y. Taha, Z.N. Jameel (2014), "Synthesis of TiO₂ nanoparticles by using sol-gel method and its applications as antibacterial agents", *Eng. & Tech. Journal*, **32(3)**, pp.418-426.

Dự báo biến đổi địa cơ học trong khối đá có đứt gãy xung quanh công trình ngầm chịu động đất

Nguyễn Quang Phích^{1*}, Nguyễn Ngọc Huệ², Nguyễn Quang Minh³, Nguyễn Văn Mạnh³, Trần Tuấn Minh³

¹Trường Đại học Văn Lang, 69/68 Đặng Thuỳ Trâm, phường 13, quận Bình Thạnh, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trường Đại học Thủ Dầu Một, 6 Trần Văn Ôn, phường Phú Hòa, TP Thủ Dầu Một, tỉnh Bình Dương, Việt Nam

³Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/6/2022; ngày chuyển phản biện 7/6/2022; ngày nhận phản biện 27/6/2022; ngày chấp nhận đăng 30/6/2022

Tóm tắt:

Đứt gãy là cấu trúc địa chất thường dẫn đến các tai biến địa chất trong xây dựng công trình ngầm ngay trong điều kiện bình thường và đặc biệt khi xuất hiện động đất nên cần phải nghiên cứu cẩn trọng. Bài báo giới thiệu một số kết quả mô phỏng số về quá trình lan truyền sóng địa chấn, biến đổi trạng thái ứng suất - dịch chuyển trong khối đá có đứt gãy nhỏ với góc cắm 45° , xung quanh hầm tiết diện tròn, sử dụng phương pháp phần tử rời rạc (Universal distinct element code - UDEC). 3 trường hợp được mô phỏng gồm: a) Hầm nằm trong phần đá vách, đứt gãy nằm cách tâm hầm 10 m trên trục thẳng đứng; b) Đứt gãy chạy qua tâm hầm và c) Hầm nằm trong phần đá trụ, đứt gãy cách tâm hầm 10 m trên trục thẳng đứng. Các kết quả nhận được cho thấy ảnh hưởng rất rõ nét của thể nằm và vị trí của đứt gãy đến biến đổi địa cơ học trong khối đá, góp phần thiết kế hợp lý đường hầm chịu động đất.

Từ khóa: động đất, đường hầm tiết diện tròn, khối đá có đứt gãy, lan truyền sóng, trạng thái ứng suất - dịch chuyển.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Đặt vấn đề

Nhiều sự kiện động đất đã xảy ra trên thế giới và phá hủy nghiêm trọng các công trình ngầm, do vậy chú ý tác động của động đất khi thiết kế, xây dựng công trình ngầm trong vùng từng có hoạt động động đất là cần thiết. Đã có nhiều công trình nghiên cứu về tác động của động đất đến công trình ngầm, như nghiên cứu lý thuyết trong các công trình [1-3], quan trắc và thí nghiệm [4-8], từ đó có nhiều giải pháp thiết kế khác nhau đã được đề xuất và giới thiệu [9-14]. Tuy nhiên, do xuất phát từ các quan điểm, giả thiết khác nhau (các điều kiện biên giả tĩnh, động), nên các đề xuất thiết kế cũng đa dạng và có những khác biệt đáng kể, đã được so sánh trong nhiều tài liệu chuyên môn. Ngoài ra, khối đất đá vốn dĩ là môi trường phức tạp về thành phần vật chất và đặc điểm cấu trúc..., nên cần thiết phải xúc tiến nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố khác nhau, liên quan đến sự lan truyền của sóng địa chấn cũng như các quá trình biến đổi cơ học trong khối đá khi chịu tác động địa chấn. Cho đến nay cũng đã có nhiều công trình nghiên cứu vấn đề này và cho các kết quả định tính, định lượng thú vị, giúp người thiết kế có thể phân tích, áp dụng để đảm bảo kết quả thiết kế hợp lý hơn, tùy thuộc vào điều kiện cụ thể [15-17].

Một trong những yếu tố cấu tạo địa chất có ảnh hưởng đáng kể đến biểu hiện địa chấn của công trình ngầm là sự có mặt của các đứt gãy (đới phá hủy), xuất hiện ở các mức độ khác nhau trong khối đá do các hoạt động địa kiến tạo để lại. Kế tiếp các kết quả đã khảo sát, được giới thiệu trước đó [16, 17], bài báo này giới thiệu một số kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của vị trí tương đối giữa đứt gãy nhỏ và đường hầm đến các biểu hiện địa chấn, bằng mô phỏng số theo phương pháp phần tử rời rạc (UDEC - Universal distinct element code).

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Miền khảo sát có chiều dài 160 m và chiều cao 100 m; đường hầm được đào nằm chính giữa miền khảo sát, tâm hầm có tọa độ ($x=50, y=50$), đường kính bằng 8 m. Khối đá, ngoại trừ đứt gãy, được giả thiết là đàn hồi, đồng nhất với mật độ bằng $2,5 \text{ g/cm}^3$, mô đun trượt bằng 4,0 GPa, mô đun nén thể tích bằng 6,6 GPa. Sóng địa chấn lan truyền theo hướng từ phía dưới lên. Hình 1 là sơ đồ bài toán cùng lưới sai phân, thể nằm của các đứt gãy cho 3 trường hợp được khảo sát và các điều kiện biên tương ứng.

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

Prediction of geomechanical changes in faulted rock mass around underground structures subjected to earthquakes

Quang Phich Nguyen^{1*}, Ngoc Hue Nguyen²,
Quang Minh Nguyen³, Van Manh Nguyen³, Tuan Minh Tran³

¹Van Lang University, 69/68 Dang Thuy Tram Street,
Ward 13, Binh Thanh District, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Thu Dau Mot University, 6 Tran Van On Street,
Phu Hoa Ward, Thu Dau Mot City, Binh Duong Province, Vietnam

³Hanoi University of Mining and Geology, 18 Vien Street,
Duc Thang Ward, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

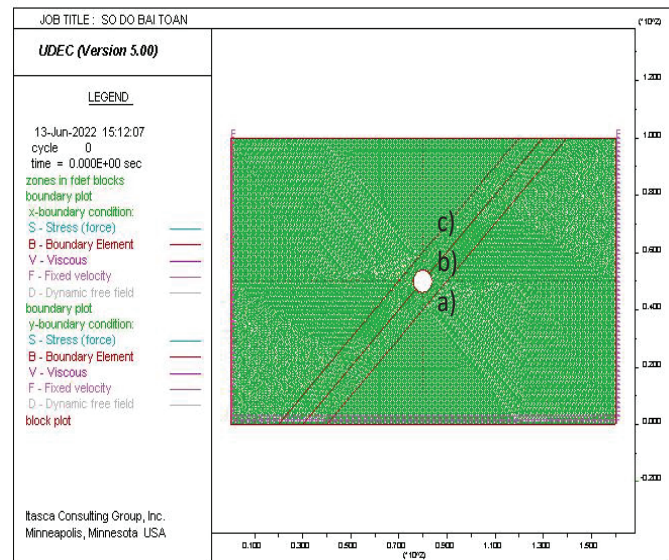
Received 3 June 2022; revised 27 June 2022; accepted 30 June 2022

Abstract:

Faults are a type of geological structure that often leads to geological disasters in underground structures under normal conditions and especially when earthquakes occur, thereby requiring careful study. This article introduces some numerical simulation results on the seismic wave propagation process, on changes in stress and displacement states in the rock mass with a small fault of a dip angle of 45° , around a circular cross-section tunnel, using the discrete element method (Universal distinct element Code - UDEC). Three cases are simulated: a) The tunnel is located in the hanging wall rock, the fault is located 10m from the centre of the tunnel on the vertical axis; b) The fault runs through the centre of the tunnel and c) The tunnel is located in the footing wall rock, the fault is located 10m from the centre of the tunnel on the vertical axis. The results obtained show a very clear influence of the position and location of the fault on the geomechanical changes in the rock mass around the tunnel, contributing to the reasonable design of tunnels subjected to earthquakes.

Keywords: circular tunnel, earthquake, faulted rock mass, stress-displacement state, wave propagation.

Classification number: 1.5



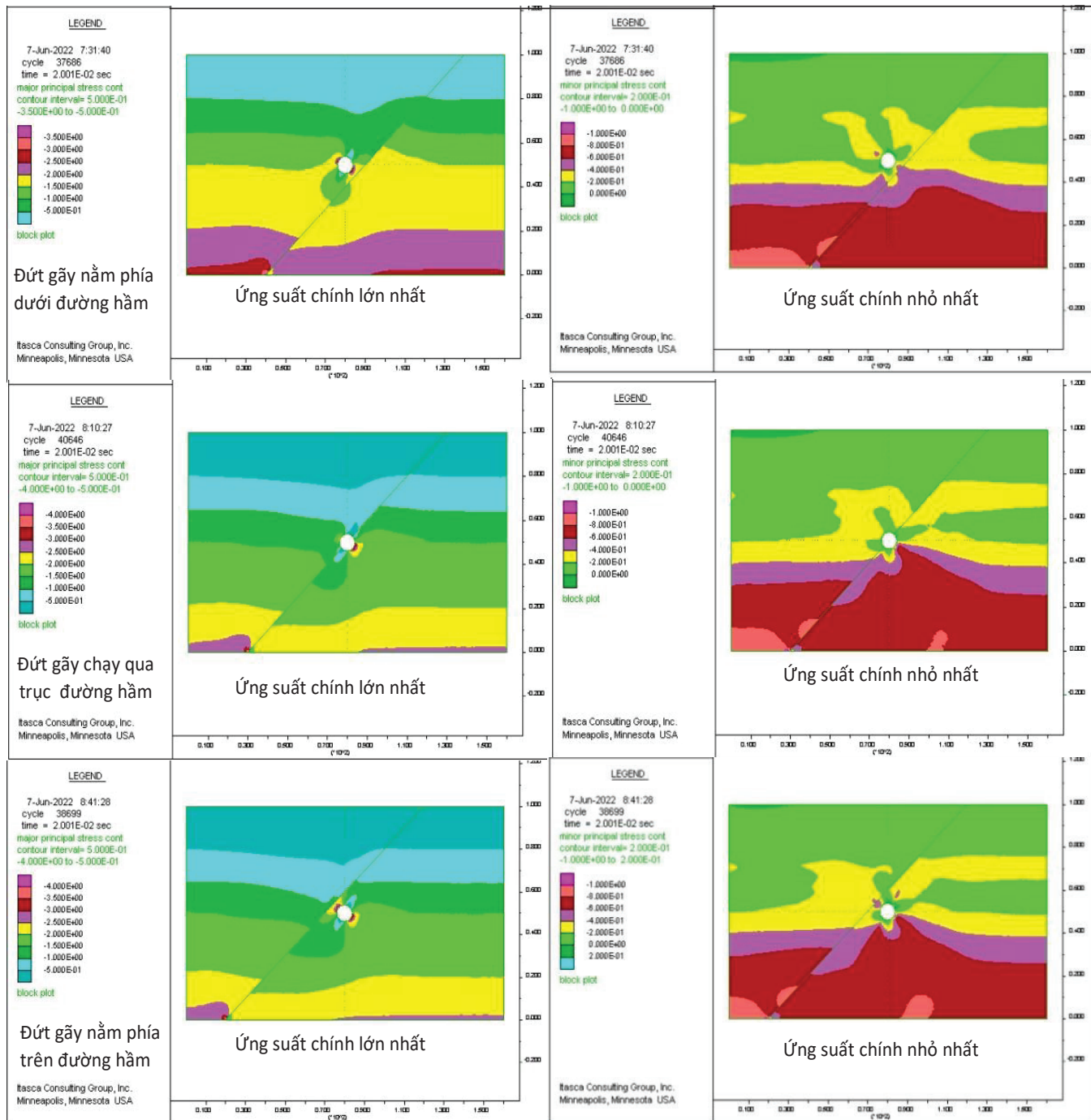
Hình 1. Sơ đồ tổng quát của bài toán và các điều kiện biên tương ứng.

Đứt gãy được coi là nhỏ (không chú ý biên độ hay chiều rộng của đới phá hủy hay đới đứt gãy), có góc cắm 45° và cắt qua mặt cắt ngang của đường hầm, có hệ số độ cứng pháp tuyến bằng 20 MPa/m, độ cứng tiếp tuyến bằng 1,5 MPa/m và góc ma sát bằng 30° . 3 trường hợp được khảo sát với đứt gãy nằm ở các tọa độ khác nhau, cụ thể: a) Đứt gãy nằm phía dưới đường hầm, cách tâm đường hầm 10 m; b) Đứt gãy chạy qua tâm hầm; c) Đứt gãy nằm phía trên đường hầm, cách tâm hầm 10 m.

3. Kết quả và bàn luận

Một số kết quả mô phỏng được thể hiện ở các hình 2 đến 5. Hình 2 minh họa quy luật phân bố các thành phần ứng suất chính lớn nhất (bên phải) và các ứng suất chính nhỏ nhất (bên trái) trên toàn miền khảo sát, sau khoảng 2 giây động đất.

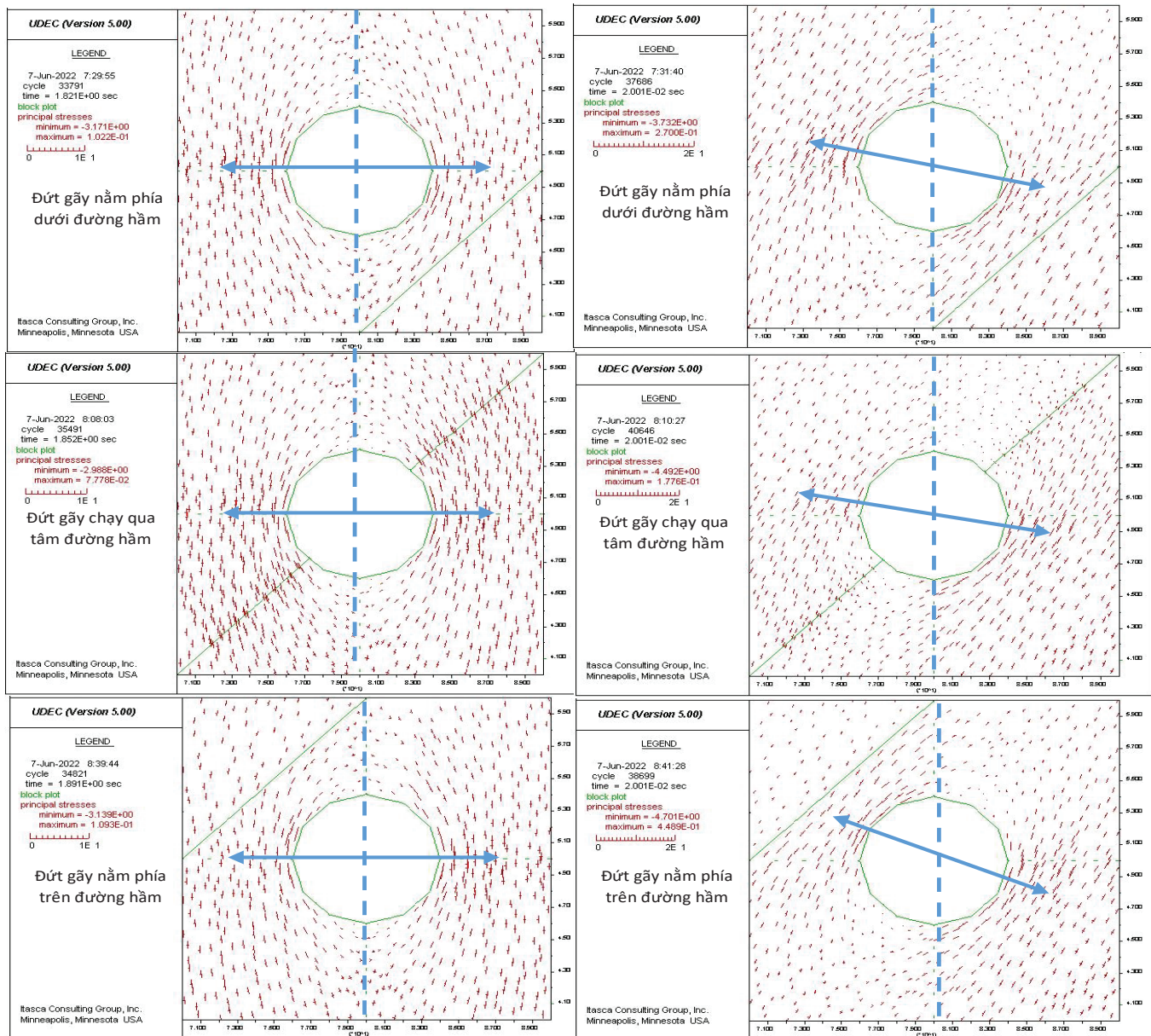
Hình 3 minh họa sự phân bố của các véc tơ ứng suất chính lớn nhất và nhỏ nhất tại mỗi điểm ở vùng gần biên đường hầm, với phương, chiều tác dụng và cường độ của các thành phần ứng suất được thể hiện bởi 2 đoạn thẳng trực giao với nhau. Mũi tên trên các đoạn thẳng chỉ hướng tác dụng (kéo hay nén), thể nằm của các đoạn thẳng (độ nghiêng của các đoạn thẳng) cho biết phương tác dụng và chiều dài các đoạn thẳng tương ứng với cường độ của các thành phần ứng suất. Khi cần khảo sát định lượng có thể cho xuất các giá trị ở tệp dữ liệu số.



Hình 2. Phân bố ứng suất chính lớn nhất (trái) và nhỏ nhất (phải) khi chịu động đất sau khoảng 2 giây.

Mức độ đậm nhạt trên hình 3 phản ánh mức độ tập trung ứng suất tại thời điểm này. Các mũi tên màu xanh được sử dụng trên hình 3 nhằm cho thấy rõ hơn sự biến động về hướng tác dụng của các thành phần ứng suất chính, tương đối so với thể nằm của các đứt gãy. Từ đó có thể rút ra nhận định sau:

Có sự biến động rất rõ ràng khi khối đá có đứt gãy và chịu tải trọng động (hình 2), nếu so sánh với quy luật phân bố ứng suất ở trường hợp quen biết không có đứt gãy. Có sự khác nhau rõ ràng về quy luật phân bố ứng suất tại các vùng phía trên và dưới đứt gãy, cũng như giữa các trường hợp đứt gãy nằm ở các vị trí khác nhau.



Hình 3. Phân bố các thành phần ứng suất chính gần biên đường hầm trạng thái tĩnh (phải) và khi chịu động đất sau khoảng 2 giây (trái)

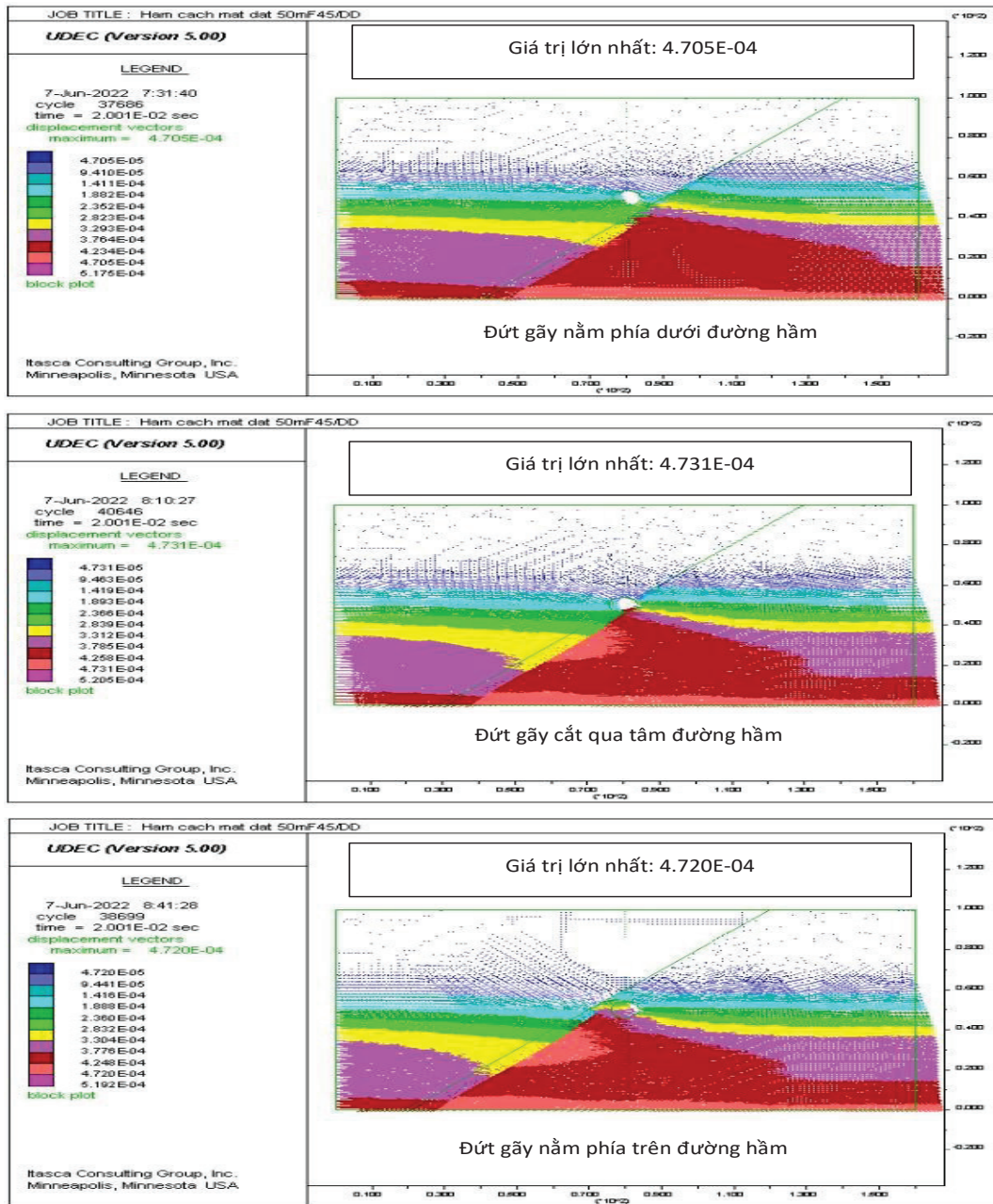
Nếu như ở trạng thái tĩnh, phân bố các ứng suất chính (lớn nhất và nhỏ nhất) ít nhiều còn có hướng song song và vuông góc với trục của đường hầm, thì khi có động đất, các thành phần ứng suất chính có hướng tác dụng ít nhiều gần song song và vuông góc với hướng cắm của đứt gãy (hình 3). Ảnh hưởng rõ nét nhất nhận thấy khi đứt gãy chạy qua tâm hầm.

Hình 4 cho thấy các kết quả về trạng thái dịch chuyển toàn phần trên toàn miền khảo sát, bởi quy luật phân bố của các véc tơ chuyển vị khi có động đất sau khoảng 2 giây.

Hình 5 thể hiện kết quả mô phỏng dịch chuyển ở vùng gần biên đường hầm: bên trái cho trường hợp ở trạng thái tĩnh và bên phải cho trường hợp động tại thời điểm động đất sau khoảng 2 giây, tương ứng với 3 vị trí của đứt gãy.

Từ các những kết quả nhận được có thể rút ra các nhận xét sau:

Với sự có mặt của đứt gãy, dịch chuyển xảy ra trong khối đá bị chi phối rất rõ rệt do hiệu ứng phản xạ của các mặt đứt gãy đối với sóng địa chấn và phụ thuộc vào vị trí của đứt gãy (hình 4).

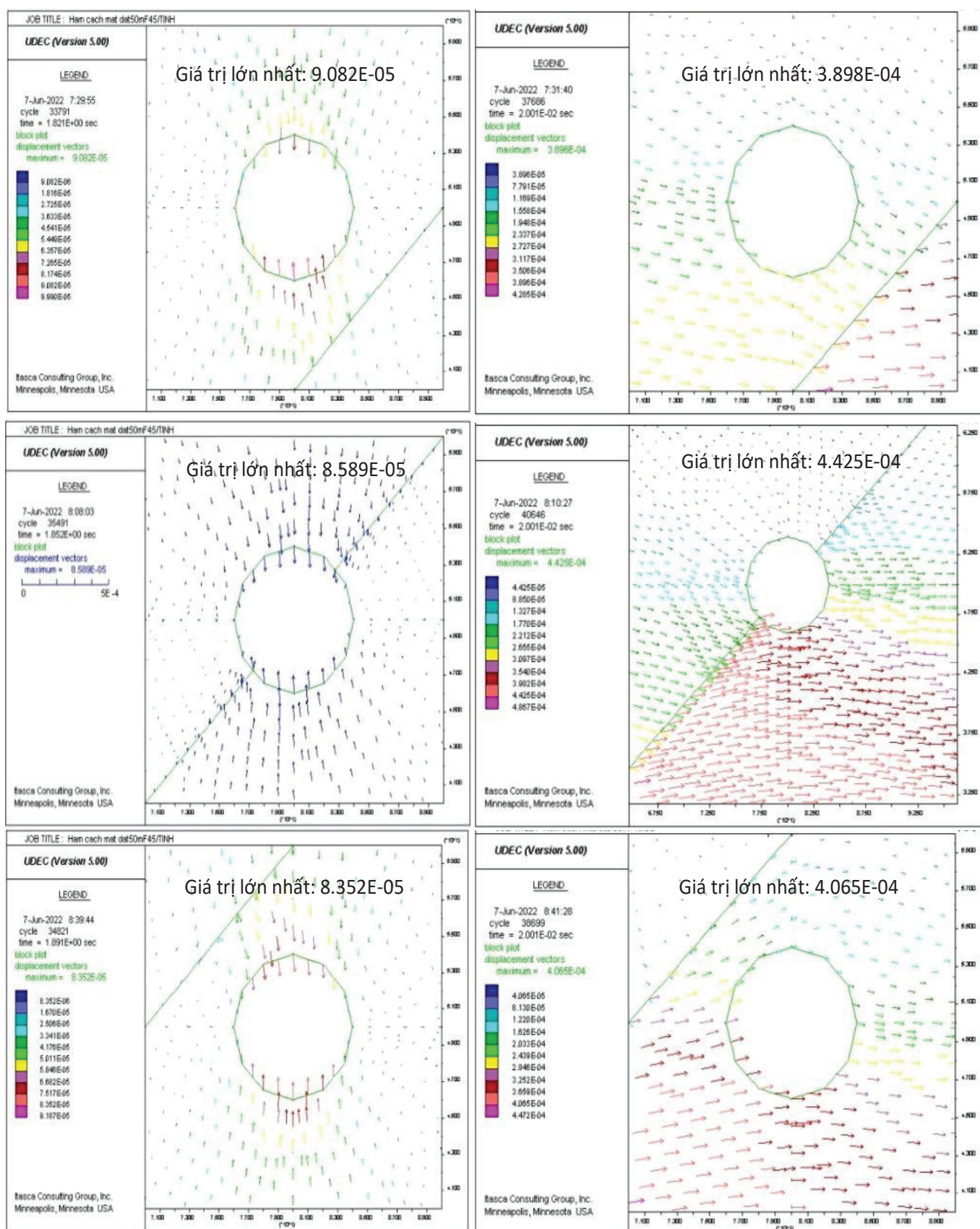


Hình 4. Quy luật phân bố các véc tơ chuyển vị toàn phần khi chịu động đất sau ~2 giây.

Nếu như dưới tác dụng thuần túy của lực trọng trường (tác động tĩnh) trường chuyển vị ở vùng gần biên đường hầm có biến đổi không nhiều lắm so với trường hợp không có đứt gãy (hình 5, bên trái), thì ở trạng thái chịu động đất hướng dịch chuyển trường chuyển vị bị chi phối rõ rệt bởi vị trí tương đối của đứt gãy. Cụ thể, hướng và cường độ của các véc tơ chuyển bị xáo trộn khá phức tạp. Trong trường hợp được khảo sát cho thấy: a) Ở trạng thái tĩnh, giá trị cực đại của véc tơ chuyển vị trên vùng gần biên hầm là lớn nhất khi đứt gãy nằm phía dưới và nhỏ nhất khi đứt gãy nằm phía

trên hầm (trong đá vách hay nóc hầm) do bị chi phối bởi khả năng trượt dọc theo đứt gãy; b) Khi chịu động đất giá trị lớn nhất của véc tơ dịch chuyển khi đứt gãy nằm phía nền hầm nhỏ hơn so với trường hợp đứt gãy cắt qua tâm đường hầm và có giá trị lớn nhất khi đứt gãy nằm phía nóc hầm. Điều này phản ánh rất rõ nét hiệu ứng phản xạ, do sự có mặt của các đứt gãy.

Sự có mặt của các đứt gãy trên mặt cắt ngang, ở các vị trí khác nhau cho thấy biến dạng của hầm hình tròn không



Hình 5. Phân bố các véc tơ chuyển vị gần biên hầm ở trạng thái tĩnh (trái) và động sau khoảng 2 giây (phải).

hoàn toàn còn là hình bầu dục (ovan) cân xứng rõ rệt, dễ nhận thấy qua các véc tơ chuyển vị xuất phát từ biên đường hầm với hướng và cường độ phức tạp, do ảnh hưởng của hiệu ứng phản xạ của mặt đứt gãy. Biến dạng hình bầu dục (khi hầm có tiết diện tròn) hoặc hình bình hành (khi hầm có tiết diện hình vuông hoặc chữ nhật) của chu tuyến hoặc kết cấu chống đường hầm chỉ hình thành khi sóng cắt truyền vuông góc hoặc gần vuông góc với trục đường hầm [2, 3, 5, 13].

4. Kết luận

Trên cơ sở các kết quả đã tổng hợp có thể rút ra các kết luận chung sau: sự có mặt của đứt gãy gây ra xáo động về phân bố ứng suất, dịch chuyển trong khối đá ngay ở trạng thái nguyên sinh, ở trạng thái tĩnh và đặc biệt ở trạng thái khối đá chịu tải trọng động; sự có mặt của đứt gãy gây hiệu ứng phản xạ sóng ứng suất, chi phối sự biến đổi và phân bố các thành phần ứng suất và dịch chuyển; quá trình biến đổi các thành phần ứng suất và dịch chuyển rất đa dạng, phụ thuộc vị trí xuất hiện của đứt gãy cũng như đặc điểm lan truyền sóng.

Những biến động đa dạng và phức tạp này sẽ dẫn đến sự biến hình, phá hoại đa dạng khối đá xung quanh khoảng trống ngầm cũng như kết cấu chống. Do vậy, để có thể lựa chọn và thiết kế được kết cấu chống hợp lý cần thiết phải tiến hành mô phỏng số để dự báo các khả năng biến động có thể xảy ra cho từng trường hợp cụ thể, chứ không thể chỉ thiết kế theo các quy định, chỉ dẫn, hướng dẫn ít nhiều được xây dựng từ các bài toán với các điều kiện giả tĩnh.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] K. Höeg (1968), "Stresses against underground structural cylinders", *Journal of The Soil Mechanics and Foundations Division ASCE* 94, pp.833-859.

[2] N.N. Fotieva (1980), *Calculation of Support for Underground Structures in Seismic Areas*, Moscow, NEDRA, 222pp (in Russian).

[3] G.N. Owen, R.E. Scholl (1981), *Earthquake Engineering of Large Underground Structures*, Report no. FHWA/RD-80/195, Federal Highway Administration and National Science Foundation.

[4] S. Nishiyamas, I. Kawama, K. Muroya, et al. (2000), *Experimental Study of Seismic Behavior of Box Type Tunnel Constructed by Open Cutting Method*, 12WCEE, 8pp.

[5] G. Lanzanoa, E. Bilotta, G. Russo, et al. (2014), "Experimental and numerical study on circular tunnels under seismic loading", *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, **19**(5), pp.539-563, DOI: 10.1080/19648189.2014.893211.

[6] G. Tsiniidisa, F.D. Silva, I. Anastasopoulos, et al. (2020). "Seismic behaviour of tunnels: From experiments to analysis", *Tunnelling and Underground Space Technology*, **99**, p.1-20, DOI: 10.1016/j.tust.2020.103334.

[7] L.V. Tuan, Z.Y. Lai (2016), "Vibration table experiment to study the behavior of underground structures under the effects of earthquakes", *Journal of Construction Science and Technology*, **1**, pp.15-24 (in Vietnamese).

[8] T.T.T. Hang, N.X. Tung, N.X. Huy, et al. (2019), *Research on The Influence of Earthquakes on The Dynamic Behavior of Underground Structures in Vietnamese Conditions*, Report on Research Results of Project code 16694/2019 (in Vietnamese).

[9] C.M. John, T.F. Zahrah (1987), "Aseismic design of underground structures", *Tunnelling and Underground Space Technology*, **2**(2), pp.165-197.

[10] J. Wang (1993), *Seismic Design of Tunnels - A Simple State-of-The-Art Design Approach*, William Barclay Parsons Fellowship, Parsons Brinckerhoff, Monograph.

[11] SNIP II-7-81* (1995), *Building Codes and Regulations for Construction in Seismic Areas*, Ministry of Construction of Russia, 107pp (in Russian).

[12] Y.M.A. Hashash, J.J. Hook, B. Schmidt, et al. (2001), "ITA&AITES accredited material - Seismic design and analysis of underground structures", *Tunnelling and Underground Space Technology*, **16**, pp.247-293.

[13] J.N. Wang, G.A. Munfakh (2001), "Seismic design of tunnels", *Transactions on The Built Environment*, **57**, pp.1-10.

[14] N.Q. Phich (2014), *Current Status of Research and Design of Underground Works with Attention to Earthquakes*, <http://www.itavietnam.org>, accessed 18 May 2022.

[15] Z. Wang, Z. Zhang, B. Gao (2012), *The Seismic Behavior of The Tunnel Across Active Fault*, 15 WCEE, Lisboa, 7pp.

[16] N.Q. Phich (2018), "Building a model to analyze and evaluate geological and technical hazards caused by the impact of earthquakes when constructing tunnels", *Proceedings of The Transport Science and Technology Conference*, pp.719-724 (in Vietnamese).

[17] N.Q. Phich, T.N. Minh (2019), "Some results of analysis, prediction, and assessment of earthquake impacts on mechanical transformation processes and destruction of rock mass around underground works", *Proceedings of The 1st National Conference on Dynamics and Control*, University of Science and Technology, The Danang University (in Vietnamese).

Định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 thu hái ở Phú Thọ bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao

Phạm Thanh Loan*

Viện Nghiên cứu Ứng dụng và Phát triển, Trường Đại học Hùng Vương, phường Nông Trang, TP Việt Trì, tỉnh Phú Thọ, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2022; ngày chuyển phản biện 22/9/2022; ngày nhận phản biện 3/10/2022; ngày chấp nhận đăng 7/10/2022

Tóm tắt:

Hoạt chất catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 là thành phần hóa học quan trọng có tác dụng hạ đường huyết, lợi tiểu, nhuận tràng; dùng trong hỗ trợ điều trị bệnh đái tháo đường, thiếu máu não cục bộ, mất trí nhớ và được Dược điển Việt Nam V (2017) quy định làm chất đánh dấu để kiểm tra chất lượng dược liệu. Nghiên cứu này nhằm xây dựng quy trình định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) để phục vụ công tác đánh giá chất lượng dược liệu. Kết quả đã lựa chọn được điều kiện sắc ký phù hợp là sử dụng cột gemini C18 (250x4,6 mm, 5 μ m), detector 210 nm, pha động acetonitrile - acid phosphoric 0,1%, tốc độ dòng 0,6 ml/phút. Diện tích pic và nồng độ catalpol có tương quan tuyến tính chặt ($r=0,9999$), dạng hàm $Y = 21887X + 26213$. Quy trình có độ đúng, độ lặp lại tốt với $RSD < 2\%$. Kết quả định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 đạt 1,25%. Phương pháp HPLC được áp dụng là phù hợp để định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19.

Từ khóa: catalpol, Địa hoàng 19, định lượng, sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC).

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Mở đầu

Giống Địa hoàng 19 được công nhận là giống mới và lưu hành ở Việt Nam từ tháng 8/2020 [1]. Ở Việt Nam nguồn giống và dược liệu Địa hoàng đều được nhập từ Trung Quốc, nên các mẫu nghiên cứu để đánh giá, xây dựng chất lượng cho dược liệu này cơ bản là được phân tích trên mẫu nhập nội [2-4]. Hiện tại, chưa có công bố đánh giá chất lượng dược liệu gây trồng từ giống Địa hoàng 19 tại Việt Nam. Hoạt chất catalpol là thành phần hóa học quan trọng, được Dược điển Việt Nam V năm 2017 [4] quy định làm chất đánh dấu để kiểm tra chất lượng dược liệu Địa hoàng. Hoạt chất catalpol thuộc nhóm iridoid glycosid, có tác dụng hạ đường huyết, lợi tiểu, nhuận tràng [5, 6], hỗ trợ điều trị bệnh thiếu máu não cục bộ, mất trí nhớ [7, 8]. Catalpol kích thích làm tăng sử dụng glucose thông qua tăng tiết β -endophin từ tuyến thượng thận và khả năng tổng hợp glycogen ở chuột đái tháo đường, do đó làm tăng sử dụng glucose để giảm đường huyết [9, 10]. Catalpol có tác dụng ức chế các phản ứng viêm trong tế bào hình sao thông qua ức chế hoạt động của nf-kB - yếu tố quyết định lớn đối với cơ chế chống viêm dây thần kinh [11]. Do vậy, hoạt chất catalpol đang được quan tâm nghiên cứu, phát triển thành nguyên liệu thuốc. Kết quả nghiên cứu góp phần xây dựng phương pháp đánh giá chất lượng dược liệu gây trồng từ giống Địa hoàng 19 tại Việt Nam.

*Email: loandhvh@gmail.com

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mẫu nghiên cứu là củ trồng từ giống Địa hoàng 19 được thu hoạch tại xã Dân Quyền, huyện Tam Nông, tỉnh Phú Thọ vào tháng 3/2021, chế biến theo Dược điển Việt Nam V, chuyên luận Địa hoàng [4], mã số ĐH1901, mẫu được lưu tại Trung tâm Dược liệu, Viện Nghiên cứu Ứng dụng và Phát triển.

2.2. Hóa chất, nguyên liệu

Chất chuẩn catalpol đạt độ tinh khiết 98,2% (Chengdu Herbpurify, Trung Quốc), số lô RFS-Z0051180315, mẫu được lưu tại Trung tâm Dược liệu, Viện Nghiên cứu Ứng dụng và Phát triển. Các hóa chất khác gồm acetonitril (Merck), acid phosphoric (Merck), methanol (Merck), nước cất hai lần đạt tiêu chuẩn chạy máy HPLC.

2.3. Thiết bị, dụng cụ

Máy HPLC Shimadzu, cân điện tử (Thủy Sỹ).

2.4. Điều kiện sắc ký

Cột gemini C18 (250x4,6 mm, 5 μ m), detector ở bước sóng 210 nm, tốc độ dòng 0,6 ml/phút, thể tích tiêm 10 μ l, pha động acetonitril (ACN) - acid phosphoric 0,1% (5/95, v/v) [4].

Quantification of catalpol in root of *Rehmannia glutinosa* varieties 19 collected in Phu Tho province by high-performance liquid chromatography

Thanh Loan Pham*

Institute of Applied Research and Development,
Hung Vuong University, Nong Trang Ward, Viet Tri City, Phu Tho Province, Vietnam

Received 19 September 2022; revised 3 October 2022; accepted 7 October 2022

Abstract:

The active ingredient catalpol in the *Rehmannia glutinosa* variety 19 roots is an important chemical component. Catalpol has hypoglycemia, diuretic, and laxative effects; it is used to support the treatment of diabetes, ischemic cerebral, and dementia, and it is regulated by Vietnamese Pharmacopoeia V (2017) as a marker to check the quality of medicinal herbs. This study aimed to develop a procedure for quantifying catalpol in the root of *Rehmannia glutinosa* varieties 19 by high-performance liquid chromatography (HPLC) to evaluate the quality of medicinal herbs. The research results have selected suitable chromatographic conditions using the Gemini C18 column (250x4.6 mm, 5 μ m), detector at 210 nm, mobile phase acetonitrile - phosphoric acid 0.1%, and flow rate at 0.6 ml/min. The peak area and catalpol concentration have a strong linear correlation with $r=0.9999$, $Y = 21887X + 26213$. The procedure has good accuracy and repeatability with a relative standard deviation (RSD) <2%. Quantitative results of catalpol in the root of the *R. glutinosa* varieties 19 reached 1.25%. The HPLC method is suitable for quantifying catalpol in the root of *R. glutinosa* varieties 19.

Keywords: catalpol, high-performance liquid chromatography (HPLC), quantification, *Rehmannia glutinosa* varieties 19.

Classification number: 1.6

2.5. Dung dịch chuẩn

Hòa tan catalpol chuẩn trong methanol để được dung dịch có nồng độ 1000 μ g/ml.

2.6. Dung dịch thử

Tiến hành cân 0,8 g bột dược liệu, thêm 50 ml MeOH, cho trong bình, lắc đều rồi cân. Đưa mẫu vào chiết hồi lưu 1,5 giờ, để nguội và cân lại, rồi thêm MeOH vừa đủ đến lượng ban đầu, lắc đều, lọc qua màng 0,45 μ m [4].

2.7. Thẩm định quy trình định lượng

Thẩm định quy trình định lượng catalpol gồm các chỉ tiêu như độ thích hợp, độ đặc hiệu, độ lặp, tương quan tuyến tính, độ đúng, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) theo Thông tư số 32/2018/TT-BYT của Bộ trưởng Bộ Y tế năm 2018 [12] và Quyết định số 07/2013/QĐ-QLD của Cục Quản lý Dược, Bộ Y tế [13].

Độ thích hợp: Chuẩn bị dung dịch catalpol chuẩn (nồng độ 200 μ g/ml), tiến hành sắc ký 6 lần. Xác định các thông số thời gian lưu (T_{lu}), diện tích pic (S_{pic}), giá trị bình quân, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của S_{pic} . Nếu $RSD < 2\%$ thì hệ thống có tính thích hợp cao [12, 13].

Độ đặc hiệu: Tiến hành phân tích các mẫu trắng, dung dịch catalpol chuẩn, dung dịch thử, dung dịch thử thêm chuẩn catalpol. Mẫu trắng phải không được cho tín hiệu phân tích [12, 13].

Độ lặp: Tiến hành sắc ký 6 lần đối với dung dịch thử. Nếu $RSD \leq 2\%$ thì quy trình có độ lặp tốt [12, 13].

Tương quan tuyến tính: Từ dung dịch chuẩn 1000 μ g/ml tiến hành pha 5 mẫu có nồng độ 25, 50, 100, 200 và 400 μ g/ml rồi tiến hành phân tích HPLC. Khảo sát sự tương quan của S_{pic} với nồng độ catalpol theo hàm $Y = aX + b$ bằng phương pháp bình phương tối thiểu. Nếu hệ số tương quan $r \geq 0,999$ thì quy trình định lượng có độ tuyến tính tốt [12, 13].

Độ đúng: Nghiên cứu sử dụng dung dịch thử làm dung dịch không thêm chuẩn. Dung dịch thêm chuẩn được tạo ra bằng việc lấy dung dịch thử và thêm một lượng catalpol chuẩn ở các nồng độ 10, 50 và 100 μ g/ml vào mẫu thử. Mỗi mức thêm chuẩn lặp lại 6 lần. Hàm lượng catalpol được tính dựa vào hàm $Y = aX + b$. Độ đúng phải nằm trong khoảng 98-102%, khoảng xác định có $RSD \leq 2\%$ [12, 13].

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ): Dung dịch thử được pha loãng thành các mẫu LOD1, LOD2, LOD3, LOD4... Lần lượt tiêm 10 μ l từng mẫu vào hệ thống HPLC. Xác định tỷ lệ S/N (Signal to Noise ratio), S là chiều cao tín hiệu của chất catalpol, N là nhiễu đường nền. LOD được chấp nhận tại nồng độ có S/N=3. LOQ được chấp nhận tại nồng độ có S/N=10 [12-14].

3. Kết quả

3.1. Khảo sát quy trình định lượng

Quy trình định lượng catalpol được tiến hành khảo sát các điều kiện sắc ký trên hệ thống phân tích HPLC [4], kết quả đã lựa chọn điều kiện sắc ký phù hợp là sử dụng cột gemini C18 (250 $\times$ 4,6 mm, 5 μ m), detector 210 nm, pha động Acetonitril (ACN) - acid phosphoric 0,1% (5/95, v/v), tốc độ dòng 0,6 ml/phút, thể tích tiêm 10 μ l, thời gian phân tích 17,8 phút.

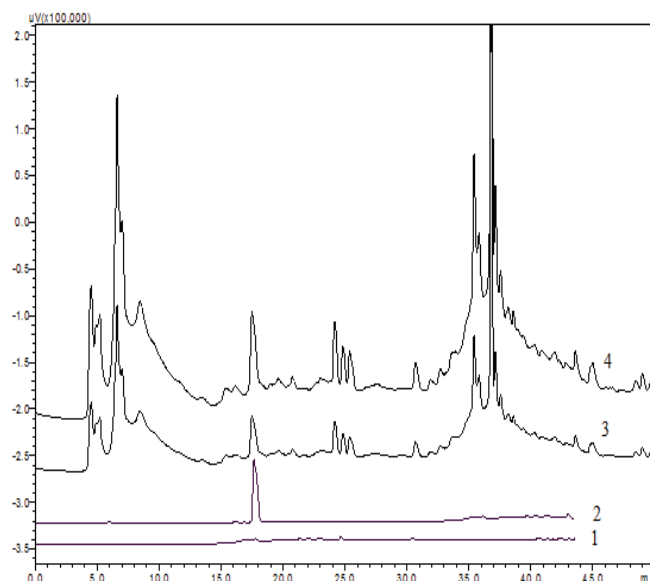
3.2. Thẩm định quy trình định lượng

Độ thích hợp: Kết quả đánh giá độ thích hợp của quy trình được tổng hợp trong bảng 1 cho thấy, độ lệch chuẩn tương đối của $T_{\text{lưu}}$ (RSD=0,17) và S_{pic} (RSD=0,21) đều <2%, hệ thống HPLC có tính thích hợp cao và đảm bảo độ ổn định của quy trình định lượng catalpol [13].

Bảng 1. Kết quả thẩm định tính thích hợp của hệ thống HPLC.

Thứ tự	Thời gian lưu (phút)	Diện tích pic (mAU.s)
1	17,9	4372062
2	17,93	4382001
3	17,95	4389020
4	17,88	4393934
5	17,87	4390001
6	17,91	4398390
Xtb	17,91	4387568
RSD (%)	0,17	0,21

Độ đặc hiệu: Kết quả đánh giá độ đặc hiệu của quy trình được thể hiện trên sắc ký đồ (SKĐ) ở hình 1 cho thấy, mẫu trắng (1) không cho pic nào trên SKĐ. Trên SKĐ dung dịch thử (3), dung dịch thử thêm chuẩn (4) cho một pic có thời gian lưu tương ứng so với của catalpol trên SKĐ dung dịch chuẩn (2), $T_{\text{lưu}}$ của catalpol ở 3 mẫu (2, 3, 4) là tương đương nhau (khoảng 17,8 phút). Quy trình định lượng và hệ thống HPLC có độ đặc hiệu cao [13].

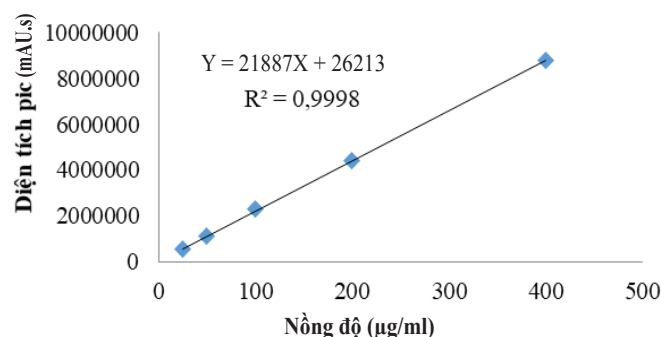


Hình 1. Sắc ký đồ đánh giá độ đặc hiệu của quy trình. 1: mẫu trắng; 2: dung dịch chuẩn catalpol; 3: dung dịch thử được liệu; 4: dung dịch thử được liệu thêm catalpol.

Tương quan tuyến tính: Kết quả đánh giá tương quan giữa S_{pic} với nồng độ catalpol cho thấy, chúng có tương quan tuyến tính rất chặt ($r=0,9999>0,9990$) và được mô phỏng bằng hàm $Y = 21887X + 26213$ [13] (bảng 2, hình 2).

Bảng 2. Tương quan giữa S_{pic} với nồng độ catalpol.

Nồng độ (μ g/ml)	25	50	100	200	400
S_{pic} (mAU.s)	548627	1091755	2291810	4385020	8776140
$Y = 21887X + 26213$					
$R^2=0,9998; r=0,9999$					



Hình 2. Đồ thị biểu diễn mối tương quan giữa S_{pic} với nồng độ catalpol.

Độ lặp: Độ lặp của quy trình được đánh giá qua 6 lần thử lặp mẫu, kết quả cho thấy, hàm lượng trung bình của catalpol trong mẫu được liệu Địa hoàng 19 là 1,249%, với RSD=0,59%<2% (bảng 3), như vậy quy trình có độ lặp cao [13].

Bảng 3. Kết quả đánh giá độ lặp lại dung dịch thử.

Chỉ tiêu	Lặp 1	Lặp 2	Lặp 3	Lặp 4	Lặp 5	Lặp 6
Khối lượng được liệu (mg)	0,820	0,881	0,813	0,842	0,818	0,836
Hàm lượng catalpol (%)	1,242	1,246	1,251	1,253	1,255	1,264
Hàm lượng trung bình (%)	1,249					
RSD (%)	0,59					

Độ đúng: Kết quả đánh giá độ đúng của quy trình cho thấy, tỷ lệ thu hồi catalpol đạt 98,13-100,4% (bảng 4) và nằm trong giới hạn cho phép (98-102%) với RSD 0,83-1,51% ($RSD \leq 2\%$) cho thấy quy trình có độ đúng cao [13].

Bảng 4. Độ đúng của quy trình.

Thực hiện	Nồng độ chuẩn thêm ($\mu\text{g/ml}$)	Nồng độ thu hồi ($\mu\text{g/ml}$)	Độ đúng (%)	RSD (%)
Trong ngày (n=6)	10	9,89	98,90	0,85
	50	49,85	99,70	0,94
	100	98,13	98,13	1,48
Các ngày liên tiếp (n=6)	10	9,84	98,40	1,06
	50	49,84	99,68	0,83
	100	100,40	100,40	1,51

LOD và LOQ của catalpol: Giá trị LOD và LOQ của catalpol đã được xác định tại nồng độ 2 $\mu\text{g/ml}$ cho tỷ lệ S/N là 3 ($LOD=2,0 \mu\text{g/ml}$), tại nồng độ 6,6 $\mu\text{g/ml}$ cho tỷ lệ S/N là 10 ($LOQ=6,6 \mu\text{g/ml}$).

4. Bàn luận

Quy trình định lượng catalpol được thực hiện bằng phương pháp HPLC có ưu điểm về độ nhạy cao, tính chính xác, độ tin cậy, dễ thực hiện, chi phí hợp lý. Hiện nay, tại Việt Nam, các trung tâm kiểm nghiệm và phòng kiểm nghiệm của các công ty dược phẩm đều được trang bị hệ thống phân tích HPLC. Do vậy quy trình này dễ áp dụng, có tính phổ biến cao trong thực tiễn kiểm nghiệm dược liệu, phục vụ công tác đánh giá chất lượng của cơ quan quản lý nhà nước và hoạt động sản xuất của các công ty dược phẩm.

Nghiên cứu đã tiến hành thẩm định quy trình định lượng catalpol, kết quả cho thấy, quy trình đạt tính thích hợp của hệ thống, độ đặc hiệu tốt, tương quan tuyến tính chặt ($r=0,9999$), tỷ lệ thu hồi cao (99,2%) và có độ đúng, độ lặp cao ($RSD < 2\%$), đáp ứng yêu cầu của Bộ Y tế [12, 13]. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của T.H. Won và cs (2010) [15] khi định lượng catalpol trong 21 mẫu củ Địa hoàng thu thập tại Trung Quốc, Hàn Quốc bằng HPLC

đã xác lập tương quan tuyến tính chặt giữa S_{pic} và nồng độ catalpol ($r=0,9985$), độ thu hồi đạt 100,1%, hàm lượng catalpol trung bình là 0,91%. C.Y. Guo và cs (2004) [16] cũng đã xác lập tương quan tuyến tính chặt ($r=0,9997$), độ thu hồi đạt 98,7% trong nghiên cứu định lượng catalpol trong củ Địa hoàng. Trong một nghiên cứu khác, Y. Wang và cs (2016) [17] đã định lượng catalpol trong lá cây Địa hoàng bằng HPLC, kết quả cho thấy có tương quan tuyến tính chặt ($r=0,9998$), độ thu hồi đạt 102,6%. Như vậy, phương pháp định lượng catalpol trong củ và lá Địa hoàng bằng HPLC là phù hợp.

Nghiên cứu này đã lựa chọn thành phần pha động, tỷ lệ acetonitril (ACN) - acid phosphoric 0,1% (5/95, v/v) là thích hợp, đơn giản và hiệu quả để xác định sự hiện diện và hàm lượng của catalpol bằng HPLC. Hệ dung môi dùng trong nghiên cứu khác biệt với hệ dung môi pha động được sử dụng trong một số nghiên cứu khác như nước - acetonitril (95/5, v/v) [17], nước - acetonitril (99,6/0,6, v/v) [16], nước - acetonitril (90/10, v/v) [15], etyl acetat - n-butanol - nước (2:1:3, v/v/v) [18].

Phương pháp chiết mẫu hồi lưu 1,5 giờ với methanol rồi lọc qua màng 0,45 μm được sử dụng trong nghiên cứu là đơn giản, tiết kiệm thời gian, chi phí thấp so với phương pháp chiết mẫu trong phân tích sắc ký đối dòng tốc độ cao là mẫu thử chiết hồi lưu 2 lần với ethanol 75%, được cô đặc và hòa tan lại trong nước rồi chiết xuất với etyl acetat và n-butanol [18].

Áp dụng quy trình xây dựng trong nghiên cứu vào định lượng catalpol của củ Địa hoàng 19 đã cho kết quả là hàm lượng catalpol đạt 1,25%, cao hơn gấp 6 lần theo quy định của Dược điển Việt Nam V (2017) (hàm lượng catalpol $\geq 0,2\%$) [4] và cao hơn 1,4 lần so với kết quả định lượng trong nghiên cứu của T.H. Won và cs (2010) [15]. Như vậy, dược liệu gây trồng đảm bảo chất lượng tốt, làm cơ sở để mở rộng gây trồng giống Địa hoàng 19 tại khu vực trung du miền núi phía Bắc, góp phần tạo nguồn nguyên liệu chất lượng tốt cho các công ty dược phẩm.

Hiện tại, chưa có các công bố của tác giả khác về xây dựng quy trình định lượng và đánh giá chất lượng dược liệu gây trồng từ giống Địa hoàng 19. Kết quả nghiên cứu này góp phần xây dựng quy trình định lượng catalpol cho dược liệu Địa hoàng 19 tại Việt Nam.

5. Kết luận

Nghiên cứu đã xây dựng được quy trình định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 thu hái tại Phú Thọ bằng HPLC với điều kiện sắc ký cột gemini C18 (250x4,6 mm, 5 μm), detector 210 nm, pha động acetonitril - acid

phosphoric 0,1%, tốc độ dòng 0,6 ml/phút. Kết quả thẩm định quy trình cho thấy có sự tương quan tuyến tính chặt giữa S_{pic} và nồng độ chất dạng hàm $Y = 21887X + 26213$, $r=0,9999$. Quy trình có tính thích hợp hệ thống tốt với các thông số sắc ký đạt $RSD < 2\%$; độ đặc hiệu cao, độ lặp lại tốt với $RSD < 2\%$; LOD là 2 $\mu\text{g/ml}$, LOQ là 6,6 $\mu\text{g/ml}$, phù hợp để định lượng catalpol trong củ Địa hoàng 19.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả nghiên cứu được tài trợ kinh phí từ đề tài độc lập cấp quốc gia, mã số ĐTĐL.CN-03/17. Tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Department of Crop Production, Ministry of Agriculture and Rural Development (2020), *Notification No. 909/TB-TT-CLT Dated on 31 July 2020 on Circulation of Rehmannia Glutinosa Varieties 19* (in Vietnamese).
- [2] N.B. Hoat, N.D. Thuan (2005), *Techniques for Growing, Using and Processing Medicinal Plants*, Agricultural Publishing House, pp.74-84 (in Vietnamese).
- [3] D.T. Loi (2012), *Vietnamese Medicinal Plants and Herbs*, Medical Publishing House, pp.837-841 (in Vietnamese).
- [4] Ministry of Health (2017), *Vietnam Pharmacopoeia V, Monograph Rehmannia Glutinosa*, Medical Publishing House, 1100pp (in Vietnamese).
- [5] R.X. Zhang, M.X. Li, Z.P. Jia (2008), “*Rehmannia glutinosa*, review of botany, chemistry, and pharmacology”, *Journal of Ethnopharmacology*, **117**(2), pp.199-214, DOI: 10.1016/j.jep.2008.02.018.
- [6] G.C. Liu, H.Q. Du, L. Liang (1992), “Determination of catalpol in *Rehmannia glutinosa* Libosch. by HPLC”, *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, **23**(2), pp.71-73.
- [7] D.Q. Li, Y.L. Duan, Y.M. Bao, et al. (2004), “Neuroprotection of catalpol in transient global ischemia in gerbils”, *Neuroscience Research*, **50**(2), pp.169-177, DOI: 10.1016/j.neures.2004.06.009.
- [8] H. Yu, K. Hashi, T. Tanaka, et al. (2006), “*Rehmannia glutinosa* induces glial cell line-derived neurotrophic factor gene expression in astroglial cells via cPKC and ERK1/2 pathways independently”, *Pharmacological Research*, **54**(1), pp.39-45, DOI: 10.1016/j.phrs.2006.01.014.
- [9] J.P. Shieh, K.C. Cheng, H.H. Chung, et al. (2011), “Plasma glucose lowering mechanisms of catalpol, an active principle from roots of *Rehmannia glutinosa*, in streptozotocin-induced diabetic rats”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **59**(8), pp.3747-3753, DOI: 10.1021/jf200069t.
- [10] W.J. Huang, H.S. Niu, M.H. Lin, et al. (2010), “Antihyperglycemic effect of catalpol in streptozotocin-induced diabetic rats”, *Journal of Natural Products*, **73**(6), pp.1170-1172, DOI: 10.1021/jp9008317.
- [11] J. Bi, B. Jiang, A. Zorn, et al. (2013), “Catalpol inhibits LPS plus IFN- γ -induced inflammatory response in astrocytes primary cultures”, *Toxicol. in Vitro*, **27**(2), pp.543-550, DOI: 10.1016/j.tiv.2012.09.023.
- [12] Ministry of Health (2018), *ASEAN Guidelines on The Appraisal of Analytical Processes, Circular 32/2018/TT-BYT Dated on 12 November 2018, on Regulating The Registration of Circulation of Drugs And Medicinal Ingredients* (in Vietnamese).
- [13] Drug Administration of Vietnam, Ministry of Health (2013), *Appendix 8 - Appraisal of Analytical Procedures by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), Dated on Decision No. 07/QĐ-QLĐ 11 January 2013, on Issuing Issuance of The Drug Registration Manual* (in Vietnamese).
- [14] International Council on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (2005), *Validation of Analytical Procedures, Text, and Methodology*, Q2(R1), 17pp.
- [15] T.H. Won, S.K. Ryu, S.S. Kang, et al. (2010), “Simultaneous analysis of bioactive metabolites from *Rehmannia glutinosa* by HPLC-DAD-MS/MS”, *Natural Product Sciences*, **16**(2), pp.116-122.
- [16] C.Y. Guo, X.M. Bai, W.M. Zang, et al. (2004), “Determination of catalpol in dried rehmannia root and Taohong Siwu Decoction with high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chinese Integrative Medicine*, **2**(2), pp.135-137, DOI: 10.3736/jcim20040218.
- [17] Y. Wang, D. Liao, M. Qin, et al. (2016), “Simultaneous determination of catalpol, aucubin, and geniposidic acid in different developmental stages of *Rehmannia glutinosa* leaves by high-performance liquid chromatography”, *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **49**, pp.565-589, DOI: 10.1155/2016/4956589.
- [18] S. Tong, L. Chen, Q. Zhang, et al. (2015), “Separation of catalpol from *Rehmannia glutinosa* Libosch. by high-speed countercurrent chromatography”, *Journal of Chromatographic Science*, **53**(5), pp.725-729, DOI: 10.1093/chromsci/bmu114.

Đặc điểm hình thái, giải phẫu và định lượng axit corosolic trong lá Bằng lăng ổi (*Lagerstroemia calyculata* Kurz) tại vùng Đông Nam Bộ, Việt Nam

Tô Minh Tứ¹, Đỗ Thị Xuyên², Hoàng Thị Tuyết¹, Phan Văn Trường¹, Đặng Minh Tú¹, Phạm Thanh Huyền^{1*}

¹Viện Dược liệu, 3B Quang Trung, phường Trảng Thới, quận Hoàn Kiếm, 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 14/11/2022; ngày chuyển phản biện 18/11/2022; ngày nhận phản biện 8/12/2022; ngày chấp nhận đăng 12/12/2022

Tóm tắt:

Mục tiêu: Mô tả đặc điểm hình thái, giải phẫu (thân, lá) và định lượng axit corosolic trong lá của loài Bằng lăng ổi (*Lagerstroemia calyculata* Kurz) thu thập tại vùng Đông Nam Bộ. **Đối tượng và phương pháp nghiên cứu:** Sử dụng phương pháp hình thái so sánh để xác định tên khoa học loài. Nghiên cứu đặc điểm giải phẫu theo phương pháp của N. Ba (2009) [1] và định lượng hàm lượng axit corosolic trong lá theo Dược điển Mỹ (USP 40), có sự điều chỉnh để phù hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm. **Kết quả:** Loài Bằng lăng ổi có đặc điểm hình thái là cây gỗ lớn, rụng lá, cao 30-35 m, thân có vỏ nhẵn. Lá hình mác thuôn, gân bên 9-11 đôi, có lông. Cụm hoa hình chùy, hoa trắng nhỏ. Quả nang hình trứng, nứt thành 6 mảnh. Hạt nhiều, màu nâu, nhẵn. Giải phẫu thân có mô dẫn thứ cấp là một trụ dẫn liên tục, trụ ống libe kép và gân lá rời ở cả hai mặt. Bên ngoài biểu bì có lông đa bào hình sao. Rải rác trong mô mềm có các hạt tinh thể. Khí khổng chỉ có ở mặt dưới của lá. Định lượng axit corosolic trong 3 mẫu lá Bằng lăng ổi đạt 0,05-0,12%. **Kết luận:** Nghiên cứu này đã mô tả chi tiết đặc điểm hình thái, giải phẫu và định lượng axit corosolic trong 3 mẫu lá của Bằng lăng ổi thu thập tại vùng Đông Nam Bộ.

Từ khóa: axit corosolic, Bằng lăng ổi, đặc điểm hình thái, giải phẫu, *Lagerstroemia calyculata* Kurz.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Chi Bằng lăng *Lagerstroemia* L. (thuộc họ Bằng lăng *Lythraceae*) là dạng cây gỗ hoặc cây bụi, cụm hoa hình chùy, đài hoa hình chuông hoặc ống, thùy đài và tràng hoa 6-9, quả hóa gỗ, hạt có cánh. Chi bao gồm khoảng 60 loài và phân bố chủ yếu ở các khu vực nhiệt đới và cận nhiệt đới đất thấp từ Ấn Độ đến Trung Quốc, khu vực Malaysia và mở rộng đến bắc Úc [2-4]. Ở Việt Nam, chi Bằng lăng đã ghi nhận khoảng 20 loài, phân bố chủ yếu ở các tỉnh phía Nam với khí hậu nhiệt đới điển hình [5]. Chi Bằng lăng được nhiều người biết đến vì có một số loài được trồng làm cảnh trong vườn và ven đường. Nhiều loài thuộc chi Bằng lăng rất giàu các hợp chất hoạt tính sinh học, có tính dược lý cao, có thể làm giảm lượng đường và cholesterol trong máu, giảm nguy cơ mắc bệnh tim mạch, nhiễm khuẩn, chống béo phì [6]. Đặc biệt, hoạt chất axit corosolic trong lá của chi Bằng lăng được ứng dụng rộng rãi trong y dược học, có tác dụng điều trị tiểu đường, chống béo phì, chống viêm, chống tăng lipid máu... Axit corosolic có đặc tính chống ung thư và tác dụng vô hại đối với các tế bào bình thường. Với cơ chế hoạt động mạnh mẽ của axit corosolic, chất này đã được đề xuất như một tác nhân để phòng ngừa và điều trị ung thư biểu mô tế bào gan (HCC) liên quan đến bệnh gan nhiễm mỡ không do rượu (NAFLD) [7]. Axit corosolic cũng có thể làm giảm

khả năng tăng sinh của các tế bào có nồng độ glucose cao và tiếp tục ức chế sự phát triển của khối u bằng cách vô hiệu hóa con đường CDK19/YAP/O-GlcNAcylation [8]. Ngoài ra, axit corosolic có hoạt tính khôi phục thông lượng autophagic và cải thiện chức năng của ty thể, axit corosolic bảo vệ chống lại nhiễm độc tim do doxorubicin (chất có tác dụng chống ung thư hiệu quả) gây ra [9].

Trong đó, loài Bằng lăng ổi (*Lagerstroemia calyculata* Kurz) thường gặp ở các tỉnh phía Nam, mọc trên đất hơi ẩm vùng rừng núi [10, 11]. Tuy nhiên, cho tới nay chưa có công trình nào nghiên cứu về đặc điểm hình thái, giải phẫu và định lượng axit corosolic trong lá của loài Bằng lăng ổi tại Việt Nam (chủ yếu các nghiên cứu được thực hiện trên loài Bằng lăng nước). Vì vậy, trong bài báo này, đặc điểm hình thái, giải phẫu (thân, lá) và định lượng axit trong lá của loài Bằng lăng ổi thu thập tại vùng Đông Nam Bộ đã được phân tích, mô tả chi tiết làm cơ sở cho các hoạt động nghiên cứu phát triển dược liệu của một số loài thuộc chi Bằng lăng.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Các mẫu tiêu bản và mẫu lá Bằng lăng ổi được thu thập ở các tỉnh của vùng Đông Nam Bộ vào tháng 3, 6 và 9/2022

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

Morphology, anatomy, and quantitative determination of corosolic acid in *Lagerstroemia calyculata* Kurz in the Southeast region, Vietnam

Minh Tu To¹, Thi Xuyen Do², Thi Tuyet Hoang¹,
Van Truong Phan¹, Minh Tu Dang¹, Thanh Huyen Pham^{1*}

¹National Institute of Medicinal Materials,

3B Quang Trung Street, Trang Tien Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

²University of Science, Vietnam National University - Hanoi,

334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 14 November 2022; revised 8 December 2022; accepted 12 December 2022

Abstract:

Objectives: To describe the morphological characteristics, anatomy (stem, leaves), and quantify the corosolic acid in the leaves of *Lagerstroemia calyculata* Kurz collected in the Southeast region, Vietnam. **Subjects and methods:** Using the comparative morphological method to determine the scientific name of species. Studying the microscopic characteristics of *Lagerstroemia calyculata* Kurz according to the research method of N. Ba (2009) [1] and quantifying the content of corosolic acid in the leaves according to the United States Pharmacopeia 2017 (USP 40), with adjustments to suit the conditions of the laboratory. **Results:** *Lagerstroemia calyculata* Kurz is tree, deciduous, height 30-35 m, smooth bark. Leaves lanceolate, lateral veins 9-11 pairs, hairy. Inflorescence paniculate, small white flowers. Capsules ovoid, 6-valved. Seeds are numerous, brown, and smooth. The stem has a bicollateral vascular bundle, conduction tissue arranged continuously, double phloem pillars and leaf veins exposed on both sides. The outer epidermis has multicellular stellate hairs. Scattered in soft tissue there are crystalline particles. Stomata are present only on the underside of leaves. The quantification of corosolic acid in three leaf samples of *Lagerstroemia calyculata* Kurz was from 0.05 to 0.12%. **Conclusions:** This study has detailed morphological, anatomical characteristics, and quantitative determination of corosolic acid in three leaf samples of *Lagerstroemia calyculata* Kurz collected in the Southeast region.

Keywords: anatomy, corosolic acid, guava crape myrtle, *Lagerstroemia calyculata* Kurz, morphological characteristics.

Classification number: 1.6

trong thời gian ra hoa và quả. Tiêu bản của mẫu được giám định tên khoa học và lưu giữ tại Phòng Tiêu bản của Viện Dược liệu (NIMM).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp hình thái so sánh được áp dụng để xác định tên khoa học của loài [12]. Trên cơ sở các mẫu nghiên cứu, có sự so sánh và đối chiếu với khóa phân loại, bản mô tả trong các tài liệu và tiêu bản mẫu type.

- Nghiên cứu đặc điểm giải phẫu thân và lá của Bằng lăng ổi theo phương pháp nghiên cứu của N. Ba (2009) [1].

- Phương pháp định lượng hàm lượng axit corosolic trong lá theo Dược điển Mỹ (USP 40), có sự điều chỉnh để phù hợp với điều kiện của phòng thí nghiệm [13]. Phương pháp được đánh giá và thẩm định để đảm bảo độ chính xác cho phép phân tích. Các mẫu dược liệu được chiết lặp lại 3 lần rồi định lượng lấy kết quả trung bình. Tiến hành sắc ký theo điều kiện đã mô tả đối với các dung dịch chuẩn có nồng độ từ 13,75 đến 220 µg/ml.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm hình thái của loài Bằng lăng ổi thu thập tại vùng Đông Nam Bộ

- Tên Việt Nam khác: Bằng lăng cườm, Bằng lăng nước, Bằng lăng lá hẹp, Săng lẻ, Thao lao.

- Tên khoa học: *Lagerstroemia calyculata* Kurz.

- Tên đồng danh (synonym): *Lagerstroemia angustifolia* Pierre ex Gagnep., *Murtughas calyculata* (Kurz) Kuntze.

- Typus: Collector not indicated, Myanmar; Kurz mentions 'Martaban'.

Đặc điểm: Cây thân gỗ lớn, rụng lá, cao 30-35 m, đường kính 40-80 cm. Thân có bệnh, vỏ màu vàng nhạt, xen những mảnh màu nâu lục rất nhỏ, thịt màu vàng nhạt, nhiều xơ. Cành mảnh, có lông màu vàng. Lá đơn, mọc cách, hình mác thuôn, kích thước cỡ (6,5)11-13×(2,5)3,8-5,1 cm; gốc tù, hơi lệch, đỉnh kéo dài thành mũi nhọn hoặc nhọn thon, mép lá nguyên, mặt trên và mặt dưới phủ đầy lông màu vàng nâu. Gân chính nổi rõ ở mặt dưới, phẳng ở mặt trên, có lông màu vàng nâu; gân bên 9-11 đôi. Cuống lá dài 4-6 mm, có lông. Cụm hoa hình chùy, mọc ở ngọn, có nhiều lông vàng, dài 12-20 cm. Lá bắc nhỏ dài khoảng 2 mm, rộng 0,2 mm, phủ đầy lông vàng hình sao. Nụ hoa hình quả lê thuôn dài, kích thước cỡ 4-6×2-2,5 mm; đỉnh có núm dài khoảng 0,5 mm, có nhiều lông vàng hình sao, cuống hoa giả dài khoảng 1 mm. Hoa trắng nhỏ, đài hình chuông nhiều lông hình sao, phía đỉnh mang 6 thùy hình tam giác nhọn ở đỉnh; thùy dài

dài 0,15-0,2 mm, rộng 0,1 mm. Cánh hoa 6, hình elip hơi thuôn hay hình tim ngược, dài 9-11 mm, rộng 4-6 mm bao gồm cả móng vuốt dài khoảng 0,4-0,5 mm; mép cánh hoa hơi gợn sóng, đỉnh cánh hoa lõm vào giữa khoảng 0,1 mm. Nhị nhiều, gần bằng nhau, dài khoảng 0,9-1,2 cm; bao phấn dẹt, dài khoảng 1 mm, màu vàng, đỉnh trung đới thấp hơn 2 đầu bao phấn. Nhụy dài khoảng 1 cm; bầu nhụy hình elip, dài khoảng 2,4-2,8 mm, rộng khoảng 1,5-1,8 mm, có lông ở xung quanh phần đầu bầu nhụy, bầu 5-6 ô, có lông ở đỉnh,

vòi dài khoảng 7-8 mm; núm nhụy dạng đầu, rộng hơn đầu vòi nhụy. Quả nang hình trứng thuôn, dài 13-15 mm, rộng khoảng 7-9 mm, dài tồn tại cùng quả, khi trưởng thành thùy dài quay ngược về phía dưới quả, quả chìm trong 1/4 dài, trên đỉnh quả có túm lông màu trắng và vòi nhụy tồn tại cùng quả dài khoảng 1 mm. Quả khi già chuyển sang màu đỏ, khô nứt thành 6 mảnh từ trên xuống, cuống quả già dài 1,5-3 mm. Hạt nhiều, có cánh nhỏ ở một đầu, dẹt, kích thước cỡ 9-11×3-4 mm, màu nâu, nhẵn (hình 1 và 2).

(A)



(B)



(C)



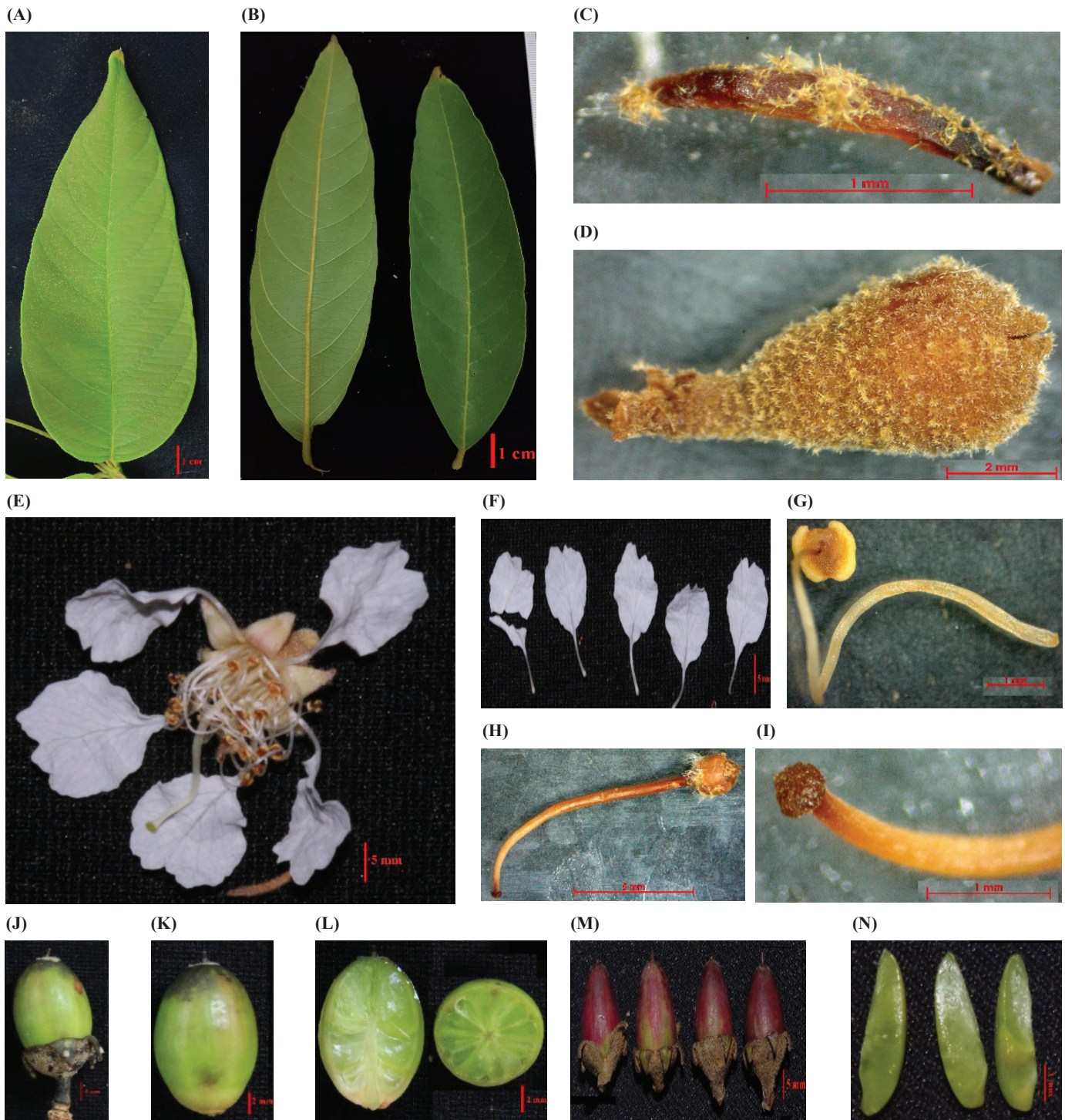
(D)



(E)



Hình 1. Loài Bằng lăng ôi (*Lagerstroemia calyculata* Kurz) ngoài tự nhiên. (A) Dạng sống; (B) Thân; (C) Cành mang hoa; (D) Hoa nở; (E) Quả già.



Hình 2. Hình thái lá và cơ quan sinh sản của Bàng lăng ổi. (A) Lá non; (B) Lá mặt trên và mặt dưới; (C) Lá bắc; (D) Nụ hoa; (E) Hoa nở; (F) Cánh hoa; (G) Nhị; (H) Nhụy; (I) Vòi nhụy và núm nhụy; (J) Quả non mang đài tồn tại; (K) Quả non đã tách đài; (L) Quả bổ ngang và bổ dọc; (M) Quả già; (N) Hạt.

Sinh học và sinh thái: Mộc trong rừng nửa rụng lá, ở độ cao dưới 800 m, cây ưa loại đất sâu có độ ẩm trung bình. Tái sinh bằng hạt và chồi đều tốt. Tốc độ sinh trưởng chậm. Mùa hoa tháng 5-7, mùa quả tháng 8-11 (có thể tồn tại đến tháng 2 năm sau).

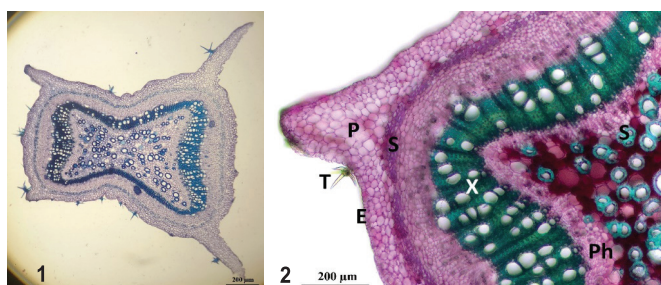
Phân bố: Tại vùng Đông Nam Bộ như tỉnh Bình Dương (An Điền, Bến Cát; Phước Hòa, Phú Giáo), Đồng Nai (Mã Đà, Hiếu Liêm của Vĩnh Cửu; Sông Trầu, Trảng Bom; Tân Hiệp, Biên Hòa), Bình Phước (Bù Gia Mập, Bù Gia Mập), ở Sơn La, Thanh Hóa, Nghệ An, Quảng Bình, Quảng Trị,

Thừa Thiên Huế, Gia Lai, Kon Tum, Đắk Lắk, Lâm Đồng... Trên thế giới có ở Lào, Campuchia, Thái Lan, Myanmar, Malaysia.

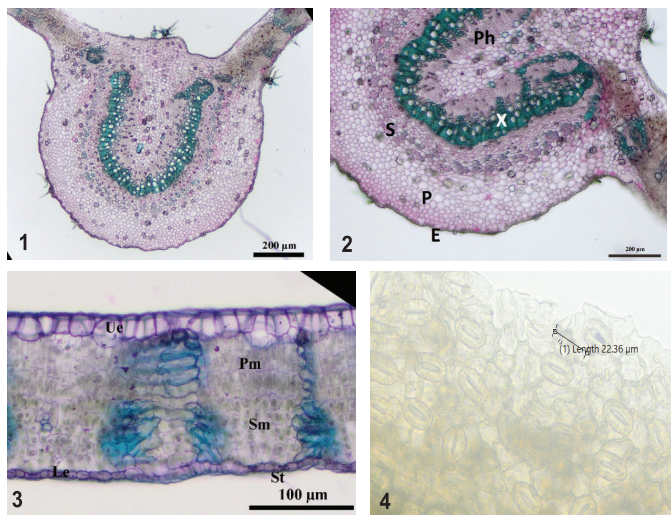
Công dụng: Gỗ tốt, dùng xẻ ván, đóng thuyền. Theo kinh nghiệm của nhân dân vùng Đông Nam Bộ, Bằng lăng ổi thường được dùng để chữa lỵ, vết thương mềm, nấm ngoài da, ghẻ lở, hắc lào, eczema (vỏ thân).

3.2. Đặc điểm giải phẫu thân và lá Bằng lăng ổi

Thân: Tiết diện ngang thân hình vuông với một cặp cạnh lõm và một cặp cạnh lồi nhẹ hay phẳng. Biểu bì gồm một lớp tế bào nhỏ không đều nhau, bên ngoài có các lông đa bào hình sao. Tiếp đến là mô mềm vỏ với 4-5 lớp tế bào hình đa giác xếp sát nhau. Các tế bào mô cứng xếp thành vòng bên ngoài bó mạch và phân bố rải rác trong mô mềm ruột. Mô dẫn thứ cấp là một trụ dẫn liên tục, trụ ống libe kép. Mô mềm ruột gồm các tế bào hình đa giác với các kích thước khác nhau (hình 3).



Hình 3. Đặc điểm giải phẫu thân loài Bằng lăng ổi. 1: lát cắt ngang thân non; 2: lát cắt ngang một phần thân; T: lông; E: biểu bì; P: mô mềm; S: mô cứng; X: xylem (gỗ); Ph: phloem (libe)).



Hình 4. Đặc điểm giải phẫu lá loài Bằng lăng ổi. 1: lát cắt ngang gân lá; 2: lát cắt ngang một phần thân lá; 3: lát cắt ngang một phần phiến lá; 4: bề mặt khí khổng ở mặt dưới lá; E: biểu bì; P: mô mềm; S: mô cứng; X: xylem (gỗ); Ph: phloem (libe); Ue: biểu bì trên; Le: biểu bì dưới; Pm: mô giậu; Sm: mô xốp; St: khí khổng.

Lá:

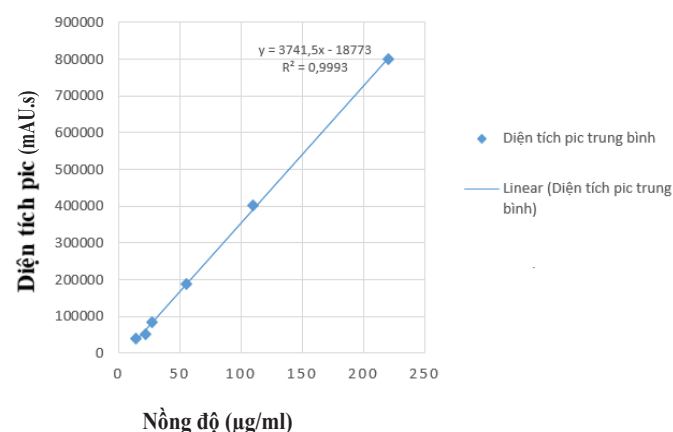
+ Gân lá: Gân lá lồi rõ ở cả hai mặt. Biểu bì trên và biểu bì dưới gồm một lớp tế bào nhỏ. Bên ngoài biểu bì có lông đa bào hình sao. Bó mạch xếp thành vòng cung, libe kép. Các tế bào mô cứng dạng tế bào đá xếp thành vòng bên ngoài bó mạch. Rải rác trong mô mềm có các hạt tinh thể (hình 4).

+ Phiến lá: Biểu bì trên và biểu bì dưới gồm một lớp tế bào. Tế bào biểu bì trên có kích thước tương đối lớn, tế bào biểu bì dưới có kích thước nhỏ hơn. Bên ngoài biểu bì có các lông đa bào hình sao. Mô giậu gồm 2-4 lớp tế bào. Mô xốp gồm 6-8 lớp tế bào kích thước nhỏ. Khoảng chứa không khí nhỏ. Khí khổng chỉ có ở mặt dưới của lá, loại khí khổng kiểu hỗn bào, kích thước khoảng 22,6 μm (hình 4).

3.3. Định lượng axit corosolic trong lá của loài Bằng lăng ổi

Bảng 1. Mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ và diện tích của pic axit corosolic.

Nồng độ (μg/ml)	13,75	22	27,5	55	110	220
Diện tích pic (mAU.s)	40418	51022	83206	187009	402398	800434



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tuyến tính giữa nồng độ axit corosolic và diện tích pic.

Kết quả bảng 1 và hình 5 cho thấy, có sự phụ thuộc tuyến tính giữa diện tích pic trên sắc ký đồ và nồng độ corosolic trong dung dịch theo phương trình $y = 3741,5x - 18773$ với hệ số tương quan tuyến tính $r^2 = 0,9993$, chứng tỏ đường chuẩn được xây dựng có độ tuyến tính cao đảm bảo để thực hiện phép phân tích định lượng axit corosolic trong Bằng lăng ổi. Như vậy, phương pháp phân tích định lượng axit corosolic đối với dược liệu lá cây Bằng lăng ổi là đáng tin cậy, có thể áp dụng trong các nghiên cứu sau này.

Kết quả bảng 2 cho thấy, 3 mẫu lá Bằng lăng ổi có hàm lượng axit corosolic dao động trong khoảng 0,05-0,12%.

Trong đó, mẫu lá có hàm lượng axit corosolic cao nhất thu tại xã Mã Đà, huyện Vĩnh Cửu, tỉnh Đồng Nai. Các kết quả này cao hơn so với công bố của M.O. Kim và cs (2020) [14], nhóm tác giả đã công bố hàm lượng axit corosolic trong *L. calyculata* là 0,158 mg/g, tương đương 0,0158%. Hiện nay chưa có quy định về hàm lượng axit corosolic trong *L. calyculata*. Tuy nhiên, theo quy định của Dược điển Mỹ (USP 40), hàm lượng axit corosolic trong *L. speciosa* (L.) Pers không thấp hơn 0,2% tính theo khối lượng khô tuyệt đối [13]. Mặc dù, *L. calyculata* không có hàm lượng axit corosolic cao như *L. speciosa* nhưng loài này có thể trở thành một nguồn dược liệu cung cấp axit corosolic tự nhiên, hay vị thuốc thay thế cho *L. speciosa* và các loài khác trong chi Bằng lăng.

Bảng 2. Hàm lượng axit corosolic trong lá của các mẫu Bằng lăng ôi.

Thứ tự	Mẫu	Nơi lấy	Hàm lượng axit corosolic trong dược liệu (%)*
1	B06.04	Bù Gia Mập, Bù Gia Mập, Bình Phước	0,05±0,03
2	B06.09	Mã Đà, Vĩnh Cửu, Đồng Nai	0,12±0,01
3	B06.15	Phước Hòa, Phú Giáo, Bình Dương	0,09±0,01

*: hàm lượng tính theo khối lượng khô kiệt.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã mô tả chi tiết đặc điểm hình thái, giải phẫu và định lượng axit corosolic trong 3 mẫu lá của Bằng lăng ôi thu thập tại vùng Đông Nam Bộ. Qua đó bổ sung dẫn liệu về nghiên cứu phân loại và hàm lượng hoạt chất axit corosolic trong lá về chi Bằng lăng tại Việt Nam. Kết quả góp phần cung cấp dữ liệu cho việc định danh, xác định tính đúng của loài và lựa chọn mẫu lá của các loài thuộc chi Bằng lăng trong việc phát triển dược liệu để chữa bệnh đái tháo đường.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo được hỗ trợ kinh phí của đề tài “Nghiên cứu bảo tồn nguồn gen cây thuốc quý, hiếm ở vùng Đông Nam Bộ tại Khu Bảo tồn Thiên nhiên - Văn hóa Đồng Nai”, mã số NVQG-2017/23 và học bổng NAGAO. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] N. Ba (2009), *Botany*, Education Publishing House, 558pp (in Vietnamese).
- [2] W.J.J.O.D. Wilde, B.E.E. Duyfjes (2014), “*Lagerstroemia* (Lythraceae) in Malesia”, *Blumea-Biodiversity, Evolution Biogeography of Plants*, **59**, pp.113-122, DOI: 10.3767/000651914X685357.
- [3] C.X. Furtado, M. Srisuko (1969), “A revision of *Lagerstroemia* (Lythraceae)”, *The Gardens' Bulletin Singapore*, **24(4)**, pp.185-335.
- [4] H. Qin, S.A. Graham (2007), “*Lagerstroemia*”, *Flora of China*, Missouri Botanical Garden Press, **13**, pp.277-281.
- [5] N.T. Ban (2003), *List of Vietnamese Plant Species*, Agricultural Publishing House, **2**, pp.870-873 (in Vietnamese).
- [6] W.J.J.O.D. Wilde, B.E.E. Duyfjes (2013), “Miscellaneous information on *Lagerstroemia* L. (Lythraceae)”, *Thai Forest Bulletin*, **41**, pp.90-101.
- [7] J. Zhao, H. Zhou, Y. An, et al. (2021), “Biological effects of corosolic acid as an anti-inflammatory, anti-metabolic syndrome and anti-neoplastic natural compound”, *Oncology Letters*, **21**, DOI: 10.3892/ol.2020.12345.
- [8] C. Zhang, Y. Niu, Z. Wang, et al. (2021), “Corosolic acid inhibits cancer progression by decreasing the level of CDK19-mediated O-GlcNAcylation in liver cancer cells”, *Cell Death & Disease*, **12(10)**, DOI: 10.1038/s41419-021-04164-y.
- [9] Y. Che, Z. Wang, Y. Yuan, et al. (2022), “By restoring autophagic flux and improving mitochondrial function, corosolic acid protects against Dox-induced cardiotoxicity”, *Cell Biology and Toxicology*, **38(3)**, pp.451-467, DOI: 10.1007/s10565-021-09619-8.
- [10] D.H. Bich, D.Q. Chung, B.X. Chuong, et al. (2006), *Medicinal Plants and Medicinal Animals in Vietnam*, Science and Technics Publishing House, **1**, p.76 (in Vietnamese).
- [11] V.V. Chi (2012), *Vietnamese Medicinal Plants Dictionary*, Medical Publishing House, **1**, p.135 (in Vietnamese).
- [12] N.N. Thin (2007), *Methods of Plant Research*, Vietnam National University Press, Hanoi (in Vietnamese).
- [13] United States Pharmacopeial Convention (2020), *United State Pharmacopoeia 2020 USP 43-NF 38*, **3**, pp.4801-4806.
- [14] M.O. Kim, S.U. Lee, H.J. Yuk, et al. (2020), “Metabolomics approach to identify the active substances influencing the antidiabetic activity of *Lagerstroemia* species”, *Journal of Functional Foods*, **64**, DOI: 10.1016/j.jff.2019.103684.

Nghiên cứu phát triển chỉ thị phân tử SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR cho chanh leo *Passiflora edulis* Sims

Trần Đức Trung^{1*}, Nguyễn Thị Thu Hằng¹, Đào Thu Hương², Tạ Hồng Linh³, Nguyễn Thị Lan Hoa¹,
Phạm Thanh Huyền¹, Trần Thị Huệ Hương³, Nguyễn Hoàng¹

¹Viện Dược liệu, 3B Quang Trung, phường Trảng Tiền, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Ứng dụng Công nghệ Tế bào Mesocells, 204 Nguyễn Tuân, phường Nhân Chính, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam, xã Vĩnh Quỳnh, huyện Thanh Trì, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 7/11/2023; ngày chuyển phản biện 10/11/2023; ngày nhận phản biện 1/12/2023; ngày chấp nhận đăng 4/12/2023

Tóm tắt:

Thành tựu của công nghệ giải trình tự gen đã tạo nguồn dữ liệu phong phú và giá trị cho các phân tích tin sinh học nhằm phát triển chỉ thị phân tử phục vụ nghiên cứu di truyền và chọn tạo giống ở các loài cây trồng, trong đó có cây chanh leo (*Passiflora edulis* Sims). Trong nghiên cứu này, dựa trên dữ liệu trình tự họ gen kháng NBS-LRR đã được xác định từ hệ gen chanh leo, phân tích *in-silico* lựa chọn và thiết kế chỉ thị SSR đặc hiệu cho các locus microsatellite tiềm năng cũng như phân tích thực nghiệm kiểm chứng tính đa hình của các chỉ thị SSR đã được triển khai. Tổng số 497 locus microsatellite đã được xác định từ trình tự 161 gen NBS-LRR, từ đó 383 chỉ thị SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR được thiết kế cho chanh leo. Qua sàng lọc thực nghiệm 46 chỉ thị SSR đặc hiệu cho 35 gen NBS-LRR tiềm năng có biểu hiện gen liên quan đến các stress sinh học và phi sinh học đã xác định được 25 chỉ thị tạo băng alen ổn định và đa hình giữa các mẫu giống chanh leo khi phân tích PCR-PAGE. Các chỉ thị SSR đặc hiệu gen kháng NBS-LRR mới này là công cụ bổ sung cho các nghiên cứu đánh giá nguồn gen, lập bản đồ di truyền và chọn tạo giống chanh leo kháng bệnh bằng chỉ thị phân tử.

Từ khóa: chỉ thị SSR, họ gen NBS-LRR, *Passiflora edulis* Sims, PCR-PAGE, phân tích *in silico*.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Chanh leo (*Passiflora edulis* Sims) là loại cây ăn quả có giá trị kinh tế cao, xuất xứ từ Nam Mỹ và hiện đã được trồng phổ biến ở các vùng nhiệt đới và á nhiệt đới [1]. Tại Việt Nam, cả hai dạng chanh leo quả tím (*P. edulis* f. *edulis*) và quả vàng (*P. edulis* f. *flavicarpa* Deg.) cũng như dạng lai giữa chúng hiện đang được phát triển sản xuất tại nhiều địa phương như các tỉnh Tây Bắc, Nghệ An và Tây Nguyên. Ngoài giá trị sử dụng là cây ăn trái (ăn tươi hoặc chế biến nước quả), quả và lá chanh leo chứa một số hợp chất tự nhiên có lợi cho sức khỏe, do đó còn được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất các sản phẩm chăm sóc sức khỏe [2]. Mặc dù có tiềm năng lớn về chuỗi sản phẩm cũng như nhu cầu thị trường nhưng sản xuất chanh leo còn bị hạn chế bởi tính mẫn cảm với nhiều loại bệnh hại, đặc biệt do virus và vi khuẩn gây ra [3]. Cũng giống như các loại cây trồng khác, việc phát triển các giống chanh leo mang gen quy định tính kháng bệnh hại được xem là giải pháp căn cơ nhất để phát triển sản xuất bền vững. Tuy nhiên, nền tảng di truyền về gen kháng bệnh và các chỉ thị đặc hiệu gen kháng ở chanh leo hiện vẫn còn hạn chế.

Tính kháng bệnh hại ở thực vật được quy định bởi các gen kháng R, phần lớn trong đó là các gen thuộc họ NBS-

LRR (Nucleotide binding site - Leucine rich repeats) [4]. Họ gen NBS-LRR ở các loài cây trồng có thể được xác định và phân lập thông qua nghiên cứu lập bản đồ gen [5], giải trình tự chọn lọc vùng gen kháng RenSeq [6] và phổ biến là ứng dụng tin sinh học trong phân tích dữ liệu hệ gen [7]. Gần đây, trình tự hệ gen được giải mã ở cấp độ nhiễm sắc thể [8] đã tạo cơ sở cho phân tích *in-silico* xác định 161 gen hoàn chỉnh thuộc họ gen NBS-LRR ở chanh leo (dữ liệu chưa công bố).

Chỉ thị phân tử là công cụ phổ biến trong các nghiên cứu đánh giá đa dạng di truyền tính kháng và lập bản đồ phân tử phục vụ công tác chọn tạo giống kháng. Dựa trên nền tảng phản ứng nhân gen PCR và khả năng phân biệt các alen của một locus cụ thể, các loại chỉ thị phân tử có thể phân thành nhóm các chỉ thị trội (bao gồm RAPD, ISSR, SRAP, một số chỉ thị dựa trên gen nhảy...) và nhóm các chỉ thị đồng trội (bao gồm SSR, InDel, SNP...) [9]. Sự phát triển vượt bậc của công nghệ giải trình tự hiện nay đã tạo ra lượng dữ liệu phong phú về thông tin hệ gen các loài thực vật, tạo điều kiện cho các nghiên cứu xác định các microsatellite và phát triển, ứng dụng chỉ thị SSR. Dựa trên biến động trình tự của locus microsatellite - bản chất là các đột biến thay đổi số lượng motif lặp đơn (SSR) trong quá trình nhân bản và tái tổ

*Tác giả liên hệ: Email: ductrung83@gmail.com

Development of NBS-LRR gene-specific microsatellite markers for passion fruit *Passiflora edulis* Sims

Duc Trung Tran^{1*}, Thi Thu Hang Nguyen¹,
Thu Huong Dao², Hong Linh Ta³, Thi Lan Hoa Nguyen¹,
Thanh Huyen Pham¹, Thi Hue Huong Tran³, Hoang Nguyen¹

¹National Institute of Medicinal Materials,
3B Quang Trung Street, Trang Tien Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

²Mesocells Cell Technology Application Research Institute,
204 Nguyen Tuan Street, Nhan Chinh Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

³Vietnam Academy of Agricultural Sciences,
Vinh Quynh Ward, Thanh Tri District, Hanoi, Vietnam

Received 7 November 2023; revised 1 December 2023; accepted 4 December 2023

Abstract:

The chromosome-level genome assembly of passion fruit (*Passiflora edulis* Sims) has facilitated computational analyses in developing novel informative SSR markers for genetics and breeding research. In this study, *in-silico* analysis was conducted to discover potential microsatellite loci and to design specific primers from the sequences of the characterised nucleotide-binding site - leucine-rich repeats (NBS-LRR) gene family of passion fruit, and a genotyping experiment was performed to validate the novel simple sequence repeat (SSR) markers. In total, 497 microsatellite loci were detected from 161 passion fruit NBS-LRR genes, of which 383 loci were qualified for primer generation. Forty-six SSR markers were selected for polymorphism verification, targeting 35 NBS-LRR genes that showed potential gene expression in response to biotic and abiotic stresses. From that, 25 SSR markers showed consistent polymorphic alleles among different passion fruit genotypes *via* PCR-PAGE analysis. These novel NBS-LRR-specific SSR markers might provide valuable tools for fortifying research on germplasm evaluation, genetic mapping, and molecular breeding for disease-resistant passion fruit varieties.

Keywords: *in silico* analysis, NBS-LRR gene family, *Passiflora edulis*, PCR-PAGE, SSR marker.

Classification number: 1.6

hợp trong hệ gen giữa các cá thể [10], chỉ thị SSR có nhiều ưu điểm nổi trội so với các loại chỉ thị khác nhờ số lượng lớn và phân bố đồng đều trong hệ gen, tính đặc hiệu và đa hình cao, tính ổn định và khả năng tái lập cao trong thực hành và không yêu cầu phức tạp về trang thiết bị phân tích. Một số chỉ thị phân tử SSR đã được phát triển cho dạng chanh leo quả vàng [11, 12]. Tuy nhiên, số lượng các chỉ thị này còn khiêm tốn so với kích thước hệ gen chanh leo và đặc biệt chưa có chỉ thị đặc hiệu họ gen NBS-LRR được phát triển cho dạng chanh leo quả tím phổ biến ở nước ta. Nhằm thiết lập bộ công cụ phân tử cho nghiên cứu đánh giá nguồn gen và chọn tạo giống kháng bệnh, nghiên cứu này sử dụng trình tự họ gen NBS-LRR xác định được từ hệ gen chanh leo tím để phát triển bộ chỉ thị SSR mới và kiểm chứng tính đa hình của các chỉ thị này trên một số mẫu giống chanh leo.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mẫu lá non từ 10 mẫu giống chanh leo được thu thập từ vườn lưu giữ mẫu giống của Viện Nghiên cứu Chanh leo Nafoods (Quê Phong, Nghệ An) (bảng 1).

Bảng 1. Danh sách 10 mẫu giống chanh leo sử dụng cho nghiên cứu.

Thứ tự	Ký hiệu mẫu giống	Thứ tự	Ký hiệu mẫu giống
1	CKL	6	CĐĐ
2	H4.115	7	ĐN1
3	TC(14-5)-51	8	TC(14-5)-45
4	TC(14-5)-7	9	H5-27
5	H14.7	10	(14-11)(16-6).20

Trình tự gen hoàn chỉnh bao gồm 2.000 bp trình tự ngoại vi từ đầu 5' (tính từ vị trí bắt đầu phiên mã TSS - Transcription start site) và đầu 3' (tính từ vị trí poly-A) của 161 gen NBS-LRR xác định từ hệ gen chanh leo tím (dữ liệu chưa công bố).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Xác định các locus microsatellite: Trình tự DNA của 161 gen NBS-LRR được sử dụng làm tham chiếu để phân tích tìm kiếm các microsatellite bằng công cụ MISA-web (<https://webblast.ipk-gatersleben.de/misa>) [13]. Tiêu chí để xác định các microsatellite là chiều dài motif 1, 2, 3, 4, 5 và 6 nucleotide với số lần motif lặp liên tục tương ứng là 10, 6, 5, 4, 4 và 4. Đối với các microsatellite phức hợp, các microsatellite thành phần không cách xa nhau quá 100 bp.

Kiểm tra locus microsatellite và thiết kế chỉ thị đặc hiệu: Vị trí các locus microsatellite được chú giải trên trình tự 161 gen NBS-LRR của chanh leo để kiểm chứng trước khi thiết kế các bộ mồi bằng công cụ Primer 3 tích hợp trên phần mềm Geneious v11. Các thông số thiết kế mồi bao

gồm: chiều dài trình tự 18-23 nucleotide (tối ưu là 20), hàm lượng GC 40-60%, nhiệt độ gắn mỗi tối ưu 55°C, sản phẩm nhân gen PCR dự kiến 150-300 bp. Các cặp mồi SSR đáp ứng yêu cầu được lựa chọn và tổng hợp tại Phù Sa Genomic.

Tách chiết DNA tổng số: Các mẫu lá non sau khi thu thập được xử lý, tách chiết DNA và đánh giá độ nguyên vẹn, độ tinh sạch và nồng độ theo quy trình đã áp dụng cho chanh leo [14].

Phản ứng nhân gen PCR: Phản ứng khuếch đại PCR sử dụng kit GoTaq Green Master Mix (Promega) được chuẩn bị theo hướng dẫn của nhà cung cấp với 0,5 µM mỗi mỗi loại, 25 ng DNA tổng số trong tổng thể tích 20 µl. Phản ứng khuếch đại PCR thực hiện trên máy luân nhiệt Mastercycler X50s (Eppendorf) sử dụng chu trình nhiệt bao gồm 1 chu kỳ biến tính ban đầu ở 94°C trong 5 phút, 35 chu kỳ gồm các bước biến tính ở 94°C trong 30 giây, bắt cặp mồi - khuôn ở nhiệt độ tối ưu cho từng mồi trong 30 giây, tổng hợp chuỗi ở 72°C trong 30 giây, và 1 chu kỳ tổng hợp kết thúc ở 72°C trong 4 phút. Đối với một số chỉ thị SSR có tính đặc hiệu thấp (thể hiện qua băng sản phẩm khuếch đại không đặc hiệu), chu trình phản ứng Touchdown-PCR được áp dụng theo hướng dẫn của D.J. Korbie và cs (2008) [15].

Phân tích kết quả: Sản phẩm phản ứng khuếch đại PCR được phân giải trên gel agarose 1,5% trong đệm TBE 1X ở hiệu điện thế 7V/cm trong 1 giờ (xác định nhiệt độ gắn mỗi tối ưu T_a) hoặc polyacrylamide không biến tính 8% trong đệm TAE 1X ở hiệu điện thế 12 V/cm trong 3 giờ (đánh giá tính đa hình). Bản gel sau đó được nhuộm ethidium bromide (0,5 µg/ml) trước khi chụp ảnh dưới ánh sáng UV bằng hệ thống UVP Transilluminator PLUS (Analytik Jena). Các alen được ghi nhận dựa trên kích thước thang DNA chuẩn 50 bp DNA Ladder (Thermo Scientific) hoặc ΦX174 DNA/HinfI Marker (Thermo Scientific).

2.3. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

Nghiên cứu được triển khai từ tháng 6/2022 đến tháng 9/2023 tại Viện Dược liệu và Viện Khoa học Nông nghiệp Việt Nam (Hà Nội).

3. Kết quả

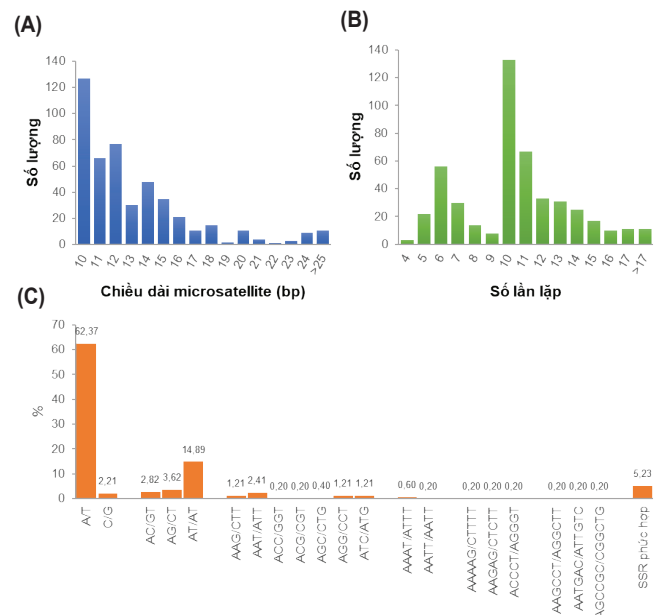
3.1. Phân bố microsatellite trên trình tự các gen họ NBS-LRR ở chanh leo

Tổng số 497 microsatellite đã được phát hiện từ 139/161 gen NBS-LRR ở chanh leo bằng công cụ MISA-web, số lượng trung bình 3,08 microsatellite/gen và mật độ trung bình 0,23 microsatellite/kb. Trong số này, 114 gen NBS-LRR (70,8%) có nhiều hơn một microsatellite (bảng 2). Trong số các microsatellite đã xác định, các motif có độ

dài 1 (mono-), 2 (di-), và 3 (tri-nucleotide) chiếm tỷ lệ nhiều nhất, lần lượt tương ứng 64,59, 21,33 và 6,84%. Các microsatellite của motif có độ dài 4 (tetra-), 5 (penta-) và 6 (hexa-nucleotide) có số lượng ít nhất. Bên cạnh đó có 26 (5,23%) microsatellite dạng phức hợp đã được xác định trên các gen NBS-LRR phân tích (bảng 2 và hình 1A).

Bảng 2. Thông tin các microsatellite xác định trên họ gen NBS-LRR ở chanh leo.

Mục	Giá trị
Số gen NBS-LRR phân tích	161
Tổng chiều dài trình tự phân tích (nu)	2.180.487
Tổng số microsatellite xác định được	497
- Số gen NBS-LRR chứa SSR	139
- Số gen NBS-LRR có nhiều hơn 1 microsatellite	114
Phân loại microsatellite theo kích thước motif	Số lượng (tỷ lệ %)
Mono-nucleotide	321 (64,59%)
Di-nucleotide	106 (21,33%)
Tri-nucleotide	34 (6,84%)
Tetra-nucleotide	4 (0,81%)
Penta-nucleotide	3 (0,6%)
Hexa-nucleotide	3 (0,6%)
Microsatellite phức hợp	26 (5,23%)



Hình 1. Thông số các microsatellite xác định trên trình tự họ gen NBS-LRR ở chanh leo. (A) Phân bố các microsatellite theo chiều dài; (B) Phân loại các microsatellite theo số lần lặp của motif; (C) Phân bố các microsatellite tính theo trình tự của từng motif.

Theo M.K Biswas và cs (2020) [16], các microsatellite được phân loại thành hai nhóm dựa trên chiều dài trình tự, bao gồm nhóm I (>20 bp) và nhóm II (≤20 bp). Ở họ gen NBS-LRR chanh leo, số microsatellite thuộc nhóm II (443) nhiều gấp 11,6 lần nhóm I (38) (hình 1A). Số motif lặp lại của các microsatellite biến thiên từ 4 đến hơn 17 lần, trong đó các microsatellite chứa các motif lặp lại 10 lần (133) và 11 lần (67) chiếm tỷ lệ cao nhất (chủ yếu là motif 1-nucleotide) (hình 1B). Về trình tự, nhóm motif A/T chiếm đa số trong các motif 1-nucleotide, trong khi đó motif AT/AT phổ biến nhất trong số các motif 2-nucleotide và motif AAT/ATT thường gặp trong số các motif 3-nucleotide của các microsatellite xác định được ở họ gen NBS-LRR ở chanh leo (hình 1C).

3.2. Thiết kế chỉ thị phân tử SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR ở chanh leo

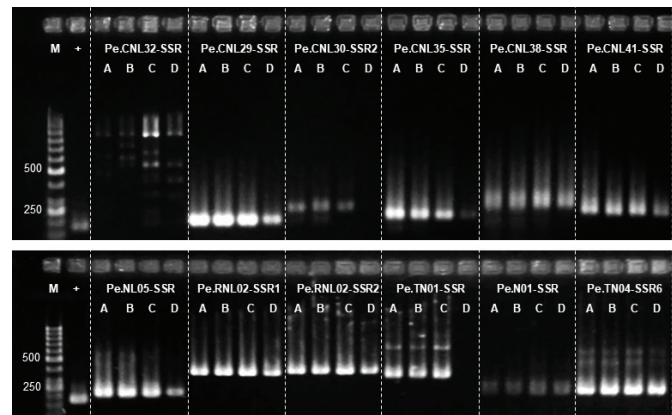
Các locus microsatellite có vị trí quá gần hai đầu trình tự gen NBS-LRR tham chiếu không đủ khoảng cách để thiết kế mỗi hoặc có thành phần trình tự hai vùng ngoại vi không đáp ứng yêu cầu thiết kế mỗi sẽ bị loại bỏ. Tổng số 405 cặp mỗi đã được thiết kế cho các microsatellite trên họ gen NBS-LRR ở chanh leo, trung bình 2,9 cặp mỗi cho mỗi gen được xác định mang microsatellite. Các cặp mỗi có sản phẩm khuếch đại dự kiến từ 175 đến 575 bp (các cặp mỗi đặc hiệu cho SSR phức hợp). Rà soát tính đặc hiệu thông qua so sánh với trình tự hệ gen chanh leo bằng công cụ BLASTn cho thấy chỉ có 22 cặp mỗi SSR (5,43%) có nhiều hơn 1 kết quả truy vấn. Các cặp mỗi này có khả năng khuếch đại nhiều hơn 1 locus nên bị loại bỏ. Các cặp mỗi còn lại (383 cặp mỗi, 94,57%) được xác định là các chỉ thị SSR tiềm năng đặc hiệu cho họ gen kháng NBS-LRR ở chanh leo.

3.3. Kiểm chứng tính hiệu dụng của bộ chỉ thị SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR ở chanh leo

Dựa trên bộ dữ liệu RNA-Seq về tính chịu lạnh [17] và phản ứng với bệnh hại [18] của các mẫu giống chanh leo, phân tích biểu hiện gen đã xác định được 35 gen NBS-LRR tiềm năng có mức độ biểu hiện gen khác biệt và tương quan với khả năng chống chịu các điều kiện bất thuận vô sinh và hữu sinh (kết quả chưa công bố). Tập trung vào nhóm gen NBS-LRR tiềm năng này, 46 chỉ thị SSR đặc hiệu cho 35 gen đã được lựa chọn để khảo sát kiểm chứng tính đặc hiệu và tính đa hình trên bộ 10 mẫu giống chanh leo.

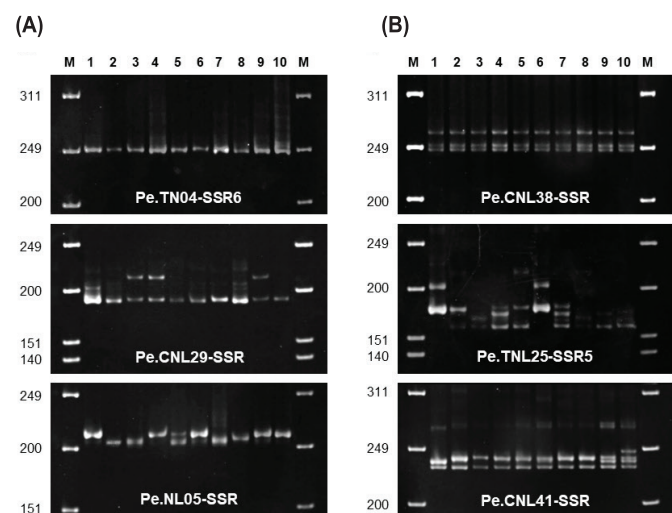
Khả năng bắt cặp đặc hiệu của các chỉ thị SSR với DNA khuôn của mẫu giống chanh leo H14.7 được đánh giá ở các nhiệt độ gắn mỗi T_a khác nhau. Kết quả khảo sát nhiệt độ gắn mỗi ghi nhận giá trị T_a tối ưu khá cao (60~62°C) cho hầu hết các chỉ thị SSR (hình 2). Đối với một số chỉ thị SSR có độ đặc hiệu kém ngay cả ở T_a cao nhất, phản ứng

Touchdown-PCR đã được thử nghiệm và cho thấy hiệu quả giảm thiểu sản phẩm khuếch đại không đặc hiệu mà không cần sử dụng các chất phụ gia bổ sung khác. Kết hợp cả hai phương pháp tối ưu, đã xác định được 32/46 chỉ thị SSR nhân bản đặc hiệu vùng trình tự mục tiêu từ 27 gen NBS-LRR tiềm năng ở chanh leo (bảng 3).



Hình 2. Kết quả khảo sát xác định nhiệt độ gắn mỗi tối ưu (T_a) của một số cặp mỗi SSR đặc hiệu gen NBS-LRR ở chanh leo. M: 50 bp DNA Ladder; +: đối chứng dương tại $T_a=54^\circ\text{C}$. Dải nhiệt độ gắn mỗi khảo sát: A: 50°C , B: 54°C , C: 58°C , D: 62°C . Giá trị T_a của các cặp mỗi được trình bày tại bảng 3.

Dựa trên giá trị T_a tối ưu, tính đa hình của 32 chỉ thị SSR đặc hiệu gen NBS-LRR tiềm năng tiếp tục được đánh giá thông qua phân tích PCR-PAGE trên 10 mẫu giống chanh leo. Kết quả cho thấy, về đa dạng số lượng alen của các locus microsatellite có 23/32 (71,87%) chỉ thị SSR là chỉ thị 2 alen (hình 3A) và 9/32 (28,13%) là chỉ thị đa alen (hình 3B). Trong khi đó, về tính đa hình, có 7/32 (21,88%)



Hình 3. Kết quả đánh giá kiểu gen của 10 mẫu giống chanh leo bằng các chỉ thị đặc hiệu gen kháng NBS-LRR. M: - Φ X174 DNA/HinfI marker; 1-10: thứ tự các mẫu giống chanh leo (danh sách theo bảng 1). Giá trị T_a của các cặp mỗi được trình bày tại bảng 2.

Bảng 3. Thông tin các chi thị SRR đặc hiệu gen NBS-LRR khuếch đại thành công ở các mẫu giống chanh leo khảo sát.

Thứ tự	Tên chi thị	Trình tự (5'-3')	Motif lặp	Ta (°C)	Kích thước alen (bp)	Phân loại chi thị		
						Hai alen	Đa alen	Đa hình
1	Pe.CN06-SSR	F: GATAAAAATTCCTTCCTCGACC R: CTACTTTTCATGCCTCGAATG	(CGACCA) ₃	56	175-260		X	X
2	Pe.CNL01-SSR1	F: ATGATATTGGGGATAGTAGGGA R: CCTGAGTAAAAGTCGATAAGGA	(G) ₁₃ ---(AT) ₉	56	413-427		X	X
3	Pe.CNL01-SSR5	F: GTTTGATTGGTGAAGGAGATAG R: ACTACCATCCACTCTAAGACTA	(AT) ₁₈	58	250-260	X		X
4	Pe.CNL05-SSR	F: CAAGGAAGTAACAGCGATTATG R: GCCAATTCATCCCTTGATC	(AT) ₇	58	300-310	X		X
5	Pe.CNL09-SSR	F: CTTGCCTTCCATTTAGCTTAAAG R: GATCCTCGTGACCACTATTAAC	(GAA) ₅	60	412-427	X		X
6	Pe.CNL16-SSR2	F: CAAATGAGACAGAAATTCGTGG R: CAGCTTCATTCGTCTTCATC	(AC) ₉	60	250-262	X		X
7	Pe.CNL16-SSR3	F: GCCCCAAGATATATTGGAATTG R: ATACAGGTCGGATTGATGAATG	(TTTTA) ₃ ---(TCTTA) ₃	60	206-225		X	X
8	Pe.CNL20-SSR	F: ATAAAACAGGGGCCCTAGATATG R: TCAGGTCGGGAAAAATCTTATG	(CCCGA) ₃	58	180-230	X		X
9	Pe.CNL22-SSR	F: AAGGAGTTTGGATCATCGTTTG R: ACTACCATCCACTCTAAGACTA	(TA) ₈	56	160-275		X	X
10	Pe.CNL29-SSR	F: GAGGGATCTTATGGAGGTTAAT R: CCGAAGACCTATCATAAGAACA	(AG) ₆	62	189-220	X		X
11	Pe.CNL30-SSR2	F: CAAGCAACTTAAGTGAGAAGAC R: ACTGAGTCATCTTTATCCCATC	(AAGCTC) ₃	58	240-270	X		
12	Pe.CNL35-SSR	F: CTTACAGCAAAAAGAAAGCA R: GGCTGTGGTGTGTGATATATA	(T) ₁₃	59*	209-239		X	X
13	Pe.CNL38-SSR	F: GAGAGAACGTTCAATTTAGTGG R: TTCATCCTTTAGTGGGTACAT	(TTAA) ₅	60*	248		X	
14	Pe.CNL41-SSR	F: TCGAGGACCAAGTAAAGTTAAG R: AAGACAGAAGACACAATAGCTC	(CA) ₆ ---(TA) ₆	60*	237-245		X	X
15	Pe.N01-SSR	F: GTGGAATTTGGAGTACTGTTT R: CATGCTCTAATATCGGATTGTG	(AAAAT) ₃ ---(ATA) ₆	45	237-255	X		
16	Pe.NL05-SSR	F: GGGCCTCATATACATAAACTG R: CCTCCTATTGTTTTCCCTTTTC	(GAACCT) ₃	60	210-220	X		X
17	Pe.RNL02-SSR	F: GACCTCTTTAAACCTCACAATG R: TCAAGTATATAGAGAGAGGCGA	(CAT) ₆	62	413-450	X		X
18	Pe.RNL02-SSR1	F: CCTTCTCTTTGTTGGTATTGTC R: GAACAGAACGTACGATTTCATC	(TA) ₆	62	371-417	X		X
19	Pe.TN01-SSR	F: GGCATTGAAGTCTAATAGAAGC R: TTTAACAGGGAGAGGAAAGATC	(A) ₁₅	58	337-382		X	X
20	Pe.TN04-SSR6	F: ATTATAACACCCCTTAACCGGTC R: GGTTGTTATGCATGATAGGTC	(GAACC) ₃	58	246	X		
21	Pe.TNL09-SSR1	F: TCACTATAAAACCCTCTTCACC R: GGAAGTGAATAGGAAGGAGTTT	(TC) ₆	50*	212-216	X		X
22	Pe.TNL14-SSR	F: CCTCAATGTAAGACAAGGAAGA R: TAATCCTCAACTCGATCTAAC	(AT) ₁₄ ---(ATATA) ₃	55	200	X		X
23	Pe.TNL19-SSR	F: GGAAGCTTTAATTCATCACCG R: CTGTGTTGGTATACAGTTTCGG	(ATA) ₈	46	204	X		
24	Pe.TNL25-SSR5	F: GGTTTTGGGCAATTTGTCATAC R: AGGATATGGACCATACACAATC	(AT) ₇	58*	175-200		X	X
25	Pe.TNL25-SSR6	F: CTACAGGATTACGTCAACTTC R: ATCAGATATCGCGACTATACAG	(GAACAAG) ₂ --- (ACAAGCA) ₂	58	221	X		
26	Pe.TNL27-SSR2	F: CAGTTGTTGGTATTGGGTAGAA R: GGATACCTTCTCGAGTTTAGT	(T) ₁₆	58	214-232	X		X
27	Pe.TNL27-SSR3	F: ACAAAAATGAGTTCGTGCGTC R: TGGCAGACAAAAAGATAGTG	(TCG) ₈	58	140-220	X		X
28	Pe.TNL28-SSR	F: TATATAGGGCAGGATTTTCACC R: ATTCATACATCTCAGCTCTCTC	(CT) ₇ ---(TA) ₆	56	175-185		X	X
29	Pe.TNL34-SSR	F: GCTAACAGAAGACATAAGTTCC R: CAGTGATATTCTACCAAGACCA	(T) ₁₄	52*	210-220	X		X
30	Pe.TNL39-SSR	F: CTTCTCGTGGAATCAATTACC R: CTATTTTCAACGTTTCACTCCC	(A) ₁₄	52	240-250	X		
31	Pe.TNL50-SSR5	F: CTGACCAAATCTGAAATGTCTC R: TGGTGTGGAAAGAAGATACTAG	(CAT) ₅	40	200 -235	X		X
32	Pe.TNL55-SSR	F: GCTAACAGAAGACATAAGTTCC R: CAGTGATATTCTACCAAGACCA	(T) ₁₄	52	213-220	X		X

*: chỉ thị áp dụng kỹ thuật Touch down - PCR.

chỉ thị đơn hình (ví dụ chỉ thị 2 alen Pe.TN04-SSR6 và chỉ thị đa alen Pe.CNL38-SSR, hình 3) và có 25/32 (78,12%) chỉ thị SSR cho đa hình (ví dụ các chỉ thị Pe.CNL29-SSR, Pe.NL05-SSR, Pe.TNL25-SSR5, và Pe.CNL41-SSR, hình 3) trên bộ 10 mẫu giống chanh leo khảo sát.

4. Bàn luận

Các yếu tố DNA lặp, bao gồm DNA lặp liên tục (tandem repeat) và DNA lặp rải rác (interspersed repeat), có đóng góp quan trọng vào sự biến thiên về kích thước và phức tạp về cấu trúc của hệ gen thực vật. Microsatellite (kích thước motif lặp <10 nucleotide) cùng với minisatellite (motif lặp dài hơn 10 nucleotide) là hai phân lớp của nhóm DNA lặp liên tục, đặc trưng bởi tính không ổn định với tỷ lệ đột biến từ 10^{-3} đến 10^{-6} qua mỗi thế hệ tế bào, cao gấp 10 lần tỷ lệ đột biến điểm xảy ra trong hệ gen. Đây cũng chính là cơ sở tạo nên tính đa hình cao của các microsatellite trong hệ gen thực vật [19]. Nghiên cứu trên các loài cây trồng cho thấy các microsatellite phân bố không đồng đều, chủ yếu tập trung ở các vùng gen không mã hóa do có tiềm năng đột biến cao [20, 21]. Tuy nhiên ở nghiên cứu này, số lượng microsatellite xác định được trên các gen NBS-LRR và vùng trình tự phụ cận là tương đối lớn (trung bình 3,08 microsatellite/gen), điều này có thể phản ánh sự đa dạng của họ gen NBS-LRR ở thực vật, thể hiện ở tính lặp lại và cấu trúc cụm gen (cluster) hình thành trên các nhiễm sắc thể [7]. Tùy theo nhóm loài, thành phần và tỷ lệ các motif microsatellite ghi nhận được là khác nhau [19]. Đối với họ gen NBS-LRR ở chanh leo, các nhóm motif A/T và AT/AT chiếm số lượng đa số (tỷ lệ lần lượt là 62,37% và 14,89%), tương ứng với kết quả xác định microsatellite trước đó từ dữ liệu giải trình tự thư viện tách dòng (BAC-end sequencing) [22] và dữ liệu trình tự hệ gen chưa hoàn chỉnh (draft-genome) [11] ở chanh leo vàng.

So với các loại chỉ thị phân tử khác, chỉ thị đồng trội SSR cho kết quả đánh giá kiểu gen ổn định và do đó mức độ tin cậy của các phân tích đa dạng di truyền, xác định đặc trưng di truyền của cá thể/loài hay lập bản đồ di truyền dựa trên dữ liệu SSR cũng cao hơn. Chính vì vậy, chỉ thị SSR được ứng dụng phổ biến trong các nghiên cứu thuộc lĩnh vực sinh học phân tử và di truyền ở nhiều đối tượng cây trồng khác nhau [22]. Đối với chanh leo, nghiên cứu xác định các gen quy định tính kháng bệnh hại và chỉ thị phân tử đặc hiệu hoặc liên kết gen kháng làm nền tảng phục vụ chọn tạo giống chanh leo kháng bệnh là hướng nghiên cứu được quan tâm. Một số nghiên cứu lập bản đồ di truyền ở

chanh leo đã được thực hiện nhằm xác định các locus quy định tính kháng nhưng chưa thành công do số lượng hạn chế của các chỉ thị phân tử so với kích thước hệ gen chanh leo không đảm bảo độ phân giải của vùng chứa locus mục tiêu [1]. Để làm phong phú thêm các chỉ thị đa hình cho chanh leo, E.J. Olivera và cs (2005) [12] đã phát triển 10 chỉ thị SSR từ thư viện tách dòng hệ gen, trong khi đó S. Araya và cs (2017) [11] thông qua phân tích bộ dữ liệu trình tự hệ gen chưa hoàn chỉnh đã phát triển 42 chỉ thị SSR khác. Trong nghiên cứu này, 383 chỉ thị SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR ở chanh leo đã được thiết kế thông qua các phân tích *in-silico*. Kết quả kiểm chứng thực nghiệm 32 chỉ thị SSR trên bộ 10 mẫu giống chanh leo cho thấy, mặc dù đã sàng lọc tính đặc hiệu bằng công cụ BLAST cũng như tối ưu nhiệt độ gắn mồi T_a , một số chỉ thị SSR vẫn có khả năng khuếch đại các locus khác ngoài vùng mang microsatellite mục tiêu. Theo E. Guichoux và cs (2011) [23], điều kiện PCR bao gồm nhiều yếu tố ảnh hưởng và không hoàn toàn nghiêm ngặt có thể là nguyên nhân của hiện tượng này. Ngoài ra, do bản chất đa dạng của họ gen NBS-LRR, việc phát sinh bản sao của một gen NBS-LRR trong hệ gen hoàn toàn có thể xảy ra ở một số nguồn gen ở các điều kiện áp lực tiến hóa bệnh hại khác nhau, như là một cơ chế đảm bảo nguồn alen gen kháng phong phú trong quá trình tiến hóa gen kháng - gen gây bệnh mang tính tuần tự kế thừa của mô hình gen-đối-gen [24]. Ngoài ra, tỷ lệ các chỉ thị SSR đa hình đạt 78,12% phần nào đã phản ánh sự đa dạng alen tương đối cao của các gen NBS-LRR ở các mẫu giống chanh leo, khẳng định tiềm năng ứng dụng trong đánh giá đa dạng di truyền gen kháng và nghiên cứu lập bản đồ di truyền, chọn tạo giống chanh leo bằng chỉ thị phân tử trong thời gian tới.

5. Kết luận

Nghiên cứu này đã xác định các locus microsatellite và thiết kế được 383 chỉ thị SSR đặc hiệu gen NBS-LRR ở chanh leo. Trong số này, 25 chỉ thị đặc hiệu cho các gen NSB-LRR tiềm năng có biểu hiện liên quan đến phản ứng stress sinh học và phi sinh học đã được kiểm chứng thực nghiệm về tính đặc hiệu và tính đa hình trên bộ mẫu giống chanh leo. Các chỉ thị đều khuếch đại được locus microsatellite với kích thước như thiết kế và có sự đa dạng về số lượng các alen, phản ánh đúng bản chất di truyền của họ gen NBS-LRR. Các chỉ thị SSR đặc hiệu gen NBS-LRR sẽ là công cụ bổ sung có giá trị cho công tác đánh giá nguồn gen kháng và nghiên cứu chọn tạo giống chanh leo kháng bệnh hại bằng chỉ thị phân tử trong thời gian tới.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.B.M.C. Silva, F.G. Faleiro, O.N.D. Jesus, et al. (2018), “Passion fruit (*Passiflora* spp.) breeding”, *Advances in Plant Breeding Strategies: Fruit*, Springer International Publishing, **3**, pp.929-951.
- [2] X. He, F. Luan, Y. Yang, et al. (2020), “*Passiflora edulis*: An insight into current researches on phytochemistry and pharmacology”, *Frontiers in Pharmacology*, **11**, DOI: 10.3389/fphar.2020.00617.
- [3] D.H. Do, Y.H. Chong, V.C. Ha, et al. (2021), “Characterization and detection of passiflora mottle virus and two other potyviruses causing passion fruit woodiness disease in Vietnam”, *Phytopathology*, **111**(9), pp.1675-1685, DOI: 10.1094/PHYTO-10-20-0481-R.
- [4] M.A. Gururani, J. Venkatesh, C.P. Upadhyaya, et al. (2012), “Plant disease resistance genes: Current status and future directions”, *Physiol. Mol. Plant Pathol.*, **78**, pp.51-65, DOI: 10.1016/j.pmpp.2012.01.002.
- [5] J. Niu, N. Guo, J. Sun, et al. (2017), “Fine mapping of a resistance gene RpsHN that controls *Phytophthora sojae* using recombinant inbred lines and secondary populations”, *Frontiers in Plant Sciences*, **8**, DOI: 10.3389/fpls.2017.00538.
- [6] F. Jupe, K. Witek, W. Verweij, et al. (2013), “Resistance gene enrichment sequencing (RenSeq) enables reannotation of the NB-LRR gene family from sequenced plant genomes and rapid mapping of resistance loci in segregating populations”, *Plant Journal*, **76**(3), pp.530-544, DOI: 10.1111/tj.12307.
- [7] T.D. Trung, T.H. Linh (2021), “*In-silico* genome-wide identification and characterisation of NBS-LRR gene family in banana *Musa acuminata*”, *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **63**(12), pp.52-58, DOI: 10.31276/VJST.63(12).52-58 (in Vietnamese).
- [8] D. Ma, S. Dong, S. Zhang, et al. (2021), “Chromosome-level reference genome assembly provides insights into aroma biosynthesis in passion fruit (*Passiflora edulis*)”, *Molecular Ecology Resources*, **21**(3), pp.955-968, DOI: 10.1111/1755-0998.13310.
- [9] S. Amiteye (2021), “Basic concepts and methodologies of DNA marker systems in plant molecular breeding”, *Heliyon*, **7**(10), DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e08093.
- [10] D. Tautz (1989), “Hypervariability of simple sequences as a general source for polymorphic DNA markers”, *Nucleic Acids Res.*, **17**(16), pp.6463-6471, DOI: 10.1093/nar/17.16.6463.
- [11] S. Araya, A.M. Martins, N.T.V. Junqueira, et al. (2017), “Microsatellite marker development by partial sequencing of the sour passion fruit genome (*Passiflora edulis* Sims)”, *BMC Genomics*, **18**(1), DOI: 10.1186/s12864-017-3881-5.
- [12] E.J. Olivera, J.G. Pádua, M.I. Zucchi, et al. (2005), “Development and characterization of microsatellite markers from the yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*)”, *Mol. Ecol. Notes*, **5**(2), pp.331-333, DOI: 10.1111/j.1471-8286.2005.00917.x.
- [13] S. Beier, T. Thiel, T. Münch, et al. (2017), “MISA-web: A web server for microsatellite prediction”, *Bioinformatics*, **33**(16), pp.2583-2585, DOI: 10.1093/bioinformatics/btx198.
- [14] T.D. Trung, N.V. Viet, B.Q. Dang (2022), “Genetic diversity and population structure of passion fruit (*Passiflora edulis* Sim.) accessions revealed by SRAP and ISSR markers”, *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **20**(4), pp.425-435.
- [15] D.J. Korbie, J.S. Mattick (2008), “Touchdown PCR for increased specificity and sensitivity in PCR amplification”, *Nat. Protoc.*, **3**(9), pp.1452-1456, DOI: 10.1038/nprot.2008.133.
- [16] M.K. Biswas, M. Bagchi, U.K. Nath, et al. (2020), “Transcriptome wide SSR discovery cross-taxa transferability and development of marker database for studying genetic diversity population structure of *Lilium* species”, *Scientific Reports*, **10**(1), DOI: 10.1038/s41598-020-75553-0.
- [17] Y. Wu, W. Huang, Q. Tian, et al. (2021), “Comparative transcriptomic analysis reveals the cold acclimation during chilling stress in sensitive and resistant passion fruit (*Passiflora edulis*) cultivars”, *PeerJ*, **9**, DOI: 10.7717/peerj.10977.
- [18] F. Ma, H. Zhou, Y. Xu, et al. (2023), “Comprehensive analysis of bZIP transcription factors in passion fruit”, *iScience*, **26**(4), DOI: 10.1016/j.isci.2023.106556.
- [19] R. Gemayel, J. Cho, S. Boeynaems, et al. (2012), “Beyond junk-variable tandem repeats as facilitators of rapid evolution of regulatory and coding sequences”, *Genes (Basel)*, **3**(3), pp.461-480, DOI: 10.3390/genes3030461.
- [20] G. Bhattarai, A. Shi, D.R. Kandel, et al. (2021), “Genome-wide simple sequence repeats (SSR) markers discovered from whole-genome sequence comparisons of multiple spinach accessions”, *Scientific Reports*, **11**(1), DOI: 10.1038/s41598-021-89473-0.
- [21] S.R. McCouch, L. Teytelman, Y. Xu, et al. (2002), “Development and mapping of 2240 new SSR markers for rice (*Oryza sativa* L.)”, *DNA Res.*, **9**(6), pp.199-207, DOI: 10.1093/dnares/9.6.199.
- [22] M.L. Vieira, L. Santini, A.L. Diniz, et al. (2016), “Microsatellite markers: What they mean and why they are so useful”, *Genet. Mol. Biol.*, **39**(3), pp.312-328, DOI: 10.1590/1678-4685-GMB-2016-0027.
- [23] E. Guichoux, L. Lagache, S. Wagner, et al. (2011), “Current trends in microsatellite genotyping”, *Mol. Ecol. Resour.*, **11**(4), pp.591-611, DOI: 10.1111/j.1755-0998.2011.03014.x.
- [24] E.J. Andersen, S. Ali, E. Byamukama, et al. (2018), “Disease resistance mechanisms in plants”, *Genes*, **9**(7), DOI: 10.3390/genes9070339.

Nghiên cứu phát triển hệ thống tính toán dự báo và thu thập dữ liệu nghiên cứu sâu keo mùa thu trên cây ngô

Hoàng Thị Điệp^{1*}, Nguyễn Thị Ánh Dương¹, Nguyễn Kiến Thái Dương¹, Nguyễn Duy Vũ¹,
Luu Thị Quỳnh Trang¹, Trần Thị Thu Phương², Phạm Minh Triển^{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

²Học viện Nông nghiệp Việt Nam, thị trấn Trâu Quỳ, huyện Gia Lâm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 3/3/2023; ngày chuyển phản biện 6/3/2023; ngày nhận phản biện 27/3/2023; ngày chấp nhận đăng 30/3/2023

Tóm tắt:

Trong những năm gần đây, việc trồng ngô trên toàn thế giới gặp thách thức lớn bởi sự gia tăng nhanh chóng của sâu keo mùa thu (*Spodoptera frugiperda*, tên tiếng Anh là Fall armyworm - FAW). Để duy trì mật độ ấu trùng dưới ngưỡng thiệt hại kinh tế, chúng ta cần có các giải pháp liên ngành kịp thời hỗ trợ nông nghiệp như sử dụng dịch tể học bảo vệ thực vật, internet vạn vật và các phương pháp khoa học dữ liệu thực hiện phát hiện sớm, theo dõi, dự báo và đưa ra các lựa chọn thông minh. Việc lên kế hoạch phòng trừ đúng thời điểm sẽ tránh phun thuốc trừ sâu bừa bãi, gây lãng phí và ảnh hưởng đến môi trường xung quanh. Trong nghiên cứu này, các tác giả đề xuất phát triển hệ thống phần mềm iFAWcast xây dựng trên nền tảng web và mobile, tự động dự báo, cảnh báo và thu thập dữ liệu nghiên cứu FAW trên cây ngô ở Việt Nam. Hệ thống có 3 thành phần chính: (i) Công cụ dự báo, cảnh báo dịch FAW tự động trên nền tảng web; (ii) Công cụ quản lý báo cáo nông nghiệp, dự báo, cảnh báo và người dùng trên nền tảng web; (iii) Ứng dụng trên nền tảng mobile cung cấp dịch vụ theo dõi dự báo, cảnh báo dịch FAW đến người nông dân tùy vị trí địa lý. Hệ thống iFAWcast có lõi tính toán tự động cập nhật dự báo thời tiết từ API Visual Crossing, API OpenWeatherMap và dựa trên công thức tổng tích ôn hữu hiệu xây dựng riêng cho FAW trên cây ngô ở Việt Nam. Hệ thống được phát triển và thử nghiệm dựa trên dữ liệu thu thập trực tiếp từ đồng ruộng để kiểm chứng đã cho kết quả với độ chính xác cao, đáng tin cậy.

Từ khóa: cảnh báo sớm, cây ngô, sâu keo mùa thu, thời tiết.

Chỉ số phân loại: 2.2

1. Đặt vấn đề

Ngô là loại ngũ cốc quan trọng thứ ba sau lúa mì và gạo trên toàn cầu [1]. Ngoài ra, ngô là loại cây truyền thống được sử dụng làm lương thực, thức ăn chăn nuôi và gia súc. Hiện nay, nhu cầu về ngô đang rất lớn trên toàn cầu, nhất là khi ngô được sử dụng như hạt dinh dưỡng. Ở Việt Nam, ngô là nguồn lương thực đứng thứ hai chỉ sau lúa gạo, đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển kinh tế nông nghiệp cũng như đảm bảo nguồn lương thực của nước nhà. Tuy nhiên, có nhiều yếu tố đã cản trở việc đạt sản lượng theo kế hoạch người nông dân đề ra như thời tiết, sâu bệnh... FAW là một trong những loài côn trùng tác động trực tiếp, mạnh mẽ đến sản lượng ngô không chỉ ở Việt Nam mà còn được báo cáo trên toàn cầu.

FAW là loài côn trùng đa thực nguy hiểm, đặc hữu ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới, có nguồn gốc và bùng phát đầu tiên ở châu Mỹ, sau đó lần đầu tiên được nhìn thấy ở châu Phi vào tháng 1/2016 [2]. Kể từ đó, dịch hại đã lan rộng hơn 100 quốc gia trên thế giới chỉ sau thời gian ngắn [3]. Đây là loài dịch hại có tính đa thực cao, được báo cáo tấn

công hơn 350 cây ký chủ có tính thương mại và phi thương mại trên 76 họ thực vật [3]. FAW có thể ăn hơn 80 loài thực vật khác nhau bao gồm ngô, bông, lúa, kê, đậu phộng, các loài thực vật dại và cây trồng khác... [4]. Tuy nhiên, ngô là đối tượng chính của dịch hại này. Tồn thất năng suất trực tiếp có thể xảy ra do ấu trùng ăn phần đang phát triển hoặc trưởng thành của cây thu hoạch (như xâm nhập vào bắp ngô và ăn lõi ngô, hoặc ăn trực tiếp hạt) [5], do đó trực tiếp làm giảm sản lượng. Mất năng suất gián tiếp có thể xảy ra do rụng lá, điều này có thể làm giảm sản lượng ngũ cốc do giảm diện tích quang hợp, hoặc mất cây con. Tồn thất chất lượng do FAW gây ra cũng có thể phát sinh khi thức ăn của ấu trùng giới thiệu các loại nấm hoại sinh và gây bệnh, làm ô nhiễm độc tố nấm mốc trong hạt [6].

Loài sâu này đã gây ra thiệt hại kinh tế nông nghiệp nặng nề. Ở Trung Quốc, ước tính có khoảng 31 tỉnh bị thiệt hại, trung bình mỗi tỉnh thiệt hại khoảng 5-10 triệu USD [7]. Tại châu Phi, Ghana là nước bị thiệt hại nặng nề nhất, theo báo cáo của CABI dịch FAW đã tiêu tốn của nước này khoảng 162 triệu USD vào năm 2017 và ảnh hưởng tới 500.000 tấn

*Tác giả liên hệ: Email: diepht@vnu.edu.vn, trienpm@vnu.edu.vn

Research and development of a predictive system for fall armyworm early warning on maize crop

Thi Diep Hoang^{1*}, Thi Anh Duong Nguyen¹,
Kien Thai Duong Nguyen¹, Duy Vu Nguyen¹,
Thi Quynh Trang Luu¹, Thi Thu Phuong Tran²,
Minh Trien Pham^{1*}

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

²Vietnam National University of Agriculture,
Trau Quy Town, Gia Lam District, Hanoi, Vietnam

Received 3 March 2023; revised 27 March 2023; accepted 30 March 2023

Abstract:

The rapid increase in fall armyworms (FAW, *Spodoptera frugiperda*) in recent years has posed major challenges to maize growers around the globe. To keep larval density below the economic threshold, we need interdisciplinary agricultural solutions like plant protection epidemiology, the Internet of Things, and scientific data techniques for early detection, monitoring, forecasting, and making informed decisions. Pest control should be planned ahead of time to prevent indiscriminate pesticide spraying, waste, and a negative effect on the environment. In this study, the authors plan to create a comprehensive iFAWcast software system that will automatically predict, alert, and gather research data on fall armyworms on maize crops in Vietnam. The system is comprised of three major components: (i) An automatic forecasting and alerting tool for fall armyworm outbreaks on the web platform; (ii) An agriculture reporting, forecasting, alerting, and user management tool on the web platform; and (iii) A mobile app that provides forecasting and alerting services on fall armyworms to farmers based on their geographical location. The iFAWcast system includes a central computation that dynamically updates weather forecasts from the Visual Crossing API and the OpenWeatherMap API, as well as a formula for the effective cumulative temperature based on the characteristics of fall armyworms on maize crops in Vietnam. The developed system was tested using data collected straight from the field, yielding extremely accurate and dependable results.

Keywords: early warning, fall armyworms, maize, weather.

Classification number: 2.2

ngô và lúa miến [8]. Đã có thống kê 12 quốc gia bị thiệt hại do FAW nặng nề nhất ở châu Phi, trong đó Nigeria thiệt hại 3271,8 triệu USD [8]. Ở Hoa Kỳ, ước tính giá trị sản lượng bị mất do FAW hàng năm khoảng 300 triệu USD và tăng trên 500 triệu USD vào các năm bùng dịch lớn [9].

Với sự phát tán khủng khiếp, FAW có thể di chuyển như các loài côn trùng bướm khác với hơn 1.600 km chỉ trong 30 giờ [10] khi là ấu trùng bướm. Rất nhanh chóng, vào năm 2019, Việt Nam đã có những phát hiện đầu tiên về dịch bệnh này. FAW đã gây nhiều tổn hại cho kinh tế nông nghiệp Việt Nam. Cụ thể, theo báo cáo của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, FAW đã gây thiệt hại khoảng 15.000 ha khi mới phát hiện vào năm 2019, gây thiệt hại nặng ở các tỉnh miền núi phía Bắc và Tây Nguyên [11].

Hiện nay để chống lại FAW, nông dân ở các nước vẫn sử dụng các biện pháp thủ công vật lý và biện pháp hóa học như phun thuốc trừ sâu. Trong đó chủ yếu là sử dụng thuốc trừ sâu. Đây là biện pháp vô cùng tốn kém, song ít hiệu quả so với kỳ vọng. Đồng thời biện pháp này có thể gây dư thừa thuốc trừ sâu cho sản phẩm, đất bạc màu, ô nhiễm nguồn nước, đất.

Với những thách thức nêu trên, trong nghiên cứu này, chúng tôi đề xuất một giải pháp liên ngành - kết hợp dịch tễ học bảo vệ thực vật, khoa học dữ liệu và IoT cho bài toán kiểm soát FAW và giới thiệu iFAWcast - một hệ thống hoàn thiện cài đặt giải pháp này. Hệ thống có 3 thành phần chính: (i) Công cụ dự báo, cảnh báo dịch FAW tự động trên nền tảng web; (ii) Công cụ quản lý báo cáo, nông nghiệp, dự báo, cảnh báo và người dùng trên nền tảng web, (iii) Ứng dụng trên nền tảng mobile cung cấp dịch vụ theo dõi dự báo, cảnh báo dịch FAW tùy biến địa điểm. Với iFAWcast, chúng tôi đưa ra kết quả dự báo, khuyến cáo người nông dân chỉ phun một lần cho đồng ruộng. Từ đó, mang lại hiệu quả cao, tiết kiệm chi phí, nếu áp dụng trên các đơn vị trồng chuyên nghiệp thì đây là giải pháp rất kinh tế. Bên cạnh đó, còn giúp giảm lượng lớn thuốc trừ sâu trong cây trồng cũng như giảm các vấn đề ô nhiễm do dư lượng thuốc bảo vệ thực vật.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Việc xác định được thời điểm trưởng thành rộ của FAW có ý nghĩa lớn đối với người nông dân trong quá trình canh tác. Dự báo thời điểm bùng dịch cho phép người dân có kế hoạch phòng trừ hiệu quả. Để mô hình cảnh báo hiệu quả, các thông tin về số lượng sâu trưởng thành, điều kiện thời tiết, tình trạng cây trồng cần phải được thu thập. Thông qua các mô hình toán học về tổng tích ôn hữu hiệu, thời điểm sâu trưởng thành rộ sẽ được dự báo.

Hầu hết các loại côn trùng, bao gồm cả bướm đêm FAW đều giao tiếp với nhau thông qua pheromone. Pheromone là hormon do bướm cái tiết ra để gửi tín hiệu thu hút bướm

đêm đực [12]. Các nhà khoa học đã lợi dụng điều này để tạo ra pheromone tổng hợp được sử dụng làm bả trong bẫy để theo dõi và kiểm soát dịch hại. Người nông dân đặt bẫy pheromone để kiểm soát sự lây lan của côn trùng bằng cách giữ bướm đực tránh xa bướm cái, hay còn gọi là gián đoạn giao phối. Từ đó, quy mô quần thể của côn trùng sẽ giảm vì bướm cái không thể đẻ trứng. Hiệu quả của bẫy pheromone phụ thuộc vào các yếu tố như hình dạng của bẫy và khả năng mỗi có thể cung cấp pheromone giới tính cần thiết để thu hút. Đây là biện pháp thân thiện với môi trường, rẻ, được sử dụng chủ yếu để kiểm soát loài. Tuy nhiên, sử dụng bẫy yêu cầu người dùng có chuyên môn cao để mang lại hiệu quả tốt. Vì vậy, bẫy pheromone ít được người nông dân sử dụng với mục đích diệt trừ dịch hại, chủ yếu được sử dụng với mục đích quản lý dịch hại.

Tổng tích ôn hữu hiệu hay còn được biết đến là GDD (Growing degree days) hoặc cũng có thể là GDUs (Growing degree units), là một phương pháp heuristic trong hiện tượng học, để ước tính thời gian chuyển đổi hình thái học ở thực vật và động vật [12-14]. Phương pháp này là thước đo tích lũy nhiệt, được sử dụng để dự đoán tốc độ phát triển của thực vật, động vật. Nguyên lý hoạt động của phương pháp tổng tích ôn hữu hiệu dựa trên quan sát rằng: tốc độ phát triển của các sinh vật biến nhiệt phụ thuộc vào môi trường.

Mỗi giai đoạn phát triển của sinh vật có tổng nhu cầu nhiệt riêng. Đối với nhiều loài côn trùng gây hại, lượng nhiệt tích lũy cụ thể (đơn vị nhiệt) trên ngưỡng nhiệt độ thấp hơn cần thiết để kích hoạt sự kiện vòng đời đã được định lượng là "hằng số nhiệt" [15].

Sự phát triển có thể được ước tính bằng cách tích lũy giữa các ngưỡng nhiệt độ trong suốt mùa. Mỗi loài yêu cầu một số ngày xác định để hoàn thành quá trình phát triển của nó. Số ngày tích lũy từ điểm xuất phát có thể giúp dự báo khi nào sẽ đạt đến một giai đoạn phát triển. Ngày bắt đầu tích lũy tích ôn, được gọi là ngày cố định sinh học (thường dựa trên các sự kiện sinh học cụ thể như ngày trồng, lần đặt bẫy pheromone đầu tiên hoặc lần xuất hiện đầu tiên của dịch hại). Nhiệt độ được tích lũy từng ngày thường xuyên đạt đến ngưỡng nhiệt để chuyển hóa thành giai đoạn khác của côn trùng theo đặc trưng loài, được tính như công thức:

$$GDD = \int (T(t) - T_{base}) dt \quad (1)$$

trong đó: T_{base} : nhiệt độ phát dục đặc trưng; $T(t)$: nhiệt độ tại thời điểm t ; dt : là biến tích phân theo thời gian.

Từ phương trình trên, có nhiều cách để diễn giải tính toán GDD một cách đơn giản cho các mô hình tùy thuộc vào dữ liệu của mô hình và độ nhạy cảm với nhiệt độ đặc trưng của dịch bệnh. Hiện nay có 2 cách tính GDD phổ biến là (1) tính theo nhiệt độ trung bình của ngày và (2) tính theo nhiệt độ tối thiểu hoặc tối đa của ngày.

Việc sử dụng các mô hình hình thái học như trên cho các hành động kiểm soát thời gian, trùng khớp với tính nhạy cảm cao nhất của sinh vật mục tiêu tối ưu hóa hiệu quả bằng cách tận dụng các giai đoạn sống nhạy cảm, giảm sử dụng hóa chất, tiết kiệm thời gian và tiền bạc, giảm thiểu ảnh hưởng đến các loài không mục tiêu. Để sử dụng tốt mô hình hình thái học cần có sự hiểu biết về thời điểm các loài xâm lấn sẽ chuyển đổi giữa các vòng đời khác nhau, hoặc các giai đoạn hình thái học có thể tạo điều kiện thuận lợi cho hoạt động chuyển đổi các giai đoạn vòng đời.

Để ước tính độ tuổi FAW, hệ thống sử dụng phương pháp tổng tích ôn hữu hiệu. Trong một ngày quần thể được coi là đang ở mức tuổi nhất định nếu lượng tổng tích ôn của quần thể trong ngày đó lớn hơn ngưỡng tổng tích ôn của độ tuổi đó. Tổng tích ôn được tính bằng tổng lượng tổng tích ôn tích lũy được trong mỗi ngày. Công thức tính tổng tích ôn hữu hiệu (K) như sau:

$$K = x(t_n - t_0) \quad (2)$$

trong đó: K : tổng tích ôn hữu hiệu (là một hằng số nhiệt độ có hiệu quả cho sự phát dục của mỗi loài côn trùng); t_n : nhiệt độ môi trường; t_0 : nhiệt độ khởi điểm phát dục; x : thời gian phát dục; t_0 và K : hằng số không đổi.

Các đặc trưng của FAW [16] được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Số liệu đặc trưng t_0 và K của FAW.

Giai đoạn	Nhiệt độ phát dục (t_0)	K từng giai đoạn (K_i)	Tổng tích ôn hữu hiệu (K)
Trứng	15	38	38
Sâu non 1	14	37	75
Sâu non 2	14	20	95
Sâu non 3	14	23	118
Sâu non 4	14	24	142
Sâu non 5	14	40	182
Sâu non 6	14	51	233
Nhộng	13	114	347

Khi tích lũy mỗi ngày đạt ngưỡng lớn hơn hoặc bằng các giá trị đã cho như ở bảng 1, mô hình sẽ đưa ra dự đoán đó là thời điểm rộ của giai đoạn sâu tương ứng theo phương pháp GDD. Chúng tôi đưa ra một ví dụ đơn giản, khi tích lũy hôm trước là 85, K tích lũy hôm nay đạt 100. Vậy mô hình sẽ đưa ra thông báo hôm nay là thời điểm rộ sâu non 2 (đối chiếu bảng 1) theo đúng như lý thuyết tổng tích ôn đã được giới thiệu ở trên. Trong mô hình này, dữ liệu thời gian rộ của FAW trưởng thành được cập nhật liên tục dựa vào việc bẫy pheromone của chuyên gia và dữ liệu đó chỉ được phục vụ tính độ tuổi rộ tiếp theo trong một vòng đời.

3. Mô hình đề xuất

Trong mô hình này, bẫy pheromone để bẫy sâu trưởng thành rõ nhằm xác định thời gian trưởng thành rõ có thể được sử dụng kết hợp. Để tối ưu, bẫy khuyến nghị được treo vào ngày bắt đầu gieo trồng. Do đó, mô hình sẽ tự động tính dự báo tuổi sâu giả định ngày gieo trồng là ngày trưởng thành rõ.

Bên cạnh đưa ra dự báo, mô hình có thể tính toán được cảnh báo dựa vào việc kết hợp tuổi sâu và tuổi cây. Cụ thể, chúng tôi dựa trên cơ sở vòng đời của sâu gồm các giai đoạn: trưởng thành, trứng, sâu non 1, sâu non 2, sâu non 3, sâu non 4, sâu non 5, sâu non 6 và nhộng. Chu trình phát triển của cây ngô được xem là gồm các giai đoạn: cây non, cây con và cây trưởng thành. Mức độ nguy hiểm khi các giai đoạn cây ngô kết hợp bị ăn bởi các giai đoạn sâu sẽ có kết quả như ở bảng 2.

Mô hình tổng quan hệ thống đề xuất được thể hiện ở hình 1, gồm:

1) Công cụ tính toán tự động (công cụ 1): Công cụ này cài đặt trên nền web phương pháp dự báo đã bàn trong công thức (2).

2) Công cụ quản lý dữ liệu (công cụ 2): Công cụ được cài đặt trên nền tảng web giúp số hóa việc quản lý báo cáo nông nghiệp, dự báo, cảnh báo và người dùng. Dữ liệu này được hệ thống lưu lại để phục vụ các nghiên cứu khoa học dữ liệu tiếp theo về FAW và quản lý FAW.

3) Dịch vụ theo dõi qua mobile (công cụ 3): Công cụ này được cài đặt trên nền tảng mobile và cho phép nông dân theo dõi dự báo, cảnh báo dịch FAW tùy vị trí địa lý.

4) Dữ liệu khảo sát đồng ruộng cho tuổi sâu và tuổi cây: Chuyên gia nông nghiệp sẽ nhập các thông tin này cho hệ thống thông qua công cụ 2 (quản lý dữ liệu).

5) Dữ liệu thời tiết: mỗi ngày, công cụ 1 (tự động

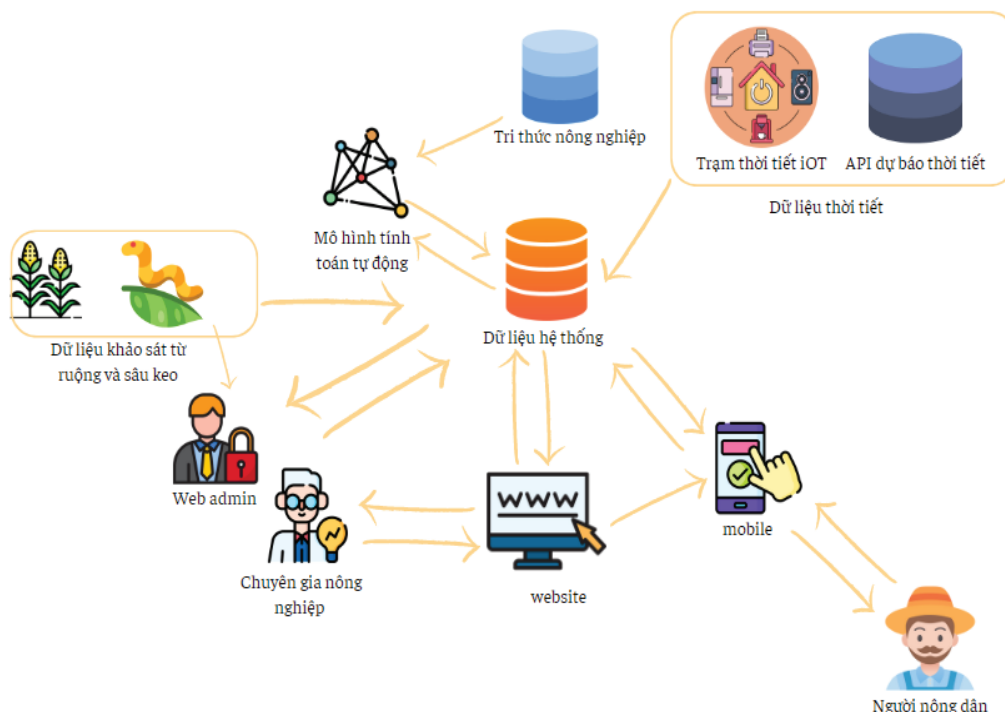
Bảng 2. Mức độ nguy hiểm của FAW với cây ngô.

	Cây non	Cây con	Cây trưởng thành
Trưởng thành	Mức 1	Mức 1	Mức 1
Trứng	Mức 1	Mức 1	Mức 1
Sâu non 1	Mức 1	Mức 1	Mức 1
Sâu non 2	Mức 2	Mức 2	Mức 1
Sâu non 3	Mức 2	Mức 2	Mức 1
Sâu non 4	Mức 3	Mức 3	Mức 1
Sâu non 5	Mức 3	Mức 3	Mức 1
Sâu non 6	Mức 3	Mức 3	Mức 1
Nhộng	Mức 1	Mức 1	Mức 1

Mức độ nguy hiểm nhất là mức độ 3, mức độ nhẹ nhất là mức độ 1.

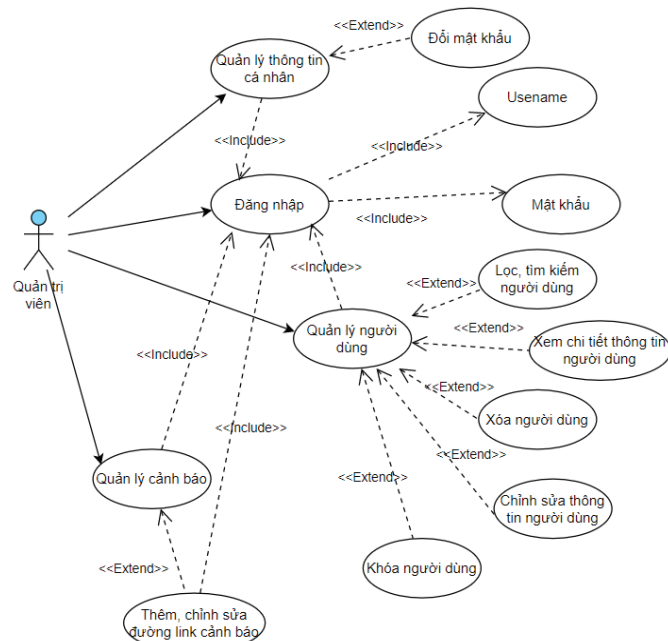
dự báo cảnh báo) sẽ tự động truy xuất và lưu trữ dữ liệu này cho những khu vực gieo trồng được quản lý. Nhóm chúng tôi sử dụng dữ liệu thời tiết được cập nhật từ: API Visual Crossing (<https://www.visualcrossing.com/>) và API OpenWeatherMap (<https://openweathermap.org/>).

Trong quá trình thực hiện nghiên cứu, OpenWeatherMap cập nhật chính sách và cắt dữ liệu trả về trong bản miễn phí chỉ còn dự báo 5 ngày, do đó mặc định tính toán hiện tại của iFAWcast dùng API Visual Crossing.

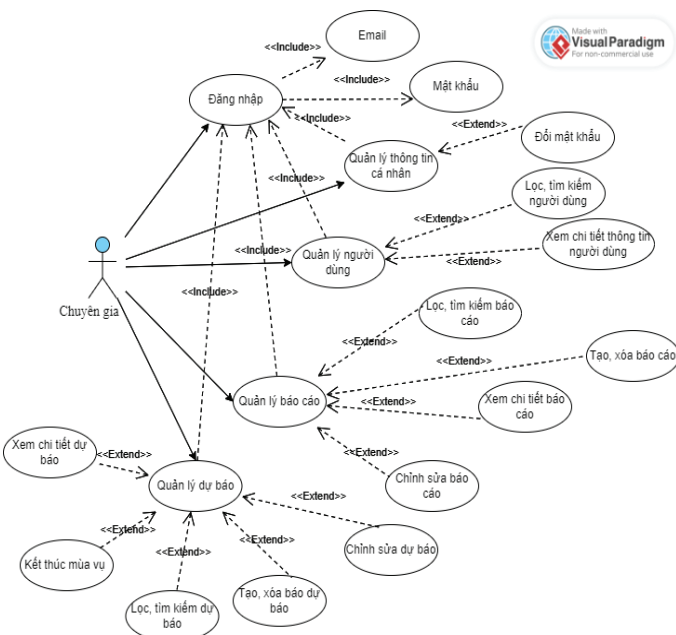


Hình 1. Mô hình tổng quan hệ thống.

Chúng tôi cung cấp đặc tả và thiết kế trong việc phát triển 3 công cụ của hệ thống iFAWcast. Hệ thống dựa trên hai kênh đang được sử dụng phổ biến nhất là web app và mobile (ứng dụng trên điện thoại) để tiện cho người nông dân dễ dàng theo dõi. Hệ thống của chúng tôi sẽ phân quyền chuyên gia và quản trị viên (admin) sử dụng web và người nông dân sẽ sử dụng điện thoại thông minh (hình 2).

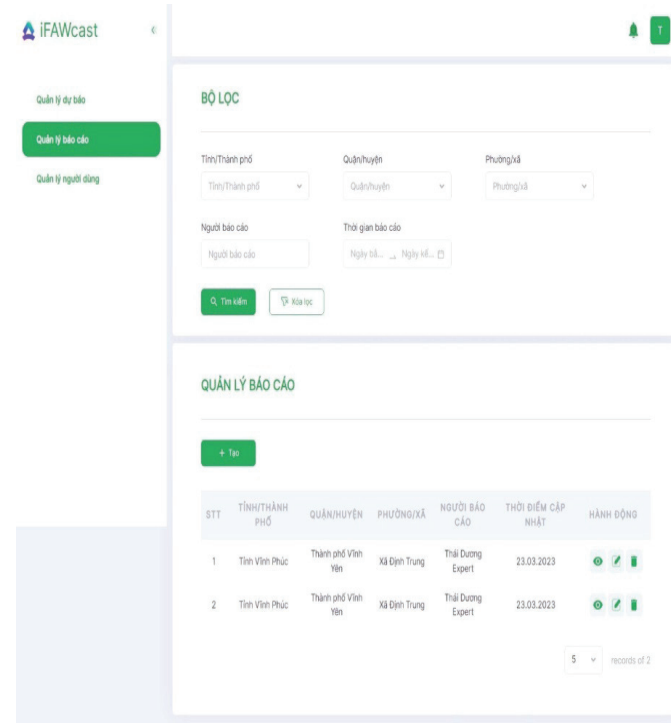


Hình 2. Biểu đồ tổng quan của hệ thống phát triển trên nền tảng web và di động.

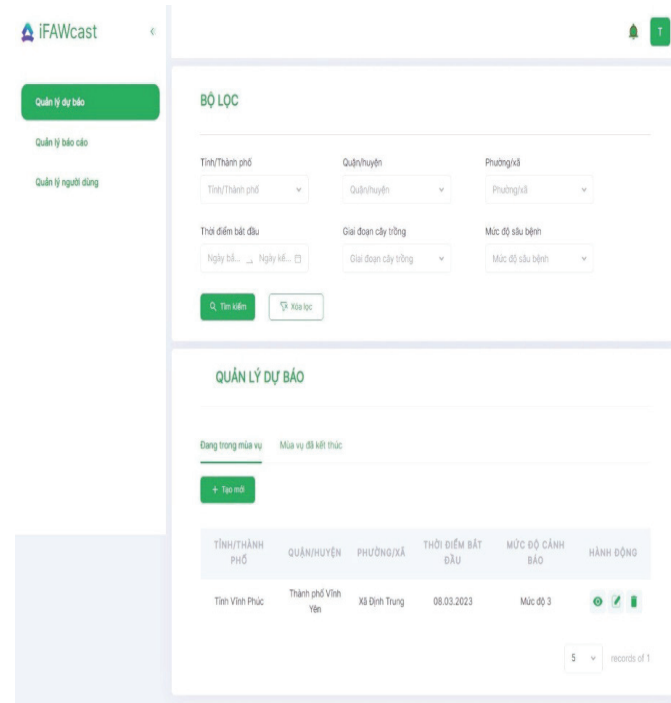


Hình 3. Biểu đồ tổng quan thể hiện mối quan hệ giữa các ca sử dụng dành cho chuyên gia.

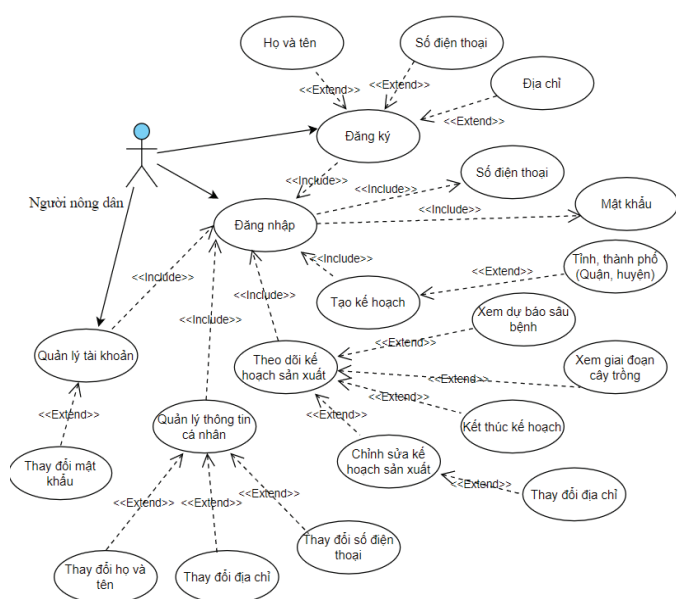
Hình 3 là các biểu đồ thể hiện mối quan hệ giữa các ca sử dụng, thiết kế sơ đồ này là bước tất yếu để xây dựng hệ thống trong công nghệ phần mềm. Sau bước đặc tả tính năng như trên, chúng tôi thiết kế giao diện của các công cụ như quản lý báo cáo (hình 4) và quản lý dự báo (hình 5).



Hình 4. Giao diện “quản lý báo cáo” của chuyên gia.



Hình 5. Giao diện “quản lý dự báo” của chuyên gia.



Hình 6. Mô hình tổng quan chức năng phục vụ người nông dân.

Như đã mô tả ở hình 6, người dùng di động (người nông dân) có thể đăng ký, đăng nhập và quản lý tài khoản của mình để theo dõi các thông tin về tình trạng FAW theo địa điểm mà mình trồng ngô.



Hình 7. Giao diện dự báo FAW đến người dùng.

Hình 7 cho thấy giao diện thân thiện với người dùng, cho phép người nông dân dễ dàng tiếp cận dự báo và cảnh báo liên quan đến khu vực trồng ngô của mình.

4. Kết quả và bàn luận

Vì dữ liệu cho dự báo của chúng tôi có chênh lệch nhiệt độ với thực tế và do tập tính di cư đặc trưng của FAW nên với mỗi lần có báo cáo mới của chuyên gia nông nghiệp, chúng tôi thực hiện chạy lại dữ liệu một lần để đảm bảo tính chính xác, tránh trường hợp khít dữ liệu.

Kết quả dự đoán cho xã Trung Kiên, huyện Yên Lạc, tỉnh Vĩnh Phúc vào tháng 9/2020 và đối chiếu với báo cáo của chuyên gia nông nghiệp được thể hiện ở các bảng 3-7: 3/9/2020 là ngày trưởng thành rộ (bảng 3); 9/9/2020 là ngày sâu tuổi 1 rộ, do kết quả này trùng với kết quả khảo sát nên không có sự chênh lệch so với số liệu dự đoán ở bảng 3; 16/9/2020 là ngày sâu tuổi 3 rộ (bảng 4); 23/9/2020 là ngày sâu non tuổi 2 rộ (bảng 5); 30/9/2020 là ngày sâu non tuổi 5 rộ (bảng 6); 7/10/2020 và 14/10/2020 là ngày sâu tuổi 6 rộ (bảng 7).

Bảng 3. Thực hiện yêu cầu (1).

Thời gian	Dự đoán	Thực tế
3/9/2020		Trưởng thành rộ
9/9/2020	Sâu non tuổi 1 rộ	Sâu non tuổi 1 rộ
16/9/2020	Sâu non tuổi 5 rộ	Sâu non tuổi 3 rộ
23/9/2020	Nhộng rộ	Sâu non tuổi 2 rộ
30/9/2020	Trứng rộ	Sâu non tuổi 5, 6 rộ

Bảng 4. Thực hiện yêu cầu (3).

Thời gian	Dự đoán	Thực tế
16/9/2020		Sâu non tuổi 3 rộ
23/9/2020	Sâu non tuổi 6 rộ	Sâu non tuổi 2 rộ
26/9/2020	Nhộng rộ	
30/9/2020		Sâu non tuổi 5, 6 rộ
3/10/2020	Trưởng thành	

Bảng 5. Thực hiện yêu cầu (4).

Thời gian	Dự đoán	Thực tế
23/9/2020		Sâu non tuổi 2 rộ
29/9/2020	Sâu non tuổi 5 rộ	
30/9/2020		Sâu non tuổi 5, 6 rộ
2/10/2020	Sâu non tuổi 6 rộ	
7/10/2020		Sâu non tuổi 6 rộ
5/10/2020	Nhộng	
14/10/2020	Trưởng thành	Sâu non tuổi 6

Bảng 6. Thực hiện yêu cầu (5).

Thời gian	Dự đoán	Thực tế
30/9/2020		Sâu non tuổi 5 rộ
3/10/2020	Sâu tuổi 6 rộ	
6/10/2020	Nhộng	
7/10/2020		Sâu non tuổi 6 rộ
14/10/2020		Sâu non tuổi 6 rộ
16/10/2020	Trưởng thành	

Bảng 7. Thực hiện yêu cầu (6).

Thời gian	Dự đoán	Thực tế
07/10/2020		Sâu non tuổi 6 rộ
11/10/2020	Nhộng	
14/10/2020		Sâu non tuổi 6 rộ
23/10/2020	Trưởng thành	

Kết quả nghiên cứu cho thấy, mô hình chúng tôi đề xuất có thể tin cậy được. Vì hạn chế do tập tính di cư của loài nên hệ thống dự báo đã đạt một số kết quả bước đầu. Kết quả được chuyên gia nông nghiệp về sâu bệnh đánh giá tốt và sai số có thể chấp nhận được. Vì dữ liệu của chúng tôi có chạy lại cho các điểm theo các kết quả khảo sát để đối chiếu, cập nhật lại kết quả tăng tính xác thực của mô hình. Tuy nhiên, việc này được thực hiện sau khi đã ra khỏi khu vực khảo sát nên gây ra các ô trống dữ liệu thực tế ở các bảng 4-7.

Hệ thống đã vận hành thành công, có kết quả mô hình trên nền tảng web dành cho quản trị viên và chuyên gia như ở hình 4, 5 và có kết quả trên điện thoại phục vụ cho người nông dân như ở hình 7.

Cả hai công cụ (web và di động) của chúng tôi đều đảm bảo: i) Hoạt động hiệu quả: yêu cầu thời gian phản hồi nhanh, sử dụng tài nguyên tối ưu; ii) Tương thích: ứng dụng của quản trị viên chạy tốt trên các trình duyệt web app, ứng dụng người dùng chạy tốt trên các thiết bị di động; iii) Tính khả dụng: đáp ứng được nhu cầu sử dụng; giao diện dễ thao tác, dễ học; iv) Tính tin cậy: luôn sẵn sàng sử dụng. Thời gian giữa các lần xảy ra sự cố gián đoạn hoạt động của ứng dụng thấp; v) An toàn thông tin: ứng dụng được đảm bảo tính bảo mật, toàn vẹn và xác thực.

Như kết quả ở bảng 2, độ chính xác mô hình của chúng tôi vẫn chưa đạt tuyệt đối. Nguyên nhân lớn nhất có lẽ do chúng tôi sử dụng hệ thống API dự báo thời tiết (OpenWeatherMap và Visual Crossing) chỉ cập nhật được nhiệt độ, độ ẩm của tỉnh Vĩnh Phúc khá chung chung, chưa cập nhật được thời tiết cụ thể chính xác địa điểm thực nghiệm là xã Trung Kiên. Chúng tôi đã chuẩn bị giải pháp khắc phục nhược điểm này, đó là bắt kịp sự phát triển của IoT, mô hình của chúng tôi sẽ được kết nối với các trạm cảm ứng nhiệt độ được lắp đặt tại các địa điểm cụ thể đưa ra dự báo sâu bệnh. Khi đó sẽ nhận được kết quả cải thiện hơn. Bên cạnh sử dụng dữ liệu nhiệt độ, mô hình chúng tôi dự kiến mở rộng với các thông số môi trường khác, tác động đến sinh trưởng của FAW như độ ẩm, mưa [17] để mô hình đáng tin cậy hơn.

Hiện nay, FAW không chỉ tàn phá mạnh mẽ trên vật chủ ngô, nó còn tấn công trên các cây có tầm quan trọng khác như lúa miến, bông, lúa, kê, đậu phộng, cỏ linh lăng. Vì vậy hệ thống mà chúng tôi đề xuất không chỉ có thể áp dụng trên cây ngô mà còn áp dụng trên nhiều loại cây khác.

5. Kết luận

Với mục tiêu xây dựng một hệ thống thu thập dữ liệu về FAW và thời tiết để tính toán thời điểm phát triển mạnh của FAW trên cây ngô, một hệ thống gồm giao diện web cho chuyên gia, phần mềm trên thiết bị di động cho người dùng và hệ quản trị cơ sở dữ liệu trên máy chủ đã được phát triển thành công. Kết quả tính toán dự báo được kiểm chứng với dữ liệu thu thập thực tế ngoài đồng ruộng cho thấy tính tin cậy của hệ thống. Thông tin cảnh báo này giúp người nông dân chủ động phun thuốc phòng trừ đúng thời điểm thay vì phun tràn lan, gây ảnh hưởng môi trường sống cũng như giảm chi phí sản xuất. Với sự duy trì của các trung tâm khuyến nông, bảo vệ thực vật của tất cả các tỉnh, thành phố thì việc mở rộng sẽ rất thuận lợi. Tuy nhiên, đây cũng là hạn chế của hệ thống khi phải phụ thuộc vào chuyên gia hay kinh nghiệm của người dân. Nếu tự động hoá được quá trình thu thập dữ liệu này hệ thống sẽ hoạt động tốt hơn.

Hệ thống đã được cung cấp sử dụng cho người dùng trên google play tại địa chỉ <https://play.google.com/store/apps/details?id=com.ifawcast&pli=1> và cho chuyên gia tại địa chỉ: <http://35.241.127.11:8080/>. Trong thời gian tới với sự tham gia của nhiều chuyên gia và người dùng, kết quả tính toán sẽ được tăng cường về độ chính xác cũng như mở rộng khu vực cảnh báo cho hệ thống. Ngoài ra, trong tương lai chúng tôi sẽ tiếp tục phát triển thêm các mô đun thu thập dữ liệu tự động về số lượng FAW trưởng thành qua bẫy tự động đếm, mô đun thu thập dữ liệu khí hậu tại khu vực theo dõi. Đây sẽ là những thông tin quan trọng nâng cao độ chính xác cảnh báo của hệ thống.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội thông qua đề tài mã số CN21.29. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Souki, J. Almarza, C. Cano, et al. (2011), "Metabolic effects of β -glucans addition to corn maize flour", *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*, Academic Press, pp.451-461.
- [2] W. Ding, G. Taylor (2016), "Automatic moth detection from trap images for pest management", *Comput. Electron. Agric.*, **123**, pp.17-28, DOI: 10.1016/j.compag.2016.02.003.
- [3] S. Bhusal, E. Chapagain (2020), "Threats of fall armyworm (*Spodoptera frugiperda*) incidence in Nepal and its integrated management - A review", *J. Agric. Nat. Resour.*, **3(1)**, pp.345-359, DOI: 10.3126/janr.v3i1.27186.
- [4] D.K. Belay, R.M. Huckaba, J.E. Foster (2012), "Susceptibility of the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae), at Santa Isabel, Puerto Rico, to different insecticides", *Florida Entomol.*, **95(2)**, pp.476-478.
- [5] R. Day, A. Phil, B. Melalie, et al. (2017), "Fall armyworm: Impacts and implications for Africa", *Outlooks Pest Manag.*, **28(5)**, pp.196-201, DOI: 10.1564/v28oct02.
- [6] C.A. Farias, M.J. Brewer, D. Anderson, et al. (2014), "Native maize resistance to corn earworm, *Helicoverpa zea*, and fall armyworm, *Spodoptera frugiperda*, with notes on aflatoxin content", *Southwest. Entomol.*, **39(3)**, pp.411-426, DOI: 10.3958/059.039.0303.
- [7] P. Wu, F. Wu, J. Fan, et al. (2021), "Potential economic impact of invasive fall armyworm on mainly affected crops in China", *J. Pest Sci.*, **94**, pp.1065-1073, DOI: 10.1007/s10340-021-01336-9.
- [8] S. Laminou, Z.M. Ousmane, L. Amadou, et al. (2022), "Perception and level of knowledge of the fall armyworm (*Spodoptera frugiperda* J.E. Smith) by maize farmers in the southern agricultural zone of niger", *Agricultural Sciences*, **13(12)**, pp.1321-1333, DOI: 10.4236/as.2022.1312081.
- [9] E.R. Mitchell (1979), "Fall armyworm symposium: Preface", *Florida Entomol.*, **62(2)**, p.81.
- [10] A.H. Rose, R.H. Silversides, O.H. Lindquist (1975), "Migration flight by an aphid, *Rhopalosiphum maidis* (Hemiptera: Aphididae), and a noctuid, *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae)", *Can. Entomol.*, **107(6)**, pp.567-576, DOI: 10.4039/Ent107567-6.
- [11] B. Hong (2019), "The entire country has about 15,000 hectares of land affected by fall army worm", *Vietnam News Agency*, <https://bnews.vn/ca-nuoc-co-khoang-15-000-ha-ngo-bi-sau-keo-mua-thu-gay-hai/128272.html>, accessed 1 March 2022 (in Vietnamese).
- [12] N. Wedell (2005), "Female receptivity in butterflies and moths", *J. Exp. Biol.*, **208(18)**, pp.3433-3440, DOI: 10.1242/jeb.01774.
- [13] G.S. McMaster, W.W. Wilhelm (1997), "Growing degree-days: One equation, two interpretations", *Agric. For. Meteorol.*, **87(4)**, pp.291-300, DOI: 10.1016/S0168-1923(97)00027-0.
- [14] J.Y. Wang (1960), "A critique of the heat unit approach to plant response studies", *Ecology*, **41(4)**, pp.785-790, DOI: 10.2307/1931815.
- [15] A. Campbell, B.D. Frazer, N. Gilbert, et al. (1974), "Temperature requirements of some aphids and their parasites", *J. Appl. Ecol.*, **11(2)**, pp.431-438, DOI: 10.2307/2402197.
- [16] J.E.S. Lepidoptera, J.E. Smith, L. Noctuidae (2022), "Guidance on preventing the spread of *Spodoptera frugiperda*, emergency preparedness and response", *Prevention, Preparedness and Response Guidelines for Spodoptera Frugiperda*, DOI: 10.4060/cb5880en.
- [17] K. Charleston (2013), *Maize Insect Pest Management Northern Grains Region*, https://ipmguidelinesforgrains.com.au/wp-content/uploads/Maize_IPM-Workshops_north-March2013.pdf, accessed 1 March 2022.

Ứng dụng vật liệu chiết pha rắn tổng hợp từ chất lỏng ion trong phân tích một số thuốc trừ sâu họ carbamate

Lê Văn Duy, Nguyễn Thái Thế, Trần Hoàng Phương*, Nguyễn Ánh Mai

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

Ngày nhận bài 20/9/2022; ngày chuyển phản biện 23/9/2022; ngày nhận phản biện 3/10/2022; ngày chấp nhận đăng 7/10/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu silica gel mang chất lỏng ion $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ được tổng hợp thành công và xác định cấu trúc bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), phân tích nhiệt khối lượng (TGA), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Vật liệu này được ứng dụng làm pha tĩnh của cột chiết pha rắn trong quá trình làm giàu lượng thuốc trừ sâu carbamate trong nước. Cột được rửa giải bằng 5 ml acetonitrile (ACN), thổi khô rồi hòa tan lại trong $\text{ACN:H}_2\text{O}$ (40:60, v/v) và phân tích bằng HPLC-UV tại 2 bước sóng 210 và 245 nm. Trong điều kiện đã tối ưu, phương pháp này có thể phân tích các thuốc trừ sâu carbamate với LOQ (giới hạn định lượng) 0,36-2,00 $\mu\text{g/l}$ đối với nước sinh hoạt và 0,4-3,5 $\mu\text{g/l}$ đối với nước sông. Hiệu suất thu hồi nằm trong khoảng 60-110% ở mức nồng độ 10 $\mu\text{g/l}$, độ lặp lại tốt ($\text{RSD}<10\%$), đạt theo tiêu chuẩn của Hiệp hội Quốc tế về Hợp tác phân tích chính thức (AOAC).

Từ khóa: carbamate, chất lỏng ion, HPLC-UV, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Chỉ số phân loại: 2.4

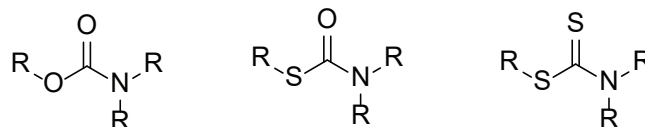
1. Đặt vấn đề

Ngày nay, việc ứng dụng cột chiết pha rắn (SPE) để làm sạch và làm giàu mẫu kết hợp với các phương pháp phân tích hiện đại rất có ý nghĩa đối với việc xác định các chất có hàm lượng vết và siêu vết [1]. Trong đó, hướng nghiên cứu về các vật liệu chiết pha rắn mới, để thay đổi cấu trúc và thành phần pha tĩnh khác nhau để thay thế dần các vật liệu thương mại phải mua từ nước ngoài với giá rất cao. Trong những năm qua, việc lựa chọn chất hấp phụ thích hợp nhất đem lại hiệu quả phân tích cao là vô cùng quan trọng cho sự thành công của phương pháp phân tích [2, 3]. Một loạt vật liệu mới đang được phát triển, bao gồm polymer đánh dấu phân tử (MIP), vật liệu dựa trên nền carbon (graphen, carbon nanotube) và các hợp chất sol-gel [4]. Các hợp chất này góp phần tinh gọn, nâng cao hiệu quả và độ chọn lọc chất cần phân tích. Các vật liệu dùng trong cột SPE này là những vật liệu thân thiện với môi trường khi thải loại.

Gần đây, chất lỏng ion (IL) hay còn được gọi là muối nóng chảy ở nhiệt độ phòng, muối hữu cơ lỏng... đang nhận được sự quan tâm của các nhà hóa học [5]. Việc kết hợp chất lỏng ion trong xử lý mẫu, đặc biệt là cột SPE đã bắt đầu được nghiên cứu trên thế giới [6-8]. Trong lĩnh vực xử lý mẫu phân tích, chất lỏng ion đã được sử dụng làm chất hấp phụ cho chiết lỏng - lỏng [9], (SPE) [4], vi chiết pha rắn (SPME). Vật liệu chiết pha rắn ghép chất lỏng ion (ILSPE) đáp ứng tốt yêu cầu này do có thể dễ biến tính chất lỏng ion bằng cách gắn thêm nhóm định chức phù hợp để có thể lưu giữ, chọn lọc các chất cần phân tích. Loại vật liệu này được

tạo ra bằng cách gắn kết chất lỏng ion lên silica gel để thay thế các cột chiết truyền thống như C18, HLB thương mại đắt tiền và phải nhập khẩu [10].

Carbamate là những loại thuốc trừ sâu sử dụng phổ biến (hình 1), nhất là trong nông nghiệp, lâm nghiệp do ít tồn dư trong môi trường và hiệu quả hơn so với thuốc trừ sâu chlorine hữu cơ [11]. Tuy nhiên, các thuốc trừ sâu này có độc tính cao, đe dọa môi trường, sức khỏe con người và ảnh hưởng đến các sinh vật trong hệ sinh thái nếu tiếp xúc trong thời gian dài [12]. Các hợp chất carbamate chia thành 3 nhóm chính: carbamate, thiocarbamate và dithiocarbamate.



Hình 1. Các loại thuốc trừ sâu họ carbamate.

Phương pháp SPE cho thấy rất hiệu quả trong phân tích thuốc trừ sâu nhóm carbamate vì khả năng làm giàu, làm sạch mẫu tốt và dễ tự động hóa nên dần thay thế cho chiết lỏng - lỏng. Cột C18 thường được dùng để làm giàu thuốc trừ sâu carbamate [13], ngoài ra vật liệu polystyrene-divinylbenzene và carbon hoạt tính cũng được sử dụng nhưng không phổ biến. Về phương pháp phân tích, các kỹ thuật sắc ký khí và sắc ký lỏng đều thích hợp để phân tích các thuốc trừ sâu này. Phương pháp xác định thuốc trừ sâu này đã được quy định rõ trong nhiều tiêu chuẩn quốc tế, khu vực và trong nước [14]. Trong nghiên cứu này, các vật liệu

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

Application of solid-phase extraction materials from ion liquids for the analysis of carbamate pesticide

Van Duy Le, Thai The Nguyen,
Hoang Phuong Tran*, Anh Mai Nguyen

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

Received 20 September 2022; revised 3 October 2022; accepted 7 October 2022

Abstract:

In this study, ionic liquid immobilised onto silica gel material $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ was successfully synthesised and characterised by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). This material was applied as the stationary phase of solid-phase extraction for the enrichment of trace amounts of carbamate pesticides in water. The cartridge was eluted with 5 ml of acetonitrile (ACN), blow-dried with nitrogen gas, and re-dissolved in $\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}$ (40:60, v/v) and analysed by high-performance liquid chromatography - ultraviolet (HPLC-UV) at 210 and 245 nm. Within this process, elution of the cartridge with 5 ml of acetonitrile (ACN) was followed by nitrogen gas blow-drying and subsequent re-dissolution in $\text{ACN}:\text{H}_2\text{O}$ (40:60, v/v), culminating in analysis by HPLC-UV at 210 and 245 nm. Optimisation of conditions facilitated the analysis of carbamate pesticides, with the limit of quantitation (LOQ) ranging from 0.36-2.00 $\mu\text{g/l}$ for tap water and 0.4-3.5 $\mu\text{g/l}$ for river water. Furthermore, the method exhibited favourable repeatability, with a relative standard deviation (RSD) of less than 10%, thereby meeting the Association of Official Analytical Collaboration (AOAC) standards.

Keywords: carbamate, high-performance liquid chromatography - ultraviolet, ionic liquid, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Classification number: 2.4

ILSPE với các chất lỏng ion khác nhau được khảo sát và tối ưu để làm giàu và làm sạch mẫu. Phương pháp HPLC-UV được sử dụng để phân tích các thuốc trừ sâu họ carbamate.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Hóa chất dùng cho việc tổng hợp vật liệu pha tĩnh gồm (3-chloropropyl)triethoxysilane (95%), (3-aminopropyl) trimethoxysilane (99%), 1-bromooctane (99%), imidazole (98%), 1-methylpyrrolidine (98%), 1,4-butane sultone (99%) và triphenylphosphine (99%) được mua từ Merck.

Các hóa chất nitric acid (65%), hydrochloric acid (36,5%), acetone và ethanol được mua từ Xilong, Trung Quốc. Silica gel 60 (của Himedia, Ấn Độ) có kích thước trong khoảng 0,04-0,06 mm loại nghiền và rây từ khối silica gel. Các chất chuẩn carbamate bao gồm carbaryl, pirimicarb, methiocarb, carbofuran và isoprocarb đều là loại tinh khiết 100% dành cho phân tích của Supelco (Merck). Dung môi acetonitrile (ACN) (99%) và methanol (99%) thuộc loại dùng cho HPLC của Fisher.

2.2. Thiết bị và dụng cụ

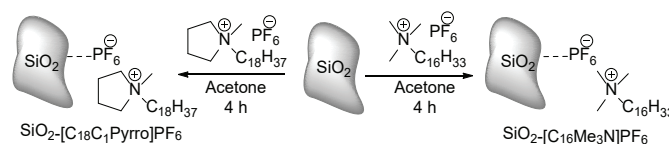
Các hóa chất được cân trên cân phân tích OHAUS 80251621 Explorer Precision Balance. Quang phổ hồng ngoại (FT-IR) được đo trên máy quang phổ IRAffinity-1S (Hãng Shimadzu). Phân tích nhiệt khối lượng (TGA) được thực hiện bằng cách sử dụng máy phân tích nhiệt khối lượng Q-500 dưới luồng không khí có tốc độ gia nhiệt là $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Phân tích quang phổ tia X phân tán năng lượng (EDX) được thực hiện bằng thiết bị EMAX năng lượng EX-400 EDX. Hệ thống sắc ký lỏng HPLC 1260 kết nối đầu dò UV (Shimadzu, Nhật Bản) cột sắc ký pha đảo C18 (150×4,6 mm, 5 μm , Waters) và cột bảo vệ C18 (10×4,6 mm, 5 μm), hệ chiết pha rắn và các dụng cụ thủy tinh thông dụng khác. Máy cất nước Hamilton cung cấp nước khử ion cho các khảo sát trong nghiên cứu này.

2.3. Quy trình hoạt hóa bề mặt silica gel

Quy trình hoạt hóa bề mặt silica gel được thực hiện dựa theo tài liệu tham khảo [15]. Đun hoàn lưu hỗn hợp silica gel và nitric acid (tỷ lệ 1:2) trong 4 giờ. Sau đó, silica gel được rửa bằng nước cất và kiểm tra bằng giấy pH đến môi trường trung tính ($\text{pH} \approx 7$). Tiếp theo, silica gel được khuấy trong dung dịch HCl ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Silica gel hoạt hóa được rửa bằng nước đến môi trường trung tính ($\text{pH} \approx 7$) và sấy khô ở 100°C trong tủ sấy trong 24 giờ.

2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$

Vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ được tổng hợp theo phương pháp ngâm tẩm (hình 2) [15]. Cụ thể, silica gel đã hoạt hóa (3,0 g) và chất lỏng ion 1-methyl-1-octadecylpyrrolidinium hexafluorophosphate (hoặc hexadecyltrimethylammonium hexafluorophosphate) (1,0 g) được cho vào 20 ml methanol và khuấy đều bằng máy khuấy từ. Sau 4 giờ, hỗn hợp được ly tâm để tách phần rắn. Vật liệu silica gel gắn chất lỏng ion được rửa lại bằng nước cất (3x50 ml) và sấy khô ở 100°C trong tủ sấy trong 4 giờ.

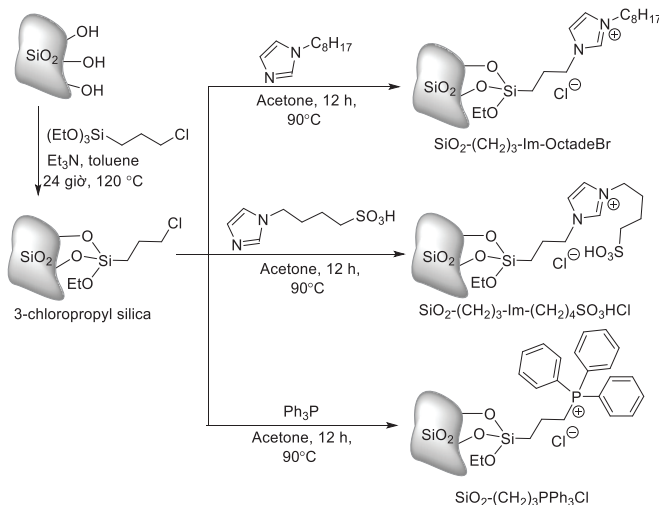


Hình 2. Quy trình tổng hợp $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$, $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$.

2.5. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ được tổng hợp thông qua phương pháp tạo liên kết hóa học trong hình 3 [16, 17].

Ban đầu, 3-chloropropyl silica được tổng hợp bằng cách phân tán hỗn hợp bao gồm silica gel đã hoạt hóa bề mặt (5,0 g) và (3-chloropropyl)trimethoxysilane (42,5 mmol) vào dung môi toluene (30 ml) trong điều kiện siêu âm 15 phút, rồi đun hoàn lưu trong 24 giờ, sau khi làm nguội, lọc, rửa bằng ethanol 96%, sấy khô trong tủ sấy trong khoảng nhiệt độ từ 80 đến 100°C trong 8 giờ thu được vật liệu 3-chloropropyl silica dạng bột màu vàng nhạt (hình 3). Trong bước kế tiếp, 3-chloropropyl silica (10 g) và triphenylphosphine (hoặc 1-octylimidazole hoặc 4-(1H-imidazol-1-yl)butane-1-sulfonic acid) (10 mmol) được thêm vào bình cầu đáy tròn 100 ml với 30 ml acetone khan. Hỗn hợp được đun nóng ở 90°C trong 12 giờ. Sau khi kết thúc, chất rắn thu được được lọc và rửa nhiều lần bằng ethanol.

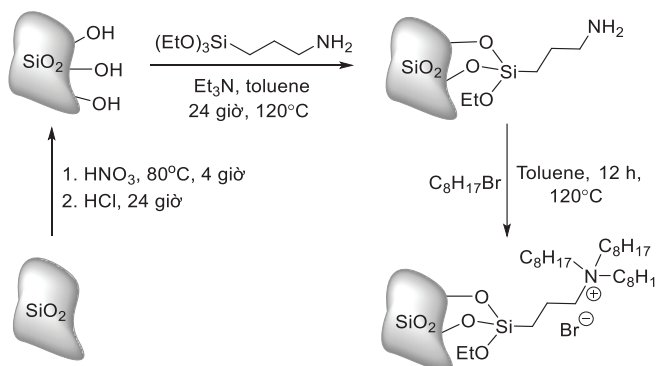


Hình 3. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$.

2.6. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ được tổng hợp theo quy trình ở hình 4. Cầu nối giữa chất lỏng ion và silica gel được mang lên bề mặt silica hoạt hóa thông qua phương pháp tạo liên kết hóa học để tạo thành 3-aminopropyl silica [18, 19]. Hỗn hợp silica gel hoạt hóa và (3-aminopropyl)triethoxysilane (tỷ lệ 3:1) được phân tán trong dung môi toluene với sự có mặt của triethylamine và đun hoàn lưu tại 120°C trong 24 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp thu được làm nguội và lọc lấy chất rắn vàng nhạt. Tiếp theo đó, sản phẩm rắn được rửa bằng ethanol (5×20 ml) và sấy trong tủ sấy ở 100°C trong 6 giờ. Trong giai đoạn cuối cùng của quy trình, cho hỗn hợp 3-aminopropyl silica (10 g), 1-bromooctane (7,3 g), toluene (40 ml) vào bình cầu và phân tán đồng đều bằng khuấy siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp được đun hoàn lưu trong 12 giờ.

Cuối cùng, vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ được lọc và rửa bằng ethanol, sấy khô trong tủ sấy ở 120°C trong 6 giờ trước khi đem sử dụng làm pha tĩnh.



Hình 4. Quy trình tổng hợp vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$.

2.7. Quy trình làm giàu trên cột chiết ILSPE

Hoạt hóa cột chiết pha rắn bằng 10 ml ACN và 10 ml nước khử ion. Tải 50 ml mẫu nước qua cột chiết với tốc độ 1-3 ml/phút bằng hệ chiết pha rắn chuyên dụng. Sau khi tải mẫu lên cột, rửa cột với 3 ml nước, thổi khô và rửa giải bằng 5 ml ACN. Dung dịch rửa giải được thổi khô, hòa tan lại bằng 1,5 ml hỗn hợp ACN:H₂O (40:60, v/v) và lọc qua màng lọc PTFE 0,45 μm trước khi tiêm vào hệ HPLC-UV.

2.7.1. Thông số hoạt động của hệ HPLC-UV

Pha động gồm 2 dung dịch: A (đệm phosphate pH 3, 10 mM NaH₂PO₄) và B (ACN).

Thể tích mẫu tiêm là 100 μl. Đầu dò UV thu nhận tín hiệu ở 2 bước sóng 210 và 245 nm. Chương trình gradient pha động được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Chương trình gradient pha động.

Thời gian (phút)	% ACN	% đệm
0	40	60
7,5	70	60
12,5	70	30
13,5	70	30
14	40	60
17	40	60

2.7.2. Khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate trên các ILSPE khác nhau

Tải 100 ml dung dịch gồm các thuốc trừ sâu carbamate nồng độ 100 μg/l qua cột ILSPE được nhồi sẵn 200 mg vật liệu để khảo sát. Thu phân đoạn từng 5 ml dung dịch sau cột và phân tích bằng HPLC-UV để đánh giá khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu và chọn vật liệu ILSPE tối ưu trong 6 loại vật liệu được tổng hợp (hình 3). Các chất lỏng ion được

gắn trên nền silica gel bằng liên kết hóa học $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ và bằng cách hấp phụ vật lý $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$, $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$.

2.7.3. Tối ưu quy trình làm giàu mẫu trên vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$

Thực hiện các khảo sát bao gồm xác định dung lượng động, thể tích mẫu tối đa tải qua cột, thể tích dung môi ACN rửa giải, điều kiện thổi khô và đánh giá hiệu suất thu hồi, độ lặp lại của quá trình làm giàu thuốc trừ sâu carbamate.

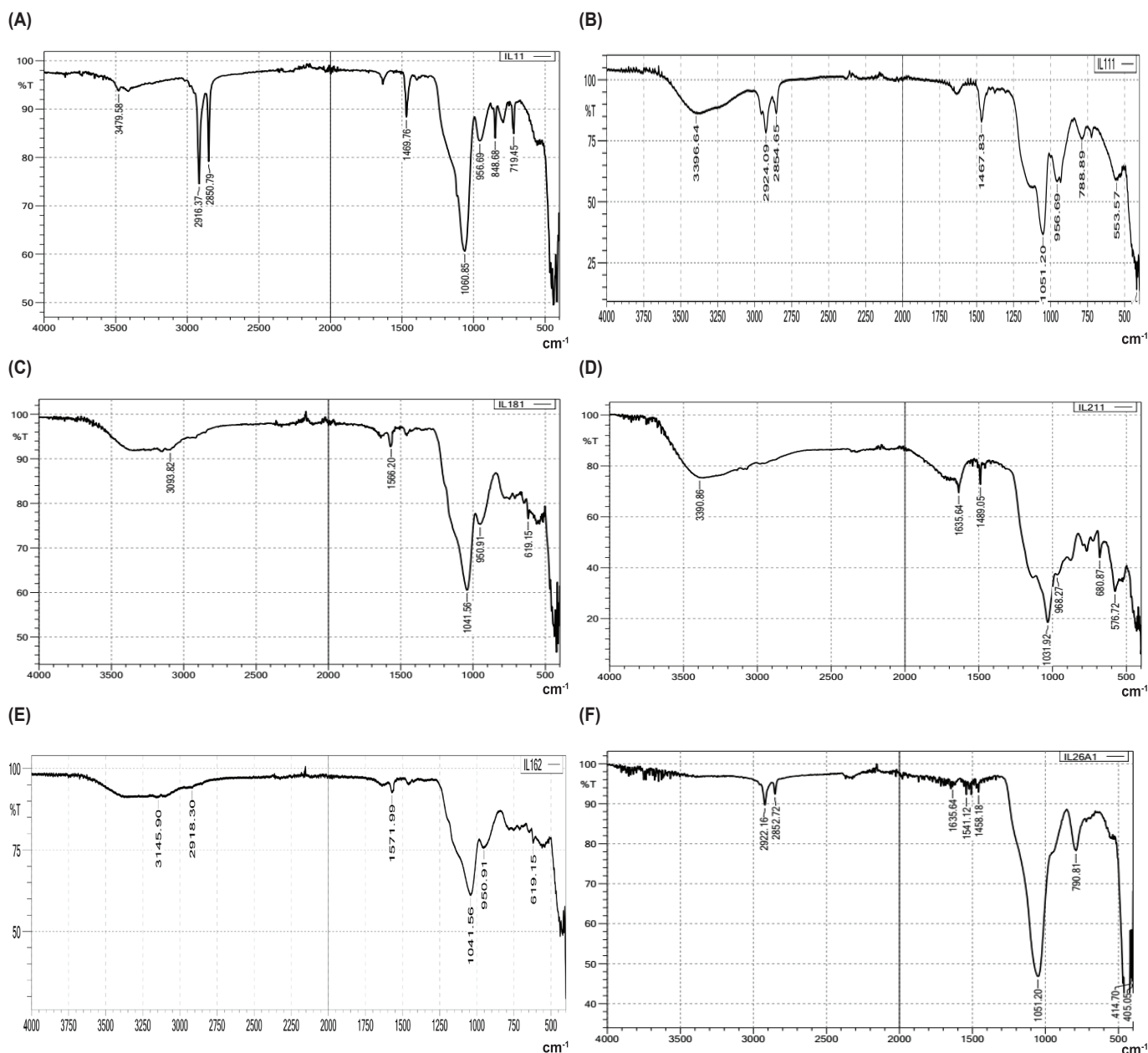
2.7.4. Thẩm định phương pháp

Quy trình phân tích sau khi tối ưu được thẩm định với các tiêu chí như giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) trong các nền mẫu thực, khoảng tuyến tính, đánh giá độ lặp lại, độ ổn định của phương pháp và hiệu suất thu hồi trên một số mẫu thực tế.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định cấu trúc và tính chất của các vật liệu ILSPE

Các loại vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$, $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$, $(\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl})$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, SiO_2-



Hình 5. Phổ hồng ngoại của của vật liệu ILSPE: $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (F).

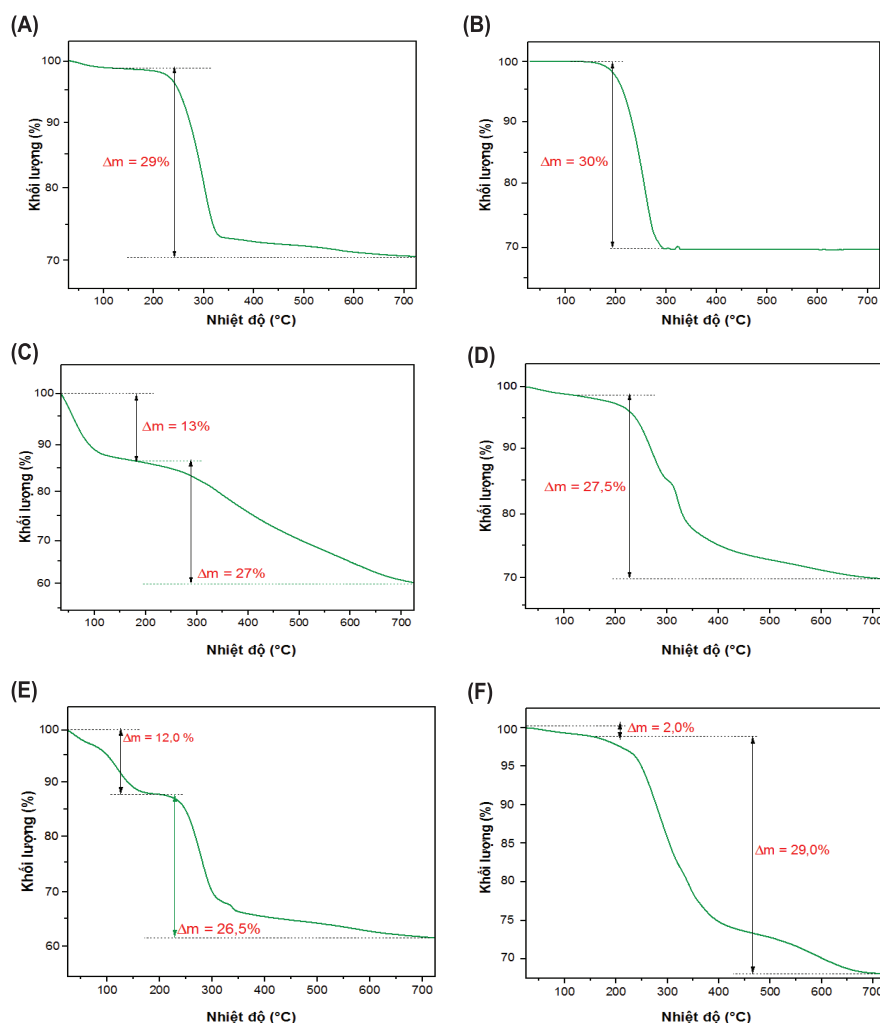
$(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, được tổng hợp qua các bước đã mô tả ở phần thực nghiệm. Trong giai đoạn đầu, bề mặt silica gel được hoạt hóa thông qua phản ứng thủy giải các nối Si-O-Si trên bề mặt để tạo ra các nối Si-OH tự do [15]. Với 2 loại vật liệu $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ và $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ thì chất lỏng ion tương tác vật lý với silica gel thông qua liên kết hydrogen và tương tác van der Waals [20]. Với 4 loại vật liệu còn lại thì các liên kết O-H tự do của silica gel sẽ tham gia phản ứng thế thân hạch với nhóm $-\text{OEt}$ (và tách loại phân tử ethanol qua phản ứng $\text{R-OH} + \text{EtO-R}' \rightarrow \text{R-O-R}' + \text{EtOH}$) để giúp chất tạo cầu nối là (3-chloropropyl)triethoxysilane hoặc (3-aminopropyl)triethoxysilane được mang lên trong bước thứ hai với sự có mặt của xúc tác base là triethylamine [19, 21, 22]. Cuối cùng, xảy ra quá trình thế thân hạch với tác nhân thích hợp để mang chất lỏng ion lên silica gel. Cụ thể, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Cl}$ phản ứng với tác nhân thân hạch là 1-bromooctane, 4-(1H-imidazol-1-yl)butane-1-sulfonic acid hoặc triphenylphosphine để tạo thành, $(\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl})$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$. Riêng với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ thì nhóm amino NH_2 đóng vai trò là tác nhân thân hạch sẽ tác động vào carbon thân điện tử gắn trực tiếp với bromine trong lượng thừa 1-bromooctane. Sản phẩm cuối cùng là chất lỏng ion ammonium bậc bốn được gắn lên bề mặt hạt silica gel $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ thông qua các liên kết hóa học.

Dữ liệu trên phổ hồng ngoại FT-IR (hình 5) chứng minh cấu trúc của các vật liệu đã được tổng hợp. Các tín hiệu tại vùng $1090-1030\text{ cm}^{-1}$ và $900-700\text{ cm}^{-1}$ là do sự hấp thụ dao động bất đối xứng và đối xứng của liên kết Si-O-Si trên bề mặt silica gel. Ngoài ra, tín hiệu tại vùng $3700-3200\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết Si-OH cũng được quan sát thấy trên phổ hồng ngoại [23]. Khi chất lỏng ion được phủ lên bề mặt silica gel, thì có sự chuyển dịch tín hiệu của dao động nối Si-OH từ xuống thấp hơn. Điều này có thể được giải thích là do việc hình thành liên kết hydrogen giữa các anion và một số nguyên tử hydrogen tự do chưa phản ứng hoàn hoặc do tín hiệu của hơi nước bị chất lỏng ion hấp thụ trong không khí.

Nhìn chung, tất cả các vật liệu đều có các tín hiệu yếu tại vùng $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ là do các dao động của các loại nối H-Csp^3 trong nhóm methylene hoặc methyl của chất lỏng ion [18, 22]. Các tín hiệu của các loại nối H-Csp^3 được quan sát rõ hơn khi các nhóm alkyl chứa nhiều nhóm methylene được gắn lên nitrogen (SiO_2-

$(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$) [16]. Ngoài ra, với vật liệu khung imidazole và triphenylphosphine ($\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$) có nối H-Csp^2 cũng được quan sát thấy trong vùng $3080-3030\text{ cm}^{-1}$ [16, 17]. Bên cạnh đó, tín hiệu của liên kết C-N cũng được quan sát rõ trong khoảng $1400-1100\text{ cm}^{-1}$ trong 5 loại vật liệu chứa nguyên tử nitrogen [22]. Với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ thì tín hiệu của dao động nối C-P yếu trong vùng $800-700\text{ cm}^{-1}$ cũng được quan sát thấy. Ngoài ra, $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ còn có tín hiệu trong vùng $1225-980\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nối S=O [22]. Cụ thể, mỗi vật liệu được quy kết các tín hiệu chính xác trên phổ hồng ngoại (bảng 2). Do đó, với những kết quả thu được thì có thể thấy rằng, vật liệu pha tinh có chất lỏng ion gắn trên bề mặt silica gel thông qua các tương tác vật lý hoặc hóa học đã được điều chế thành công.

Kế đó, thành phần lớp chất lỏng ion được mang lên bề mặt silica gel và độ bền nhiệt của các vật liệu được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng (TGA) (hình 6). Kết quả



Hình 6. Giản đồ phân tích nhiệt khối lượng của ILSPE: $\text{SiO}_2-[\text{C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro}]\text{PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2-[\text{C}_{16}\text{Me}_3\text{N}]\text{PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Im}-(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (F).

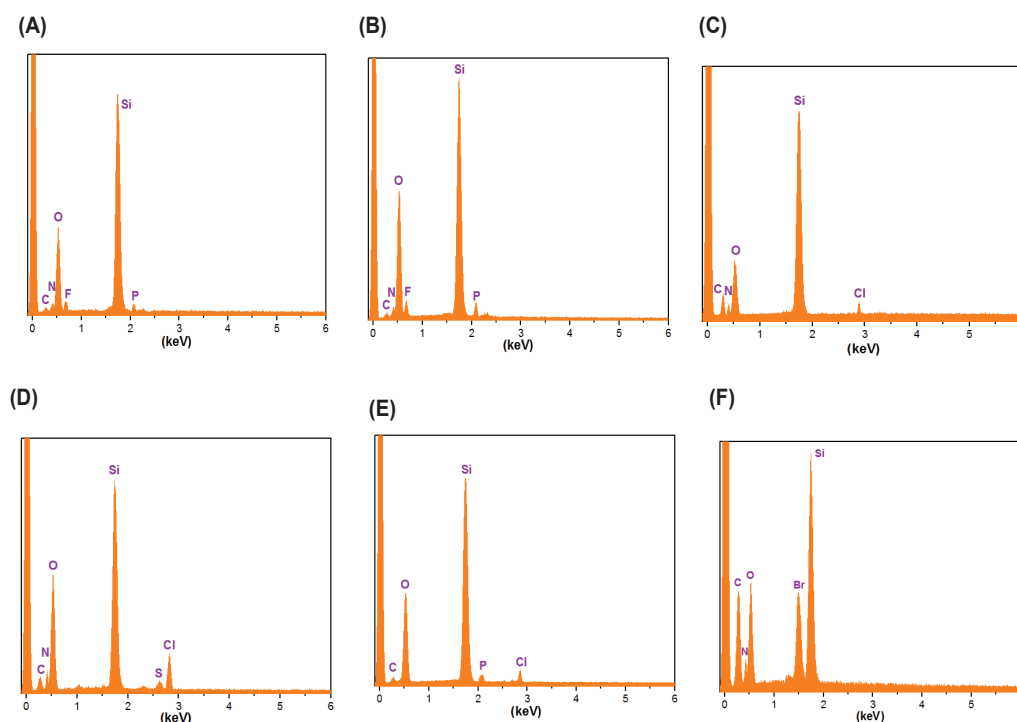
Bảng 2. Tổng hợp dữ liệu phân tích cấu trúc các vật liệu ILSPE.

Vật liệu	Dữ liệu cấu trúc trên phổ FT-IR (cm ⁻¹)	Nhiệt độ phân hủy (°C)	Hàm lượng IL (%)	Thành phần nguyên tố
SiO ₂ -[C ₁₈ C ₁ Pyrro]PF ₆	2916, 2851 (H-Csp ³), 1630 (Si-OH), 1470 (C-N), 1061, 849 (Si-O-Si)	250	29,0	Si, O, C, N, P, F
SiO ₂ -[C ₁₆ Me ₃ N]PF ₆	2924, 2855 (H-Csp ³), 1650 (Si-OH), 1468 (C-N), 1051, 789 (Si-O-Si)	265	30,0	Si, O, C, N, P, F
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -Im-OctCl	3094 (H-Csp ²), 2927, 2862 (H-Csp ³), 1644 (Si-OH), 1566 (C=N), 1472 (C-N), 1042, 951 (Si-O-Si)	235	27,0	Si, O, C, N, Br
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -Im-(CH ₂) ₄ SO ₃ HCl	3391 (O-H), 3087 (H-Csp ²), 2945 (H-Csp ³), 1636 (Si-OH), 1489 (C-N), 1150 (S=O), 1032, 890 (Si-O-Si), 873 (S-O), 681 (C-S)	240	27,5	Si, O, C, N, S, Cl
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ PPh ₃ Cl	3145 (H-Csp ²), 2918 (H-Csp ³), 1572 (Si-OH), 1042, 950 (Si-O-Si), 619 (C-P)	275	26,5	Si, O, C, P, Cl
SiO ₂ -(CH ₂) ₃ -N(Oct) ₃ Br	2922, 2853 (H-Csp ³), 1636 (Si-OH), 1541, 1458 (C-N), 1051, 791 (Si-O-Si)	290	29,0	Si, O, C, N, Br

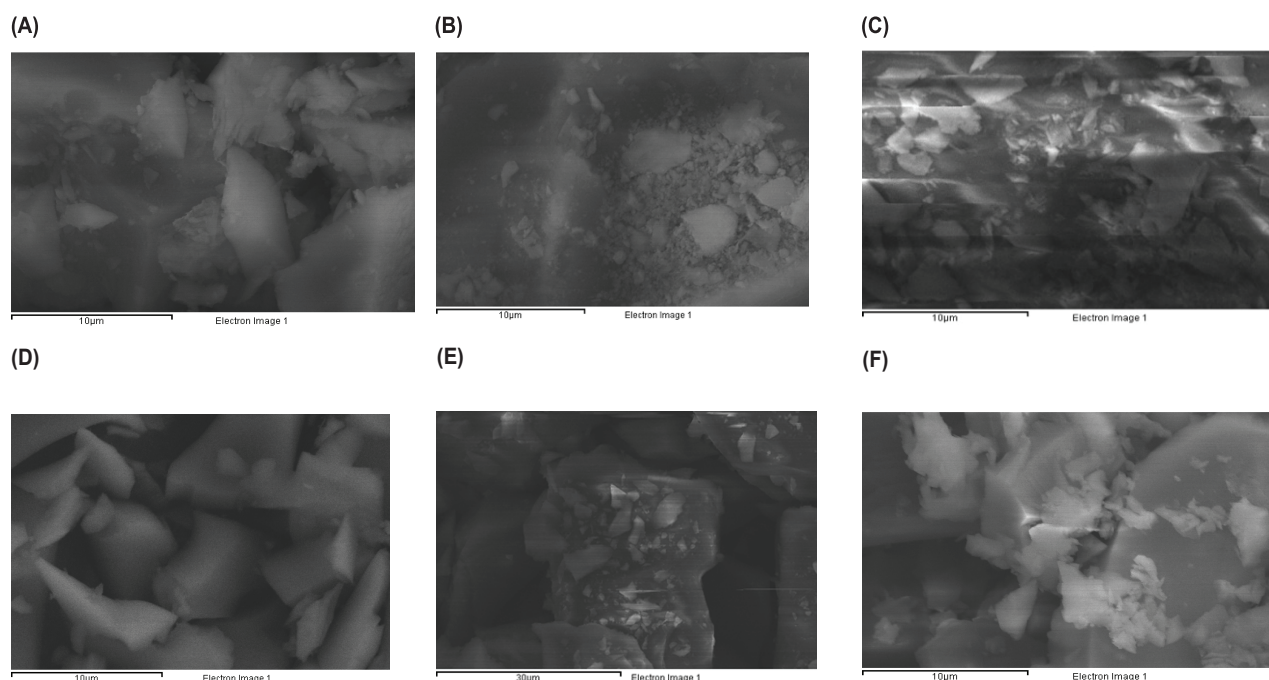
cho thấy, hầu hết các vật liệu pha tĩnh đều bền ở nhiệt độ dưới 235°C. Ngoài ra, đường cong nhiệt khối lượng cho thấy hai tín hiệu đáng chú ý. Thứ nhất, dưới 150°C có sự giảm nhẹ khối lượng là do dung môi và hơi nước. Kế đó, khối lượng của vật liệu giảm mạnh ở khoảng nhiệt độ 240-700°C được cho là thành phần hữu cơ do lớp chất lỏng ion được mang lên bề mặt silica gel (khoảng 26,5-30,0%). Kết quả độ bền nhiệt và hàm lượng chất lỏng ion của từng loại vật liệu silica gel tẩm chất lỏng ion được trình bày ở bảng 2.

Thành phần hóa học của các vật liệu được xác định bằng phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Hình 7 xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố C, O, Si, N hoặc P, Br hoặc Cl trong các vật liệu. Thành phần nguyên tố tương ứng với từng loại vật liệu được liệt kê trong bảng 2.

Ngoài ra, các vật liệu này sau khi được điều chế sẽ được rây qua hai rây 50 và 100 µm trước khi nhồi vào cột SPE. Các vật liệu này được sử dụng làm pha tĩnh có kích thước 50-100 µm, tương đối đồng đều. Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mỗi vật liệu được trình bày ở hình 8.



Hình 7. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu ILSPE: SiO₂-[C₁₈C₁Pyrro]PF₆ (A), SiO₂-[C₁₆Me₃N]PF₆ (B), SiO₂-(CH₂)₃-Im-OctCl (C), SiO₂-(CH₂)₃-Im-(CH₂)₄SO₃HCl (D), SiO₂-(CH₂)₃PPh₃Cl (E), SiO₂-(CH₂)₃-N(Oct)₃Br (F).



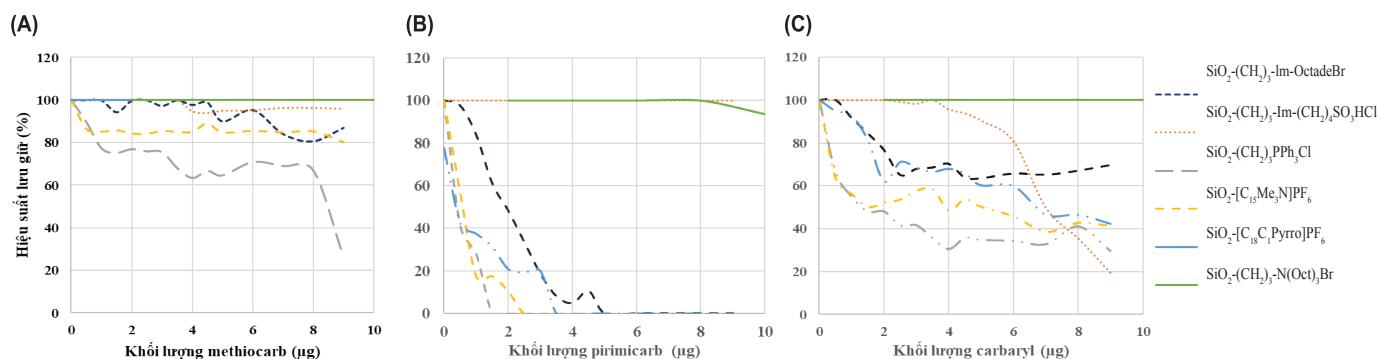
Hình 8. Ảnh SEM của vật liệu ILSPE: $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$ (A), $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$ (B), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$ (C), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$ (D), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (E), $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$ (F).

3.2. Khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate trên các ILSPE khác nhau

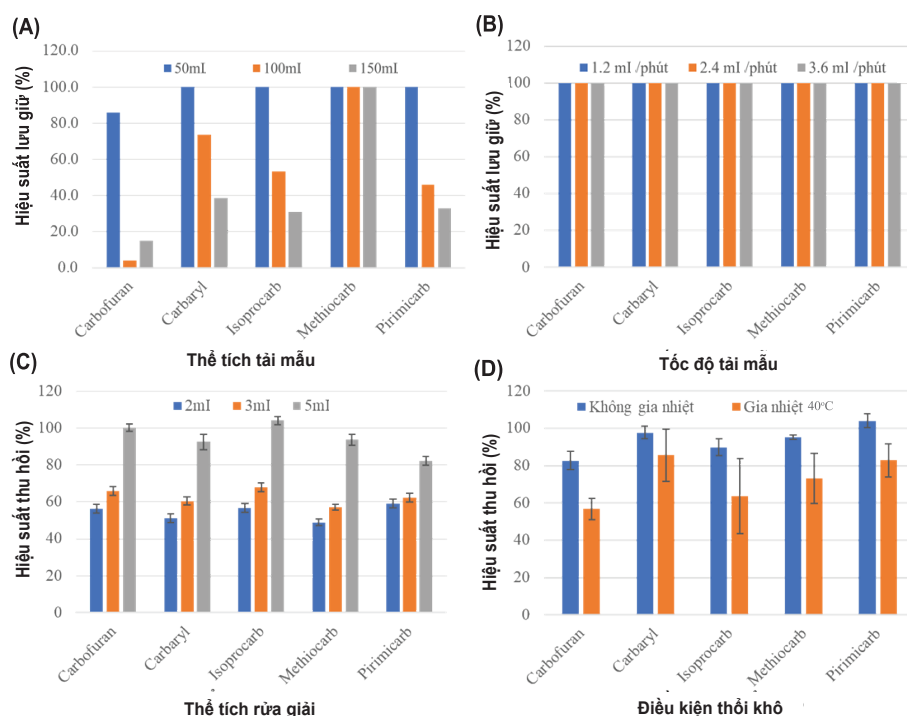
Đầu tiên, chúng tôi tiến hành tổng hợp nhiều loại vật liệu ILSPE khác nhau trên nhiều khung chất lỏng ion. Sau khi phân tích TGA của các vật liệu, kết quả cho thấy có 6 loại vật liệu ($\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$) có hàm lượng chất lỏng ion gần như nhau (25-30%). Do đó, 6 loại ILSPE này được lựa chọn để tiến hành các thực nghiệm khảo sát khả năng lưu giữ các thuốc trừ sâu họ carbamate (hình 9).

Các hợp chất thuốc trừ sâu carbamate được lưu giữ trên các vật liệu ILSPE theo các tương tác kém phân cực (kỵ nước), phân cực và tĩnh điện. Các vật liệu $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-OctCl}$, $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{18}\text{C}_1\text{Pyrro]PF}_6$, $\text{SiO}_2\text{-[C}_{16}\text{Me}_3\text{N]PF}_6$

PF_6 chỉ lưu giữ các hợp chất thuốc trừ sâu thông qua tương tác kém phân cực nên lưu giữ không tốt các thuốc trừ sâu hơi phân cực (pirimicarb và carbaryl). Khối lượng lưu giữ của pirimicarb ($\log P=1,4$) trên các ILSPE này dưới 2 µg, hiệu suất giữ dưới 20% cho thấy khả năng lưu giữ rất kém. Carbaryl ($\log P=2,36$) được lưu giữ với hiệu suất 60-70% nhưng quá trình lưu giữ không hoàn toàn, bị rửa giải trong quá trình tải mẫu qua cột. Có thể thấy, methiocarb ($\log P=2,92$) được lưu giữ tốt trên các pha tĩnh gắn dây alkyl kỵ nước (hiệu suất lưu giữ trên 90%). Với pha tĩnh chỉ gắn nhóm phenyl $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{PPh}_3\text{Cl}$ (ít phân cực hơn), khả năng lưu giữ hợp chất này cũng giảm đi đáng kể (hiệu suất lưu giữ 60%). Khi sử dụng vật liệu ($\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-N(Oct)}_3\text{Br}$) mang đồng thời 3 nhóm octyl (C8) gắn trên nguyên tử nitrogen, khả năng lưu giữ các hợp chất này tăng lên đáng kể và lưu giữ tốt toàn bộ các hợp chất. $\text{SiO}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Im-(CH}_2\text{)}_4\text{SO}_3\text{HCl}$ có thêm tương tác tĩnh điện nên giữ hoàn toàn



Hình 9. Hiệu suất lưu giữ các thuốc trừ sâu carbamate: methiocarb (A), pirimicarb (B) và carbaryl (C) trên các ILSPE.



Hình 10. Biểu đồ tối ưu các thông số quy trình làm giàu mẫu với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

pirimicarb ($\text{pK}_b=4,53$) trong môi trường acid và phản tương tác phân cực của nhóm imidazole thể hiện rõ hơn do pha tĩnh của ILSPE này có mạch carbon ngắn, ít bị chướng ngại lập thể nên cải thiện được khả năng lưu giữ carbaryl (hiệu suất lưu giữ 100%) nhưng dung lượng không cao. Vì vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ lưu giữ tốt tất cả các chất phân tích nên được sử dụng cho quy trình làm giàu mẫu các thuốc trừ sâu họ này.

3.3. Tối ưu quy trình làm giàu mẫu trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$

Các thuốc trừ sâu có độ phân cực khác nhau nên khả năng lưu giữ trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ cũng có sự khác biệt rõ rệt (bảng 3). Các hợp chất càng kém phân cực càng lưu giữ mạnh trên $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$, dung lượng tương đối cao (carbaryl, isoprocarb và methiocarb). Đối với hợp chất hơi phân cực dung lượng lưu giữ trên cột còn thấp và dễ bị rửa giải trong quá trình tải mẫu (carbofuran và pirimicarb). Sau 50 ml mẫu tải qua cột, 2 hợp chất này hầu như bị rửa giải đáng kể trong quá trình tải mẫu qua cột (hình 10A). Vì vậy thể tích mẫu tải qua cột tối đa là 50 ml.

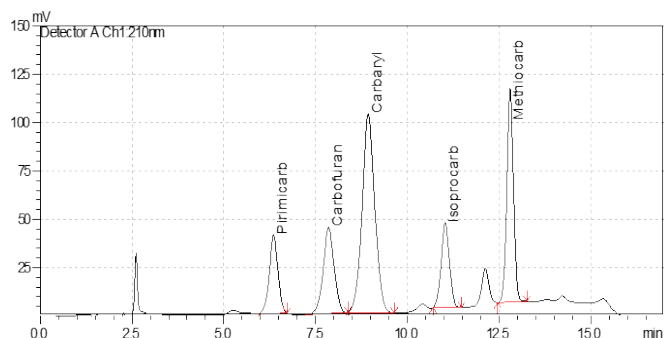
Bảng 3. Dung lượng động của các thuốc trừ sâu họ carbamate trên 200 mg vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$.

Hợp chất	Dung lượng (μg)
Carbofuran	6
Carbaryl	16
Isoprocarb	16
Methiocarb	40
Pirimicarb	10

Vì tương tác giữa các thuốc trừ sâu với $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ là tương tác kém phân cực nên khi tăng thể tích ACN, hiệu suất thu hồi tăng. Thể tích ACN để rửa giải hoàn toàn các thuốc trừ sâu tương đối lớn, khi sử dụng 5 ml cho thấy, các thuốc trừ sâu này được rửa giải tốt ra khỏi cột $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ (hình 10C). Để cải thiện hiệu quả làm giàu, dung dịch rửa giải được thổi khô ở nhiệt độ thường (hình 10D) để hạn chế mất mẫu và sau đó hòa tan lại với 1,5 ml dung môi ACN:H₂O (40:60, v/v). Khi đó mẫu được làm giàu khoảng 33 lần, cải thiện đáng kể khả năng phân tích hàm lượng các thuốc trừ sâu họ carbamate ở hàm lượng vết. Hiệu suất thu hồi của toàn quá trình trên chuẩn đều trên 70% (hình 10D), đáp ứng yêu cầu khi phân tích các thuốc trừ sâu này theo tiêu chuẩn AOAC, độ lặp lại của phương pháp tốt ($\text{RSD}<10\%$). Ngoài ra, quá trình tương tác giữa chất phân tích với vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ xảy ra nhanh, thuận lợi để rút ngắn thời gian tải mẫu, kết quả cho thấy tải mẫu với tốc độ 3,6 ml/phút mà hiệu suất vẫn cao như tốc độ 1,2 ml/phút (hình 10B).

3.4. Thẩm định phương pháp

Sắc ký đồ của chuẩn hỗn hợp các thuốc trừ sâu carbamate 1000 $\mu\text{g/l}$ được trình bày ở hình 11. Đường chuẩn của các carbamate trong khoảng 20-1000 $\mu\text{g/ml}$ có độ tuyến tính cao ($\text{R}^2>0,999$) đạt yêu cầu theo tiêu chuẩn AOAC (bảng 4).



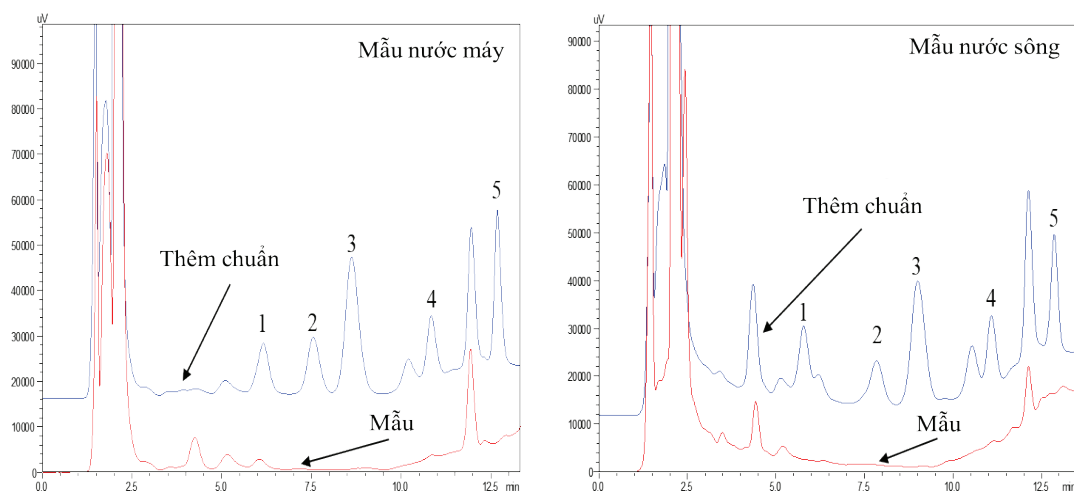
Hình 11. Sắc ký đồ chuẩn hỗn hợp thuốc trừ sâu carbamate 1000 µg/l.

Bảng 4. Các thông số của đường chuẩn.

Chất	Nồng độ (µg/l)	Phương trình đường chuẩn	R ²
Carbofuran	20-1000	944,77x-1694,8	0,9994
Carbaryl	20-1000	2457,4x-7418,5	0,9995
Isoprocarb	20-1000	737,19x-1734,1	0,9993
Methiocarb	20-1000	1376,5x-3535	0,9997
Pirimicarb	20-1000	1226,8x-4393,3	0,9992

Bảng 5. Kết quả nồng độ (µg/l) thuốc trừ sâu họ carbamate trên mẫu nước.

		Carbofuran	Carbaryl	Isoprocarb	Methiocarb	Pirimicarb
Nước sinh hoạt	Tỉnh lộ 10, quận Bình Tân	KPH	KPH	KPH	KPH	63,0 ± 3,0
	Trường Đại học Khoa học Tự nhiên	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
Nước sông	Sài Gòn	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH
	Kênh Tàu Hủ	KPH	LOD	KPH	KPH	KPH



Hình 12. Sắc ký đồ mẫu và mẫu thêm chuẩn 10 µg/l mỗi thuốc trừ sâu. 1: Pirimicarb, 2: Carbofuran, 3: Carbaryl, 4: Isoprocarb, 5: Methiocarb.

Bảng 6. Hiệu suất thu hồi, độ lặp lại, LOD, LOQ của phương pháp trên các mẫu nước.

Chất	Mẫu nước sông Sài Gòn		Mẫu nước kênh Tàu Hủ		LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)		
Carbofuran	65,5	4,0	61,2	10,1	0,4	1,4
Carbaryl	80,3	2,6	60,2	8,2	0,2	0,6
Isoprocarb	96,4	6,5	95,5	5,7	0,4	1,5
Methiocarb	84,1	3,5	69,2	10,5	1,0	3,5
Pirimicarb	103,7	4,2	106,8	5,0	0,2	0,6

Chất	Mẫu nước máy của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên		Mẫu nước máy tỉnh lộ 10		LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)
	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ lặp lại (%RSD)		
Carbofuran	61,2	7,1	88,9	3,7	0,3	0,9
Carbaryl	78,6	6,2	94,9	5,5	0,1	0,4
Isoprocarb	89,4	7,1	90,7	7,7	0,2	0,8
Methiocarb	69,2	2,7	84,6	7,3	0,6	2,0
Pirimicarb	97,4	2,7	108,0	4,8	0,1	0,4

Áp dụng quy trình đã tối ưu để phân tích các mẫu nước sinh hoạt và nước sông. Các mẫu nước này được lấy theo TCVN 6663:2016, mẫu đựng trong chai nhựa PE và bảo quản ở 4°C trong phòng thí nghiệm, mẫu được lọc cạn rắn bằng giấy lọc định tính trước khi tải qua cột. Kết quả nồng độ thuốc trừ sâu họ carbamate trên mẫu nước được mô tả ở bảng 5. Đối với mẫu nước sinh hoạt ở tỉnh lộ 10, quận Bình Tân có phát hiện thuốc trừ sâu pirimicarb ở mức nồng độ 63 µg/l. Mẫu nước sinh hoạt lấy tại Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh và mẫu nước sông Sài Gòn không phát hiện các thuốc trừ sâu này. Mẫu nước kênh Tàu Hủ, quận 5 phát hiện có mặt isoprocarb nhưng dưới ngưỡng định lượng. Giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp trên nền mẫu được xác định tại nồng độ cho tín hiệu S/N>3 (LOD) và S/N>10 (LOQ).

Mẫu được thêm chuẩn ở mức nồng độ 10 µg/l để đánh giá hiệu suất thu hồi, độ lặp lại và LOD, LOQ trên nền mẫu. Sắc ký đồ của mẫu và mẫu thêm chuẩn 10 µg/l của các thuốc trừ sâu được

trình bày ở hình 12. Các thuốc trừ sâu đều có hiệu suất thu hồi cao trên các nền mẫu nước sông, nước kênh và nước máy (bảng 6), đạt hiệu suất thu hồi theo tiêu chuẩn AOAC ở mức nồng độ 10 µg/l (60-110%). Các chất carbofuran, carbaryl dễ bị mất trong quá trình thổi khô do nhiệt độ sôi tương đối thấp nên hiệu suất thu hồi chưa thật sự tốt. Độ lặp lại trên các nền mẫu này cũng nằm trong mức cho phép khi phân tích hàm lượng vết thuốc trừ sâu (RSD<15%). LOD và LOQ của phương pháp thấp, dưới mức giới hạn cho phép của các thuốc trừ sâu này trong mẫu nước bề mặt và nước sinh hoạt nên đảm bảo phân tích tốt các mẫu có nồng độ thấp.

4. Kết luận

Vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ đã được tổng hợp thành công và được xác định cấu trúc bằng các phương pháp hóa lý (FT-IR, TGA, SEM, EDX). Nghiên cứu này đã xây dựng được quy trình làm giàu mẫu bằng vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ và phân tích thuốc trừ sâu carbamate bằng phương pháp HPLC-UV trên nền mẫu nước. Phương pháp có giới hạn định lượng thấp, độ lặp lại và hiệu suất thu hồi tốt. Khả năng làm giàu của vật liệu $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ đối với các hợp chất đại diện cho nhóm carbamate trong nghiên cứu này là 33 lần, LOQ đạt ngưng một vài ppb. Nếu sử dụng đầu dò MS có độ chọn lọc cao hơn thì chắc chắn sẽ cải thiện được rất nhiều độ nhạy của phương pháp [24, 25]. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng rất lớn của $\text{SiO}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Oct})_3\text{Br}$ trong xử lý mẫu phân tích, tuy nhiên cần thêm những khảo sát về độ bền của vật liệu theo thời gian bảo quản và kiểm chứng thêm trên nhiều nền mẫu nước khác.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh, mã số 102/2020/HĐ-QPTKHCN. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] B. Buszewski, M. Szultka (2012), "Past, present, and future of solid phase extraction: A review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **42**(3), pp.198-213, DOI: 10.1080/07373937.2011.645413.

[2] J.P. Wasylka, N. Szczepańska, M.D.L. Guardia, et al. (2016), "Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **77**, pp.23-43, DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.010.

[3] F. Augusto, L.W. Hantao, N.G. Mogollón, et al. (2013), "New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **43**, pp.14-23, DOI: 10.1016/j.trac.2012.08.012.

[4] M. Nasiri, H. Ahmadzadeh, A. Amiri (2020), "Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **123**, DOI: 10.1016/j.trac.2019.115772.

[5] C.A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao (2012), "Ionic liquids: Past, present and future", *Faraday Discussions*, **154**, pp.9-27, DOI: 10.1039/C1FD00112D.

[6] A.A. Eiroa, M. Canle, V.L. Cancellieri, et al. (2016), "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **80**, pp.641-654, DOI: 10.1016/j.trac.2015.08.014.

[7] N. Fontanals, F. Borrull, R.M. Marcé (2012), "Ionic liquids in solid-phase extraction", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **41**, pp.5-26, DOI: 10.1016/j.trac.2012.08.010.

[8] A.A. Eiroa, M. Canle, V.L. Cancellieri, et al. (2016), "Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review", *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **80**, pp.655-667, DOI: 10.1016/j.trac.2015.08.014.

[9] W. Liu, J. Quan (2020), "A novel ionic liquid of [BeMIM][Tf₂N] for extracting pesticides residues in tea sample by dispersive liquid-liquid microextraction", *Chromatographia*, **83**(1), pp.41-51, DOI: 10.1007/s10337-019-03819-5.

[10] L. Vidal, M.L. Riekkola, A. Canals (2012), "Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review", *Analytica Chimica Acta*, **715**, pp.19-41, DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.050.

[11] J. Weber, V. Sharypov (2009), "Ethyl carbamate in foods and beverages - A review", *Climate Change, Intercropping, Pest Control and Beneficial Microorganisms*, pp.429-452, DOI: 10.1007/978-90-481-2716-0_15.

[12] J.F. Risher, F.L. Mink, J.F. Stara (1987), "The toxicologic effects of the carbamate insecticide aldicarb in mammals: A review", *Environmental Health Perspectives*, **72**, pp.267-281, DOI: 10.1289/ehp.8772267.

[13] J.M. Soriano, B. Jiménez, G. Font, et al. (2001), "Analysis of carbamate pesticides and their metabolites in water by solid phase extraction and liquid chromatography: A review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31**(1), pp.19-52, DOI: 10.1080/20014091076677.

[14] J. Szpylka, N. Thiex, B. Acevedo, et al. (2018), "Standard method performance requirements (SMPRs®) 2018.001: Sugars in animal feed, pet food, and human food", *Journal of AOAC International*, **101**(4), pp.1280-1282, DOI: 10.5740/jaoacint.SMPR2018.001.

[15] M. Gharehbaghi, F. Shemirani (2012), "Ionic liquid modified silica sorbent for simultaneous separation and preconcentration of heavy metals from water and tobacco samples prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry", *Analytical Methods*, **4**(9), pp.2879-2886, DOI: 10.1039/C2AY25171J.

[16] T.T. Nguyen, T.H.D. Nguyen, T.T.T. Huynh, et al. (2022), "Ionic liquid-immobilized silica gel as a new sorbent for solid-phase extraction of heavy metal ions in water samples", *RSC Advances*, **12**(31), pp.19741-19750, DOI: 10.1039/D2RA02980D.

[17] P. Wang, A. Kong, W. Wang, et al. (2010), "Facile preparation of ionic liquid functionalized magnetic nano-solid acid catalysts for acetalization reaction", *Catalysis Letters*, **135**(1), pp.159-164, DOI: 10.1007/s10562-010-0271-x.

[18] I. Berktaş, A.N. Ghafar, P. Fontana, et al. (2020), "Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives and optimization study for the fabrication of thermally enhanced cement grouts", *Molecules*, **25**(4), DOI: 10.3390/molecules25040886.

[19] Z. Yang, X. Chen, S. Li, et al. (2020), "Effective removal of Cr (VI) from aqueous solution based on APTES modified nanoporous silicon prepared from kerf loss silicon waste", *Environmental Science and Pollution Research*, **27**(10), pp.10899-10909, DOI: 10.1007/s11356-019-07427-6.

[20] M. Vafaezadeh, A. Fattahi (2014), "Interaction of ionic liquids with the surface of silica gel using nanocluster approach: A combined density functional theory and experimental study", *Journal of Physical Organic Chemistry*, **27**(2), pp.163-167, DOI: 10.1002/poc.3243.

[21] F. Adam, H. Osman, K.M. Hello (2009), "The immobilization of 3-(chloropropyl) triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis", *Journal of Colloid and Interface Science*, **331**(1), pp.143-147, DOI: 10.1016/j.jcis.2008.11.048.

[22] A.S. Amarasekara, O.S. Owereh (2010), "Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose", *Catalysis Communications*, **11**(13), pp.1072-1075, DOI: 10.1016/j.catcom.2010.05.012.

[23] H. Xu, H. Zhao, H. Song, et al. (2015), "Functionalized ionic liquids supported on silica as mild and effective heterogeneous catalysts for dehydration of biomass to furan derivatives", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **410**, pp.235-241, DOI: 10.1016/j.molcata.2015.09.020.

[24] Q. Wu, X. Zhou, Y. Li, et al. (2009), "Application of dispersive liquid-microextraction combined with high-performance liquid chromatography to the determination of carbamate pesticides in water samples", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **393**(6), pp.1755-1761, DOI: 10.1007/s00216-009-2625-z.

[25] H. Chen, R. Chen, R. Feng, et al. (2009), "Simultaneous analysis of carbamate and organophosphorus pesticides in water by single-drop microextraction coupled with GC-MS", *Chromatographia*, **70**(1), pp.165-172, DOI: 10.1365/s10337-009-1154-4.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ biến dạng đến các tính chất chịu kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể sử dụng phương pháp mô phỏng động lực phân tử

Trần Anh Sơn, Đoàn Đình Quân, Phạm Anh Vũ, Vũ Hồng Sơn, Hoàng Văn Hán, Phạm Thế Tân, Chu Văn Tuấn*

Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, đường 39A, xã Dân Tiến, huyện Khoái Châu, tỉnh Hưng Yên, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/9/2022; ngày chuyển phản biện 21/9/2022; ngày nhận phản biện 12/10/2022; ngày chấp nhận đăng 17/10/2022

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của các tốc độ biến dạng khác nhau đến tính chất chịu kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể được nghiên cứu bằng phương pháp mô phỏng động lực phân tử - một trong các phương pháp mô phỏng được sử dụng khá rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu nano hiện nay. Phương pháp Voronoi được áp dụng để thiết lập cấu trúc đa tinh thể và phần mềm ATOMSK được sử dụng để tạo mẫu thử kéo hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể. Mối quan hệ giữa ứng suất - biến dạng, sự biến đổi pha tinh thể, hiện tượng sai lệch mạng tinh thể, sự phân bố ứng suất cắt và ứng suất von Mises được đánh giá. Kết quả cho thấy, ở tốc độ biến dạng càng cao thì giá trị độ bền kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể càng cao. Sự chuyển đổi pha từ cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) thành cấu trúc sáu phương kết chặt (HCP) là chủ yếu và kiểu sai lệch mạng tinh thể Shockley chiếm ưu thế trong suốt quá trình kéo. Các nguyên tử với biến dạng cắt cao tập trung chủ yếu tại các vị trí mà vật liệu bị biến dạng nghiêm trọng nhất, trong khi các nguyên tử với ứng suất von Mises cao tập trung chủ yếu bên trong các ranh giới hạt.

Từ khóa: biến dạng cắt, biến đổi pha, hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể, lỗi xếp chồng, ứng suất von Mises.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Phương pháp kéo là một trong những phương pháp phổ biến và điển hình nhất được sử dụng để kiểm tra, đánh giá các hiện tượng biến dạng và các tính chất cơ học của vật liệu. Tuy rằng cách thức thực hiện phương pháp kéo rất đơn giản nhưng hiệu quả mà nó mang lại thật bất ngờ. Thông qua thí nghiệm kéo, nhiều thông số cơ học quan trọng của vật liệu có thể được xác định như mô đun đàn hồi, độ bền kéo và độ dẻo dai... Cùng với đó, hiện tượng biến dạng và cơ chế phá hủy của vật liệu cũng được thể hiện rất rõ ràng thông qua quá trình kéo. Do đó, thí nghiệm kéo đã được các nhà khoa học sử dụng khá rộng rãi trong các nghiên cứu trước đây [1-3].

Cho đến nay, phần lớn các nghiên cứu về cơ tính và cơ chế biến dạng của vật liệu được thực hiện bằng các phương pháp thực nghiệm. Tuy nhiên, các phương pháp thực nghiệm còn tồn tại nhược điểm đó là kích thước các mẫu thử còn rất lớn, dẫn đến việc đánh giá các biến dạng cơ học và sự phá hủy của vật liệu được thực hiện ở vùng diện tích lớn. Trong khi đó, sự thay đổi các tính chất cơ học và sự biến dạng của vật liệu thực tế đã xảy ra ở vùng diện tích rất nhỏ ở kích cỡ nano, điều mà rất khó có thể khảo sát được bằng các phương pháp thực nghiệm. Một vấn đề cấp thiết đặt ra là phải giải quyết được bất cập này nhưng vẫn đảm bảo độ tin cậy và chính xác của kết quả thu được. Với sự phát triển nhanh chóng của khoa học máy tính và công nghệ nano hiện nay, việc thực hiện các nghiên cứu ở cấp độ nguyên tử đã không còn là rào cản đối với các nhà khoa học. Một sự lựa chọn phù hợp cho những nghiên cứu chuyên sâu về

các tính chất cơ học và cơ chế biến dạng của vật liệu nano là phương pháp mô phỏng động lực phân tử - một phương pháp đạt được độ chính xác cao, dễ thực hiện, tiết kiệm thời gian và chi phí cho quá trình thực hiện [4].

Vật liệu đa tinh thể là một loại vật liệu sở hữu các tinh thể đơn hoặc đa pha với kích thước tinh thể dao động trong khoảng vài nm (thường là từ 5 đến 20 nm), trong đó vật liệu mất đi độ kết tinh do bên trong chúng có chứa các ranh giới hạt (GBs) [5]. Các GBs chiếm khoảng 30% thể tích của vật liệu đa tinh thể và chúng cũng là nhân tố chính làm thay đổi các tính chất cơ học của vật liệu so với vật liệu kết tinh thông thường. Cụ thể, việc sở hữu các GBs làm cho độ bền và độ cứng của vật liệu đa tinh thể tăng lên, độ dẻo dai được cải thiện, tăng cường độ khuếch tán, khả năng chịu nhiệt cao hơn, hệ số giãn nở nhiệt được tăng cường và từ tính vượt trội. Do đó, vật liệu đa tinh thể được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực quan trọng như công nghệ từ tính, xử lý và y sinh, các ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến [6-8].

Trong số các hợp kim đồng hai thành phần, hợp kim đồng-niken (CuNi) sở hữu các đặc tính cơ học vượt trội như khả năng chống ăn mòn tuyệt vời, độ bền cao, khả năng chống mài mòn cao và độ dẻo dai tốt [9]. Vì vậy, hợp kim CuNi đã trở thành vật liệu tiềm năng và có những đóng góp thiết thực cho sự phát triển của các ngành công nghiệp [10]. Cho đến nay, số lượng các nghiên cứu về đặc tính kéo và cơ chế biến dạng kéo của hợp kim CuNi đa tinh thể không nhiều, đặc biệt là các nghiên cứu sử dụng phương pháp mô phỏng động lực phân tử.

*Tác giả liên hệ: Email: chuantuan@utehy.edu.vn

Studying the effect of strain rate on tensile properties of nanocrystalline $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy using molecular dynamics simulation method

Anh Son Tran, Dinh Quan Doan, Anh Vu Pham, Hong Son Vu,
Van Han Hoang, The Tan Pham, Van Tuan Chu*

Hung Yen University of Technology and Education,
39A Street, Dan Tien Commune, Khoai Chau District, Hung Yen Province, Vietnam

Received 19 September 2022; revised 12 October 2022; accepted 17 October 2022

Abstract:

In this paper, the effect of different strain rates on the tensile properties of nanocrystalline $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy was investigated using the molecular dynamics simulation method, one of the simulation methods widely used in the field of nanomaterials today. The Voronoi method was applied to establish the nanocrystalline structure, and ATOMSK software was used to create the tensile test specimens of the polycrystalline $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy. The stress-strain relationship, phase transformations, lattice dislocations, shear strain and von Mises stress distributions were evaluated. The results showed that the higher the strain rate, the higher the tensile strength value of the nanocrystalline $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy. The phase transition from the Face-Centered Cubic (FCC) structure to the Hexagonal Close Packed (HCP) structure is predominant, and the Shockley dislocation prevails during the tensile process. The atoms with high shear strain are mainly concentrated at the locations where the material is most severely deformed, while the atoms with high von Mises stress are mainly focused inside the grain boundaries.

Keywords: nanocrystalline $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ alloy, phase transition, shear strain, stacking faults, von Mises stress.

Classification number: 2.5

Trong quá trình chịu kéo, các tính chất cơ học của vật liệu chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi tốc độ biến dạng khi kéo. Nếu yếu tố này thay đổi sẽ làm cho các tính chất cơ học của vật liệu biến đổi ra sao?

Từ những vấn đề nêu trên, chúng tôi thực hiện nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ biến dạng (SR) đến tính chất chịu kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể thông qua phương pháp mô phỏng động lực phân tử trong công trình này.

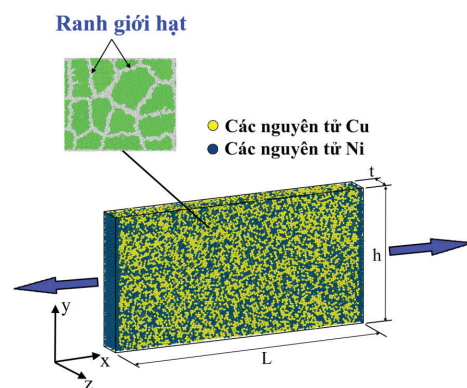
2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu này, phương pháp Voronoi [11] được áp dụng để thiết lập cấu trúc đa tinh thể và phần mềm

ATOMSK được sử dụng để tạo mẫu thử kéo hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể. Hình 1 thể hiện mô hình vật lý của mẫu thử kéo. Kích thước của mẫu thử là $3 \times 30 \times 15 \text{ nm}^3$, tương ứng với độ dày (t) × chiều dài (L) × chiều cao (h) của mẫu. Kích thước hạt trung bình của mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là 7,26 nm và các hạt được định hướng ngẫu nhiên. Quá trình kéo được thực hiện dọc theo phương trục x, các điều kiện biên tự do được gán theo phương trục y và các điều kiện biên tuần hoàn được gán theo phương trục z. Biến dạng kéo (ϵ) được xác định như sau:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (1)$$

trong đó ΔL là tổng độ giãn dài. Tập hợp chính tắc (NVT) được áp dụng trong tất cả các mô phỏng động lực phân tử.



Hình 1. Mô hình vật lý của mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể được sử dụng trong các thí nghiệm kéo.

Để có thể thu được các hiện tượng biến dạng khác biệt rõ rệt, giúp đưa ra những so sánh về đặc tính cơ học của vật liệu, các thí nghiệm mô phỏng kéo được thực hiện ở 5 giá trị SR khác nhau lần lượt là: $2,5 \times 10^8$, 5×10^8 , 10^9 , 5×10^9 và 10^{10} s^{-1} ở nhiệt độ phòng và bước thời gian mô phỏng là 2 fs thông qua hệ thống mô phỏng LAMMPS [12]. Việc chọn các giá trị tốc độ biến dạng rất cao trong các nghiên cứu này dựa trên cơ sở của nhiều nghiên cứu mô phỏng động lực phân tử trước đây. Các nghiên cứu mô phỏng động lực phân tử được thực hiện bằng cách sử dụng ứng suất rất cao (tốc độ biến dạng rất cao), chỉ có thể so sánh trực tiếp với ứng suất được áp dụng trong các thí nghiệm tải xung kích. Sau đó, cần ngoại suy các kết quả thu được từ mô phỏng động lực phân tử với các điều kiện thử nghiệm cơ học thực nghiệm thông thường hết sức cẩn thận và tỉ mỉ. Thời gian thư giãn của vật liệu trước khi kéo mẫu thí nghiệm là 500 ps. Tất cả các dữ liệu mô phỏng quá trình kéo thu được bao gồm phân tích biến đổi pha tinh thể (CNA), sai lệch mạng tinh thể (DXA), sự phân bố biến dạng cắt và phân bố ứng suất von Mises được thể hiện thông qua phần mềm OVITO. Phương pháp nhúng nguyên tử (EAM) với các thông số của hàm thế năng lấy từ cơ sở dữ liệu NIST được sử dụng trong nghiên cứu này để xác định tương tác giữa các nguyên tử

Cu và Ni [13]. Tổng năng lượng E_i của nguyên tử i được tính bởi công thức sau:

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho \alpha \beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (2)$$

trong đó F , ρ , ϕ , và r_{ij} lần lượt là năng lượng nhúng, mật độ electron nguyên tử, cặp thể tương tác và khoảng cách giữa nguyên tử i và j ; α và β là các loại nguyên tử của nguyên tử i và j .

Ứng suất η_i ở mỗi nguyên tử i được tính như sau:

$$\eta_i = \sqrt{(\eta_{xy}^2 + \eta_{yz}^2 + \eta_{zx}^2) + \frac{1}{6}[(\eta_{xx} - \eta_{yy})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{yy} - \eta_{zz})^2]} \quad (3)$$

Ứng suất von Mises σ_{von} được tính như sau:

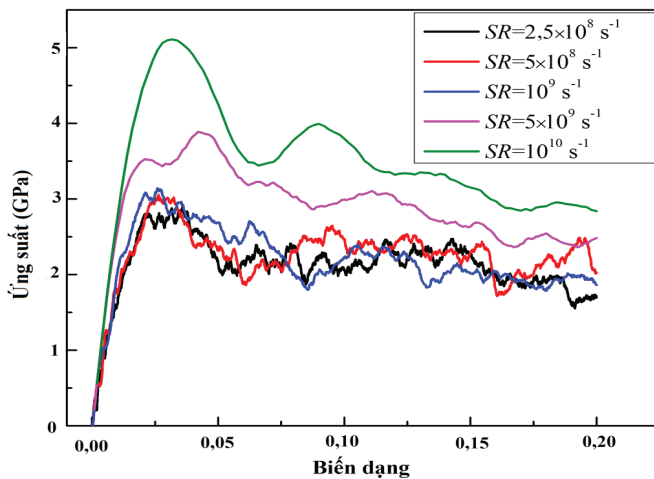
$$\sigma_{von} = \sqrt{3(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2) + \frac{1}{2}[(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2]} \quad (4)$$

trong đó, xy , yz , xz , xx , yy , zz là các vector phần tử trong hệ tọa độ $oxyz$.

3. Kết quả và bàn luận

Trong phần này, các kết quả thể hiện các tính chất chịu kéo và cơ chế biến dạng của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể được phân tích và bàn luận. Ảnh hưởng của tốc độ biến dạng đến các biến đổi cơ học của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là rất rõ ràng và được đánh giá chi tiết.

3.1. Mối quan hệ ứng suất - biến dạng

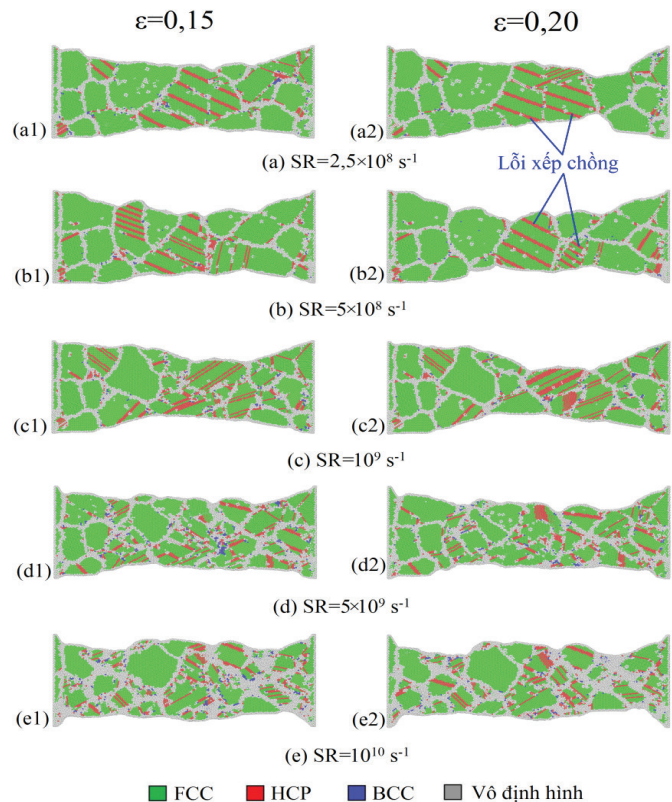


Hình 2. Mối quan hệ ứng suất - biến dạng của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau tại nhiệt độ phòng.

Quan hệ ứng suất - biến dạng là thông số đặc trưng nhất để đánh giá cơ tính của vật liệu trong quá trình chịu kéo. Hình 2 thể hiện mối quan hệ ứng suất - biến dạng của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau tại nhiệt độ phòng. Có thể thấy rằng, xu hướng biến thiên của các giá trị ứng suất là khá giống nhau ở các trường hợp SR khác nhau. Trong giai

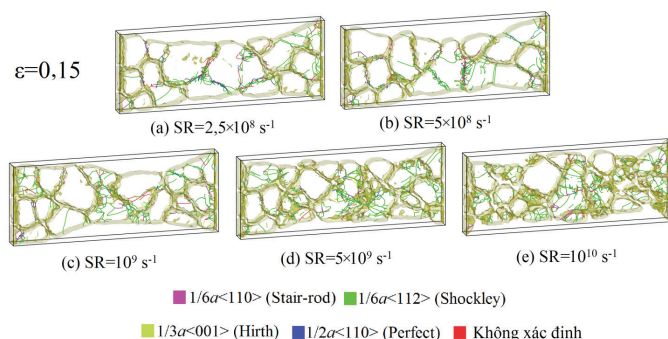
đoạn đầu của quá trình kéo, giai đoạn biến dạng đàn hồi, ứng suất tăng nhanh từ 0 đến giá trị cực đại trong khoảng $0 < \epsilon < 0,025$. Sau khi đạt đỉnh, giá trị ứng suất giảm đột ngột, đánh dấu sự bắt đầu của quá trình biến dạng dẻo. Sau đó, giá trị ứng suất ổn định hơn và giảm dần khi ϵ tăng. Điều này có nghĩa là sự phá hủy vật liệu diễn ra từ từ trong quá trình kéo. Đây là tính chất cơ học rất đặc trưng của vật liệu đa tinh thể. Một kết quả đáng chú ý khác, giá trị độ bền kéo tăng nhẹ đối với sự gia tăng tốc độ biến dạng từ $2,5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ lên 10^9 s^{-1} , và chúng tăng lên rõ rệt khi quá trình kéo được thực hiện tại giá trị tốc độ biến dạng bằng $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ và 10^{10} s^{-1} . Có thể kết luận rằng, độ bền kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là cao hơn khi tốc độ biến dạng cao hơn. Các giá trị độ bền kéo của các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể lần lượt là 2,81, 3,03, 3,26, 3,75 và 5,19 GPa, tương ứng với các giá trị tốc độ biến dạng là $2,5 \times 10^8$, 5×10^8 , 10^9 , 5×10^9 và 10^{10} s^{-1} . Cùng với đó, giá trị ứng suất giảm đột ngột sau điểm đỉnh trong trường hợp tốc độ biến dạng cao nhất. Điều đó có nghĩa là, vật liệu trở nên giòn hơn, làm cho sự đứt gãy liên kết của vật liệu xảy ra dễ dàng hơn ở tốc độ biến dạng cao hơn và ngược lại. Xu hướng này cũng đã được báo cáo trong các nghiên cứu mô phỏng động lực phân tử quá trình kéo trước đây của A.S. Tran (2020) [14] với màng nano hai lớp Cu/Ta, F. Hussain và cs (2014) [15] với thủy tinh kim loại CuZr và G.P. Potirniche và cs (2005) [16] với màng niken đơn tinh thể.

3.2. Quá trình biến đổi pha tinh thể và hiện tượng sai lệch mạng tinh thể



Hình 3. Biểu đồ biến đổi pha tinh thể của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\epsilon = 0,15$ và $0,20$.

Hình 3 thể hiện biểu đồ biến đổi pha tinh thể của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\varepsilon=0,15$ và $0,20$. Kết quả cho thấy, hình thái biến dạng của các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là khác nhau với SR khác nhau. Nhìn chung, các mẫu đều bị giãn dài ra khi quá trình kéo được thực hiện. Tuy nhiên, hiện tượng vật liệu bị co lại xảy ra ở phần giữa của mẫu đối với các trường hợp $\text{SR}=2,5 \times 10^8$, 5×10^8 và 10^9 s^{-1} xảy ra ở 4 góc của mẫu trong các trường hợp với $\text{SR}=5 \times 10^9$ và 10^{10} s^{-1} . Vật liệu bị tổn hại, phá hủy với biểu hiện cụ thể là sự xuất hiện rõ rệt của các khuyết tật khi quá trình kéo được thực hiện. Các khuyết tật nổi bật nhất hình thành trong các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là sự chuyển đổi pha tinh thể và sự xuất hiện của các lỗi xếp chồng trong các hạt đa tinh thể. Ban đầu, cấu trúc tinh thể của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể là cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC). Dưới sự tác động của quá trình kéo, một phần của các cấu trúc FCC trong các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể bị chuyển đổi thành các cấu trúc tinh thể khác như hình cấu trúc lục giác kết chặt (HCP), cấu trúc lập phương tâm khối (BCC) và cấu trúc vô định hình. Trong đó, quá trình chuyển đổi pha từ cấu trúc FCC sang HCP chiếm đa số, còn sự chuyển đổi pha từ cấu trúc FCC sang BCC và vô định hình là ít hơn, chủ yếu tập trung ở một số vị trí bị tổn hại nghiêm trọng nhất trong mẫu. Một kết quả đáng chú ý, các lỗi xếp chồng sở hữu cấu trúc HCP xuất hiện dày đặc trong các hạt đa tinh thể bị biến dạng mạnh dưới tác động của quá trình kéo. Các lỗi xếp chồng bắt nguồn từ sự không phù hợp cấu trúc của các nguyên tử bên trong các ranh giới hạt của các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể và chúng bị giới hạn bên trong các hạt $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể.

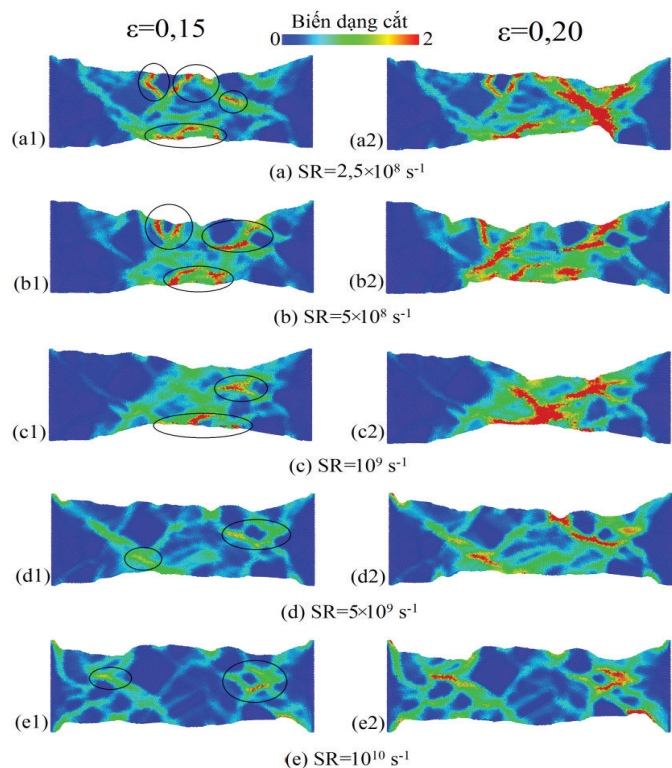


Hình 4. Sự phân bố sai lệch mạng tinh thể của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\varepsilon=0,15$.

Dưới sự ảnh hưởng của các tác động cơ học, một trong những dạng khuyết tật đáng chú ý của các vật liệu tinh thể là sự sai lệch mạng tinh thể. Hình 4 cho thấy sự phân bố sai lệch mạng tinh thể của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\varepsilon=0,15$. Các loại sai lệch mạng tinh thể khác nhau được hình thành như $1/6\alpha<110>$ (Stair-rod), $1/6\alpha<112>$ (Shockley), $1/2\alpha<110>$ (Perfect), $1/3\alpha<001>$ (Hirth), và sai lệch không xác định tương ứng với các đường màu hồng, xanh lá cây, xanh dương, vàng và đỏ như được thể hiện ở hình 4. Sự không phù hợp cấu trúc của các nguyên tử bên trong các ranh giới hạt là nguyên nhân dẫn đến sự hình thành các sai lệch mạng tinh thể dưới tác động của lực kéo. Các sai lệch mạng tinh thể sau

đó có thể tương tác với nhau hoặc bị thu hồi, dẫn đến sự hình thành các kiểu sai lệch mạng tinh thể khác hoặc khuyết tật mới. Mật độ sai lệch mạng tinh thể của các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong trường hợp với SR lớn hơn là dày đặc hơn. Trong trường hợp với SR nhỏ hơn, các sai lệch mạng tinh thể tương đối dài chiếm ưu thế. Trong khi đó, các sai lệch mạng tinh thể ngắn hơn xuất hiện chủ yếu trong các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong trường hợp với SR lớn hơn.

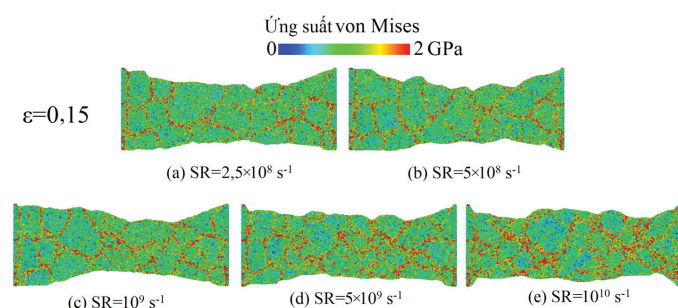
3.3. Sự phân bố biến dạng cắt và ứng suất von Mises



Hình 5. Biểu đồ phân bố biến dạng cắt của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\varepsilon=0,15$ và $0,20$.

Hình 5 thể hiện biểu đồ phân bố biến dạng cắt của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\varepsilon=0,15$ và $0,20$. Thông qua sự phân bố biến dạng cắt của các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể, các vùng nguyên tử với các mức độ biến dạng cắt khác nhau được biểu diễn. Từ đó có thể đánh giá mức độ biến dạng và phá hủy của vật liệu tại các vị trí khác nhau trên toàn bộ mẫu trong quá trình kéo. Có thể thấy rằng, những khu vực vật liệu bị biến dạng, phá hủy càng nghiêm trọng thì ở đó càng tập trung nhiều nguyên tử có biến dạng cắt cao. Đáng chú ý, biến dạng cắt của các nguyên tử bên trong các hạt đa tinh thể là thấp hơn so với các nguyên tử bên trong các ranh giới hạt. Các thiệt hại ban đầu của vật liệu xuất hiện tại các vị trí được đánh dấu bằng các đường tròn và elip màu đen, tại các ranh giới hạt của mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể. Sau đó, quá trình kéo tiếp tục được thực hiện làm cho chúng mở rộng và lan truyền tới các vị trí khác của mẫu, dọc theo đường viền các ranh giới hạt, hình thành nên các khu vực bị ảnh hưởng và biến dạng đáng kể. Từ biểu đồ phân bố biến dạng cắt, có thể thấy rằng, biến dạng cắt của các mẫu

hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể được chia thành hai mức độ rõ ràng. Với các trường hợp $\text{SR}=2,5 \times 10^8$, 5×10^8 và 10^9 s^{-1} , các vùng nguyên tử với biến dạng cắt cao được quan sát rõ rệt tại các khu vực bị biến dạng nghiêm trọng của mẫu. Còn với các trường hợp $\text{SR} = 5 \times 10^9$ và 10^{10} s^{-1} , các vùng nguyên tử với biến dạng cắt cao xuất hiện thưa hơn và cường độ yếu hơn. Từ kết quả phân tích ở trên, có thể khẳng định rằng, các ranh giới hạt đóng một vai trò rất quan trọng trong việc hạn chế sự biến dạng, phá hủy của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể. Hầu hết tất cả các tổn hại của vật liệu đều hình thành trong các ranh giới hạt, điều này góp phần cải thiện khả năng bảo vệ cấu trúc tinh thể của vật liệu đa tinh thể khi quá trình kéo diễn ra.



Hình 6. Biểu đồ phân bố ứng suất von Mises của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\epsilon=0,15$.

Hình 6 thể hiện biểu đồ phân bố ứng suất von Mises của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể trong các thí nghiệm kéo với SR khác nhau ở nhiệt độ phòng tại $\epsilon=0,15$. Rõ ràng, ứng suất von Mises tồn tại bên trong các hạt đa tinh thể thấp hơn đáng kể so với ứng suất von Mises tồn tại bên trong các ranh giới hạt. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các báo cáo trước đây của A.S. Tran và cs (2019) [17] và D.Q. Doan và cs (2020) [18] và được giải thích bởi sự khác biệt trong cách sắp xếp nguyên tử giữa cấu trúc vô định hình của các nguyên tử trong các ranh giới hạt và cấu trúc tinh thể của các nguyên tử trong các hạt đa tinh thể. Bên trong các ranh giới hạt, các nguyên tử với cấu trúc vô định hình được sắp xếp rất gần nhau và không có trật tự. Do đó, chúng tương tác với nhau dễ dàng hơn và mạnh mẽ hơn dưới sự tác động của quá trình kéo, làm cho ứng suất von Mises tồn tại bên trong các ranh giới hạt là cao hơn đáng kể so với các hạt đa tinh thể. Sự thay đổi của SR gần như không ảnh hưởng đến sự phân bố ứng suất von Mises trong các mẫu hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể.

4. Kết luận

Ảnh hưởng của SR đến tính chất chịu kéo của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể đã được phân tích và đánh giá thông qua phương pháp mô phỏng động lực phân tử. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự thay đổi của giá trị SR ảnh hưởng đáng kể đến độ bền kéo, hình thái biến dạng, quá trình biến đổi pha, sai lệch mạng tinh thể và sự phân bố biến dạng cắt của hợp kim $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ đa tinh thể. Giá trị độ bền kéo tăng cao rõ rệt với $\text{SR}=5 \times 10^9$ và 10^{10} s^{-1} . Với SR thấp hơn, vật liệu bị biến dạng khốc liệt hơn, vùng nguyên tử với biến dạng cắt cao hình thành nghiêm trọng. Sự biến đổi pha từ cấu trúc FCC chủ yếu được chuyển thành cấu trúc HCP và kiểu sai lệch mạng tinh thể Shockley chiếm đa số trong các mẫu. Tuy nhiên, SR gần như không ảnh hưởng đến sự phân bố ứng suất von Mises.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ của nhóm nghiên cứu mạnh “Vật liệu nano và ứng dụng” (mã số SKH-2022-NMA), Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Wei, X. Li, W. Heng, et al. (2019), “Novel Co-rich high entropy alloys with superior tensile properties”, *Materials Research Letters*, **7**(2), pp.82-88, DOI: 10.1080/21663831.2018.1553803.
- [2] C. Huang, X. Peng, B. Yang, et al. (2018), “Effects of strain rate and annealing temperature on tensile properties of nanocrystalline diamond”, *Carbon*, **136**, pp.320-328, DOI: 10.1016/j.carbon.2018.04.052.
- [3] A.S. Tran (2021), “Deformation mechanism and tensile properties of nanocrystalline CoCrCuFeNi high-entropy alloy: A molecular dynamics simulation study”, *Physica Scripta*, **96**(12), DOI: 10.1088/1402-4896/ac3f6a.
- [4] K. Binder, J. Horbach, W. Kob, et al. (2004), “Molecular dynamics simulations”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**(5), DOI: 10.1088/0953-8984/16/5/006.
- [5] H. Gleiter (1991), “Nanocrystalline materials”, *Advanced Structural and Functional Materials*, Springer, pp.1-37, DOI: 10.1007/978-3-642-49261-7_1.
- [6] F. Li, T. Liu, J.Y. Zhang, et al. (2019), “Amorphous-nanocrystalline alloys: Fabrication, properties, and applications”, *Materials Today Advances*, **4**, DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100027.
- [7] A.K. Kushwaha, M. John, M. Misra, et al. (2021), “Nanocrystalline materials: Synthesis, characterization, properties, and applications”, *Crystals*, **11**(11), DOI: 10.3390/cryst11111317.
- [8] N. Ma, D.Y. Cheung, J.T. Butcher (2022), “Incorporating nanocrystalline cellulose into a multifunctional hydrogel for heart valve tissue engineering applications”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **110**(1), pp.76-91, DOI: 10.1002/jbm.a.37267.
- [9] B. Han, C. Zhang, M. Shi (2022), “Molecular dynamics simulations of nanoindentation of CuNi alloy”, *International Journal of Applied Mechanics*, **14**(2), DOI: 10.1142/S1758825122500119.
- [10] P.S. Harikumar, T.K. Hridya (2021), “Application of CuNi bimetallic nanoparticle as an adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **101**(6), pp.869-883, DOI: 10.1080/03067319.2019.1673383.
- [11] F. Aurenhammer (1991), “Voronoi diagrams - A survey of a fundamental geometric data structure”, *ACM Computing Surveys (CSUR)*, **23**(3), pp.345-405, DOI: 10.1145/116873.116880.
- [12] B.F. Dale, S.J. Plimpton, M.S. Shephard (2010), “Software components for parallel multiscale simulation: An example with LAMMPS”, *Engineering with Computers*, **26**, pp.205-211, DOI: 10.1007/s00366-009-0156-z.
- [13] B. Onat, S. Durukanoglu (2013), “An optimized interatomic potential for Cu-Ni alloys with the embedded-atom method”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **26**(3), DOI: 10.1088/0953-8984/26/3/035404.
- [14] A.S. Tran (2020), “Phase transformation and interface fracture of Cu/Ta multilayers: A molecular dynamics study”, *Engineering Fracture Mechanics*, **239**, DOI: 10.1016/j.engfractmech.2020.107292.
- [15] F. Hussain, M. Imran, M. Rashid, et al. (2014), “Molecular dynamics simulation of mechanical characteristics of CuZr bulk metallic glasses using uni-axial tensile loading technique”, *Physica Scripta*, **89**(11), DOI: 10.1088/0031-8949/89/11/115701.
- [16] G.P. Potirniche, M.F. Horstemeyer, B. Jelinek, et al. (2005), “Fatigue damage in nickel and copper single crystals at nanoscale”, *International Journal of Fatigue*, **27**(10-12), pp.1179-1185, DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2005.06.015.
- [17] A.S. Tran, T.H. Fang, J.W. Hsiao (2019), “Incipient plasticity and voids nucleation of nanocrystalline gold nanofilms using molecular dynamics simulation”, *Current Applied Physics*, **19**(3), pp.332-340, DOI: 10.1016/j.cap.2018.12.015.
- [18] D.Q. Doan, T.H. Fang, T.H. Chen (2020), “Effects of grain and twin boundary on friction and contact characteristics of CuZrAl nanocrystallines”, *Applied Surface Science*, **524**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146458.

Ảnh hưởng biến dạng đến đường cong điện trở của vật liệu PbTiO_3 cấu trúc xốp

Trần Thế Quang^{1*}, Nguyễn Hoàng Linh², Nguyễn Minh Sơn², Nguyễn Văn Hội³, Đỗ Văn Trường^{2*}

¹Trường Đại học Thái Bình, xã Tân Bình, TP Thái Bình, tỉnh Thái Bình, Việt Nam

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

³Trường Đại học Quốc gia Jeonbuk, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do, Hàn Quốc

Ngày nhận bài 10/6/2022; ngày chuyển phản biện 13/6/2022; ngày nhận phản biện 30/6/2022; ngày chấp nhận đăng 5/7/2022

Tóm tắt:

Phân cực tự phát của vật liệu sắt điện đã được ứng dụng rộng rãi trong các linh kiện điện tử như: bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên, cảm biến, bộ chuyển đổi điện. Trong các vật liệu sắt điện, PbTiO_3 (PTO) là một trong những vật liệu chiếm ưu thế vì chúng có giá trị phân cực tự phát lớn và có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao. PTO đã được nghiên cứu ở nhiều cấu trúc khác nhau như màng mỏng (thin film), nanowire, nanodot, nanodisk, nanotube. Để làm rõ ảnh hưởng biến dạng cơ học đến đường cong điện trở của vật liệu sắt điện PTO cấu trúc xốp, các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học lên vật liệu PTO cấu trúc xốp bằng cách sử dụng tính toán dựa trên mô hình vỏ - lõi. Các kết quả thu được cho thấy, đường cong điện trở được mở rộng khi chịu biến dạng nén đồng thời theo hai trục (x, y) và biến dạng kéo theo một trục (z). Ngược lại, đường cong điện trở lại bị thu hẹp dưới biến dạng kéo đồng thời theo hai trục (x, y) và biến dạng nén theo một trục (z). Thêm vào đó, phân bố phân cực và hàm hồi quy quan hệ giữa điện tích đường cong điện trở và biến dạng của vật liệu PTO cấu trúc xốp cũng được làm sáng tỏ.

Từ khóa: ảnh hưởng biến dạng, cấu trúc xốp, đường cong điện trở, mô hình vỏ - lõi.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Đặt vấn đề

Tính phân cực tự phát của vật liệu sắt điện được ứng dụng lưu trữ dữ liệu dưới dạng các bit 0 và 1 trong bộ nhớ truy cập ngẫu nhiên (Ferroelectric RAM) [1], cảm biến (sensor) [2], bộ chuyển đổi điện (transducer) [3], thẻ nhận dạng thông qua tần số vô tuyến (RFID Cards) [4]. Trong các vật liệu sắt điện, PTO là một trong những vật liệu chiếm ưu thế vì chúng có giá trị phân cực tự phát lớn và có thể hoạt động ổn định ở nhiệt độ cao. PTO đã được nghiên cứu ở nhiều cấu trúc khác nhau như màng mỏng (thin film) [5-7], nanowire [8-12], nanodot [13-15], nanodisk [16], nanotube [17]. Tuy nhiên, cấu trúc xốp (nanoporous) [18] của PTO chưa được quan tâm nhiều, do đó việc nghiên cứu cấu trúc xốp của PTO để khám phá tính chất cơ lý của nó là một việc làm cần thiết.

Thời gian gần đây, phương pháp mô phỏng tính toán số được sử dụng phổ biến để dự báo tính chất mới của vật liệu. Một trong số các phương pháp đó là lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT) [19, 20]. Phương pháp này hiện đang được sử dụng rộng rãi để dự báo tính chất cơ lý của vật liệu sắt điện [6, 15, 21-24]. Trong tính toán DFT, tương tác giữa các điện tử trong vật liệu được mô tả thông qua phương trình Schrödinger [19]. Do đó, tính chất cơ lý của vật liệu có thể được khám phá thông qua tính toán cơ học lượng tử thay vì sử dụng các tham số thực nghiệm. Tuy nhiên, phương pháp DFT có nhược điểm là tiêu tốn rất nhiều thời gian tính toán, yêu cầu cấu hình thiết bị cao. Gần đây, phương pháp tính toán dựa trên mô hình vỏ - lõi [25]

được đề xuất để khắc phục một số bất cập của tính toán DFT. Trong mô hình vỏ - lõi, một nguyên tử có duy nhất một vỏ và một lõi với thế năng tương tác các nguyên tử gồm: thế năng tương tác tầm gần (short-range potentials), thế năng tương tác tầm xa (long-range potentials), thế năng tương tác vỏ - lõi (core - shell potentials). Các hàm thế năng tương tác của một vật liệu thường được xác định thông qua dữ liệu dựa vào tính toán DFT hoặc thực nghiệm. Trong nghiên cứu này, mô hình vỏ - lõi [25] được sử dụng để khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học đến đường cong điện trở của vật liệu xốp PTO. 3 mô hình cấu trúc xốp có tỷ lệ thể tích (volume fraction): $V_f=0,89$, $V_f=0,81$ và $V_f=0,78$ được lựa chọn. Các mô hình được cân bằng dựa trên phương pháp năng lượng cực tiểu để xác định sự phân bố vector phân cực tự phát. Các kết quả thu được là quan hệ giữa điện trường - phân cực tự phát, ứng suất - điện trường và biến dạng - điện tích đường cong điện trở. Đây là những cơ sở dữ liệu nền tảng để ứng dụng vật liệu này trong công nghiệp.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phân cực tự phát

Phân cực tự phát trong vật liệu PTO có bản chất là một mômen lưỡng cực điện giữa 2 điện tích trái dấu trên một đơn vị thể tích. Trong 1 phân tử, các đám mây electron mang điện tích âm và các hạt nhân nguyên tử mang điện tích dương luôn tồn tại. Nếu trọng tâm các đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân trong phân tử không trùng nhau thì phân cực tự phát trong phân tử được hình thành. Nói cách

*Tác giả liên hệ: Email: tranthequang12@gmail.com; truong.dovan@hust.edu.vn

Effect of strain on the hysteresis loop of PbTiO₃ nanoporous

The Quang Tran^{1*}, Hoang Linh Nguyen²,
Minh Son Nguyen², Van Hoi Nguyen³, Van Truong Do^{2*}

¹Thai Binh University, Tan Binh Commune, Thai Binh City, Thai Binh Province, Vietnam

²Hanoi University of Science and Technology,

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

³Jeonbuk National University, 567 Baekje-daero, Deokjin-gu,

Jeonju-si, Jeollabuk-do, Republic of Korea

Received 10 June 2022; revised 30 June 2022; accepted 5 July 2022

Abstract:

Spontaneous polarisation of ferroelectric materials has been widely applied in electronic components such as random access memory, sensor, and transducer. Among ferroelectric materials, PbTiO₃ (PTO) is one of the dominant materials because it has a large spontaneous polarisation value and can operate stably at high temperatures. PTO has been studied in many different structures such as thin film, nanowire, nanodot, nanodisk, and nanotube. In order to clarify the strain effect on the hysteresis loop of PTO nanoporous, the author investigated the effect of mechanical deformation on porous structure PTO materials using calculations based on the core-shell model. The obtained results show that the hysteresis loop is expanded under the compression of the biaxial strain (x, y) and the tensile of the uniaxial strain (z). On the contrary, the loop is shrunk under the tensile of biaxial strain (x, y) and the compression of uniaxial strain (z). Besides, in the study, spontaneous polarisation distribution and regression function of hysteresis loop area - strain of PbTiO₃ nanoporous is discussed as well.

Keywords: core-shell model, hysteresis loop, nanoporous, strain effect.

Classification number: 2.5

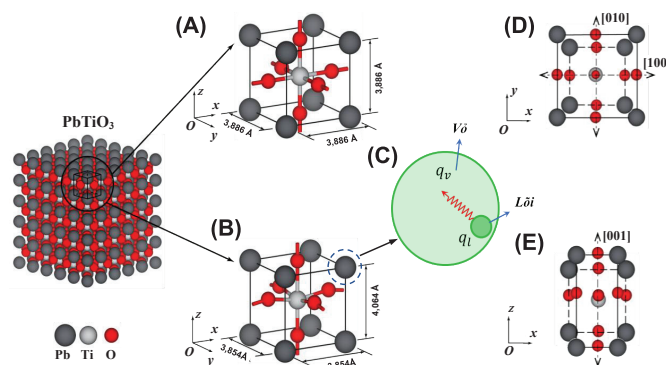
khác, phân cực tự phát là một thước đo sự chuyển dịch giữa trọng tâm điện tích âm và trọng tâm điện tích dương trên thể tích chứa chúng. Phân cực tự phát có thể được tính thông qua công thức sau [26]:

$$P = \frac{1}{V} \sum_m \frac{1}{w_m} q_m (r_m - r_A) \quad (1)$$

trong đó V là thể tích chứa các nguyên tử; q_m là điện tích của nguyên tử thứ m ; $r_m - r_A$ là chuyển vị của nguyên tử thứ m so với vị trí lý tưởng (vị trí không phân cực) của chính nguyên tử đó; w_m là hệ số chia sẻ của nguyên tử thứ m trong thể tích V : Pb là 8, Ti là 1, O là 2. Trong cấu trúc tinh thể, ô cơ sở được hiểu là ô có kích thước nhỏ nhất mà vẫn giữ toàn bộ tính chất đối xứng của mạng tinh thể trong không gian. Để

mô phỏng vật liệu có cấu trúc tinh thể, ô cơ sở được biên chu kỳ tịnh tiến theo 3 phương tạo ra cấu trúc tinh thể lớn vô hạn (tương đương vật liệu trong thực tế). Như đã biết, vật liệu sắt điện PTO có thể tồn tại ở 1 trong 2 cấu trúc tinh thể: thuận điện (hình 1A) hoặc sắt điện (hình 1B). Nhiệt độ chuyển pha (T_c) là 605 K [27]. Ở nhiệt độ lớn hơn T_c , PTO tồn tại ở pha thuận điện, thuộc nhóm điểm Pm3m và thông số mạng $a_b = b_b = c_b = 3,886$ Å (hình 1A) [28]. Do trọng tâm các đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân ở pha này là trùng nhau ($\sum(r_m - r_A) = 0$) nên phân cực tự phát P bằng 0. Pha sắt điện tồn tại ở nhiệt độ thấp hơn T_c với nhóm điểm P4mm và thông số mạng $a_t = b_t = 3,854$ Å và $c_t = 4,064$ Å (hình 1B) [28]. Nguyên tử Ti và O trong pha sắt điện bị di chuyển dọc theo phương z làm cho trọng tâm đám mây electron và trọng tâm các hạt nhân không trùng nhau ($\sum(r_m - r_A) \neq 0$) và là nguyên nhân gây ra phân cực tự phát trong PTO. Hình 1C minh họa mô hình vỏ - lõi. Trong mô hình này, giả thiết mỗi nguyên tử được cấu tạo gồm hai phần: phần vỏ và phần lõi [25, 29]. Phần vỏ được mô tả tương ứng với đám mây điện tử có điện tích là q_v , phần lõi tương ứng là hạt nhân nguyên tử có điện tích là q_l . Tổng điện tích của nguyên tử là:

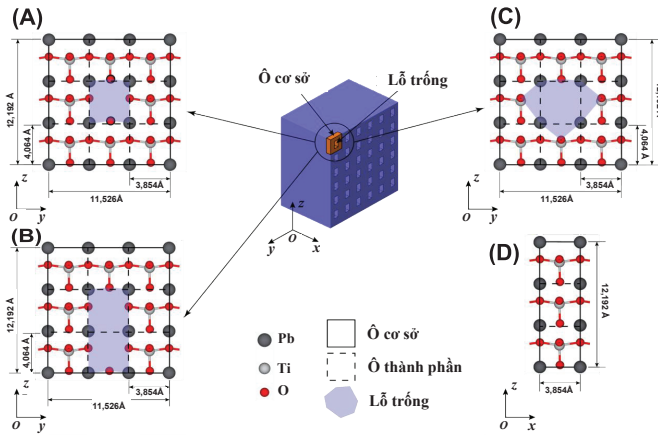
$$q = q_v + q_l \quad (2)$$



Hình 1. Mô hình cấu trúc ô mạng cơ sở của PTO. (A) Pha thuận điện; **(B)** Pha sắt điện; **(C)** Mô hình vỏ - lõi; **(D)** Biến dạng theo 2 trục x, y ; **(E)** Biến dạng theo 1 trục z .

2.2. Mô hình và mô phỏng

Vật liệu cấu trúc xốp [18] là nhóm vật liệu chứa các lỗ trống có kích thước từ 0,2 đến 1000 nm. Không giống như vật liệu có khuyết tật (các lỗ trống được sắp xếp ngẫu nhiên), ở vật liệu cấu trúc xốp, các lỗ trống được sắp xếp đều đặn và có quy luật nhất định. Hình 2 mô tả 3 mô hình cấu trúc xốp của vật liệu PTO có kích thước ô cơ sở là $3,854 \times 11,526 \times 12,192$ Å tương ứng với các trục x, y, z . Trên hình 2A, ô cơ sở của PTO cấu trúc xốp có tỷ lệ thể tích $V_f = 0,89$ và bị mất 1 cặp Ti và O, khi này Ti và O chỉ có nồng độ là 88,89 và 96,30% so với vật liệu PTO. Trên mô hình PTO cấu trúc xốp, $V_f = 0,78$ (hình 2B) và $V_f = 0,81$ (hình 2C) nồng độ của Ti và O lần lượt chỉ còn là 77,78-88,89% và



Hình 2. Mô hình cấu trúc xoắn của vật liệu PTO. (A) $V_f=0,89$; (B) $V_f=0,78$; (C) $V_f=0,81$; (D) mặt cắt oxz của 3 mô hình trên.

88,89-85,19%. Điều kiện biên chu kỳ theo 3 phương x, y, z được áp dụng cho tất cả các mô hình khảo sát.

Trước khi tiến hành đặt điện trường và biến dạng, các mô hình được cân bằng theo phương pháp năng lượng cực tiểu ở nhiệt độ 0 K với điều kiện ứng suất theo các phương nhỏ hơn 0,001 GPa. 2 loại biến dạng, biến dạng theo 2 trục (biaxial) x, y (hình 1C) và biến dạng theo 1 trục (uniaxial) z (hình 1D) được sử dụng với bước biến dạng là 2%. Điện trường E được áp lên mẫu theo phương z nằm trong dải giá trị từ -0,4 đến 0,4 V/Å với mỗi bước là 0,05 V/Å.

3. Kết quả

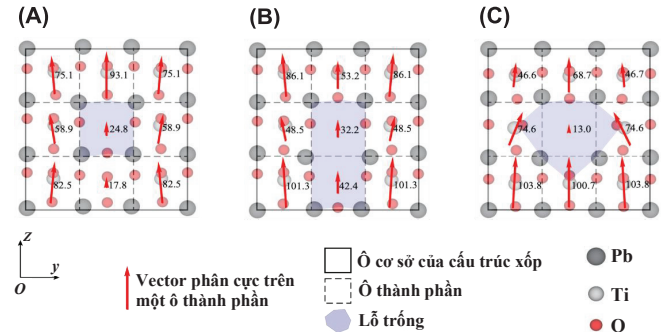
3.1. Phân bố phân cực trong cấu trúc dạng xoắn của vật liệu PTO

Phân cực tự phát của ô cơ sở PTO cấu trúc xoắn được xác định từ tổng phân cực tự phát của 9 ô thành phần (hình 2) có kích thước 3,854x3,854x4,064 Å theo 3 phương x, y, z . Áp dụng công thức (1) với V là thể tích 1 ô thành phần ($V=60,364$ Å³) và các giá trị điện tích của nguyên tử Pb, Ti và O được liệt kê ở bảng 1, vector phân cực cho từng ô thành phần của 3 mô hình PTO cấu trúc xoắn được xác định (hình 3). Khác với PTO ở pha sắt điện, phân cực tự phát chỉ theo phương z ($\vec{P}=\vec{P}_z; \vec{P}_x=\vec{P}_y=0$), ở cấu trúc xoắn, PTO tồn tại phân cực tự phát theo 2 phương y, z ($\vec{P}=\vec{P}_z+\vec{P}_y; \vec{P}_x=0$). Điều này được giải thích là do hiện tượng khử phân cực [30, 31] của vật liệu sắt điện tại bề mặt lỗ trống. Tuy nhiên, do các mô hình khảo sát có

Bảng 1. Giá trị điện tích của các nguyên tử trong mô hình vỏ - lõi của PTO [28].

Nguyên tử	q_v (e)	q_l (e)
Pb	+5.495860	-3.63302
Ti	+19.36901	-16.27952
O	+2.548430	-4.19917

tính đối xứng nên vector phân cực theo phương y tự triệt tiêu. Vector phân cực theo phương z cũng chính là vector phân cực tổng trong trường hợp này.



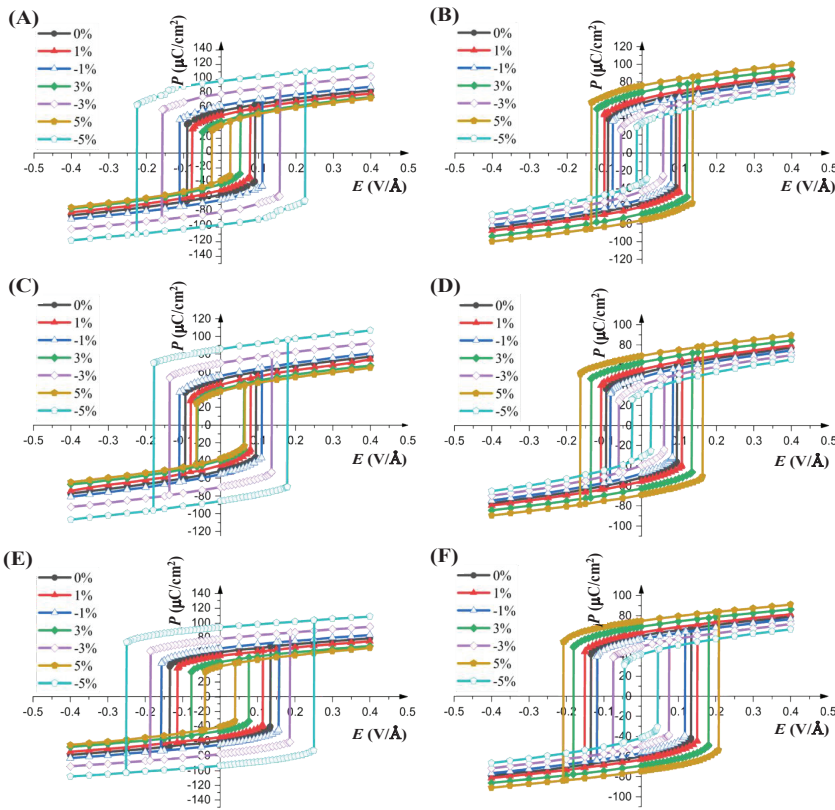
Hình 3. Phân bố phân cực trong mô hình PTO cấu trúc xoắn trên mặt cắt oyz . (A) $V_f=0,89$; (B) $V_f=0,78$; (C) $V_f=0,81$.

Độ lớn phân cực tổng P của 3 mô hình PTO cấu trúc xoắn với tỷ lệ thể tích $V_f=0,89$ (hình 3A), $V_f=0,78$ (hình 3B) và $V_f=0,81$ (hình 3C) có giá trị lần lượt là 56,53, 51,88 và 59,72 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Kết quả cho thấy, phân cực tổng của cả 3 mô hình đều nhỏ hơn phân cực tổng của PTO ở pha sắt điện, $P=86,8$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ [26]. Sự giảm phân cực tổng của 3 mô hình PTO được giải thích là do các ô thành phần chứa lỗ trống bị mất các nguyên tử Ti và O (sự chuyển dịch của nguyên tử Ti và O là nguyên nhân chính gây ra phân cực) dẫn đến giá trị phân cực của các ô thành phần chứa lỗ trống giảm.

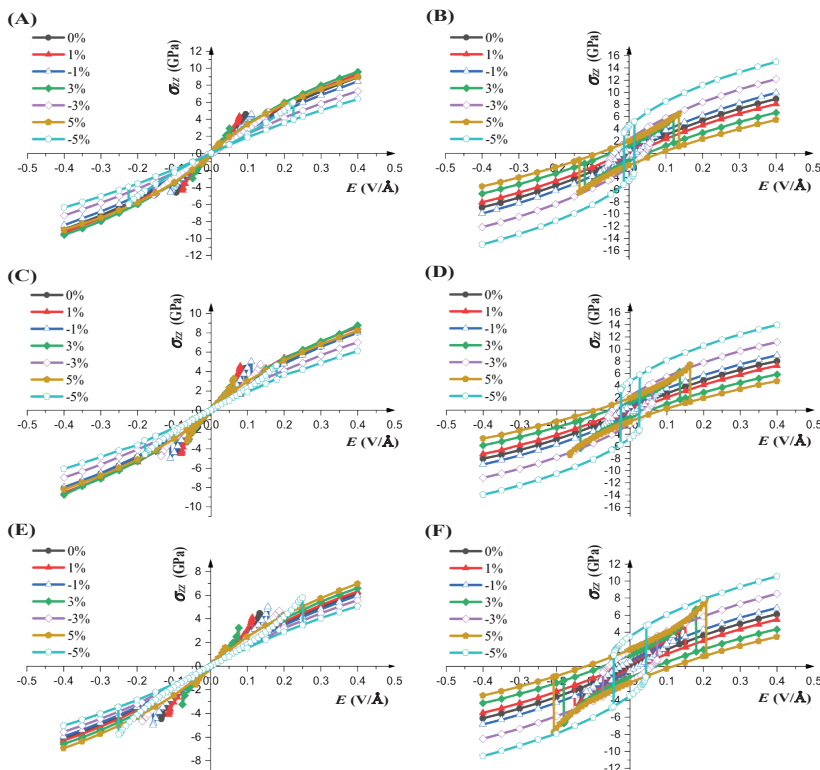
3.2. Ảnh hưởng biến dạng đến đường cong điện trở

Đường cong điện trở là một đặc trưng quan trọng của vật liệu sắt điện. Dưới tác dụng điện trường, vị trí nguyên tử và đám mây electron được sắp xếp lại, vector phân cực bị thay đổi. Hình 4A-F minh họa đường cong điện trở của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và biến dạng theo 1 trục z . Qua quan sát, chúng tôi nhận thấy đường cong điện trở của 3 mô hình được khảo sát có xu hướng mở rộng dưới biến dạng kéo và thu hẹp dưới biến dạng nén theo 1 trục z (hình 4B-D). Trái ngược với nó, dưới biến dạng theo 2 trục x, y , đường cong điện trở mở rộng dưới biến dạng nén và thu hẹp dưới biến dạng kéo (hình 4A, C, E). Điều này có thể được giải thích như sau, dưới biến dạng kéo theo 1 trục z , nguyên tử Ti và O dịch chuyển xa vị trí lý tưởng và được coi là nguyên nhân làm tăng độ lớn phân cực và điện trường cường bức E_c (coercive field). Hiện tượng này cũng xảy ra dưới biến dạng nén theo 2 trục x, y . Như vậy, đường cong điện trở được mở rộng khi phương z bị giãn nở và ngược lại khi phương z co lại thì đường cong điện trở bị thu hẹp.

Để đánh giá độ mở rộng, thu hẹp của đường cong điện trở, diện tích đường cong điện trở S_{hla} (hysteresis loop area) ở các giá trị biến dạng khác nhau của 3 mô hình được xác



Hình 4. Đồ thị đường cong điện trễ của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và 1 trục z. (A, B) $V_f=0,89$; (C, D) $V_f=0,78$; (E, F) $V_f=0,81$.



Hình 5. Đồ thị qua hệ ứng suất (σ_z) theo phương z - điện trường E của các mô hình PTO cấu trúc xoắn dưới biến dạng theo 2 trục x, y và 1 trục z. (A, B) $V_f=0,89$; (C, D) $V_f=0,78$; (E, F) $V_f=0,81$.

định. Hình 5 mô tả quan hệ giữa điện tích đường cong điện trễ - biến dạng. Kết quả cho thấy, điện tích đường cong điện trễ của mô hình $V_f=0,81$ gần như lớn nhất ở các giá trị biến dạng so với 2 mô hình còn lại. Dưới biến dạng theo 2 trục x, y (hình 5A), điện tích đường cong điện trễ lớn nhất là $92,60 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$ tại biến dạng -5% (lớn hơn 2,94 lần tại 0%) ở mô hình $V_f=0,81$, và điện tích đường cong điện trễ nhỏ nhất là $3,63 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$ tại biến dạng +5% (nhỏ hơn 3,63 lần tại 0%) ở mô hình $V_f=0,89$. Còn dưới biến dạng theo 1 trục z (hình 5B), điện tích đường cong điện trễ lớn nhất và nhỏ nhất lần lượt là $61,00$ và $1,93 \mu\text{C.V.cm}^{-2}.\text{\AA}^{-1}$.

Bên cạnh đường cong điện trễ, quan hệ giữa ứng suất σ_{zz} - điện trường E cũng được khảo sát (các kết quả được minh họa ở hình 5). Quan hệ σ_{zz} - E có dạng vòng lặp như đường cong điện trễ. Khi chịu biến dạng theo 2 trục x, y (hình 5A, C, E), giá trị ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng kéo luôn lớn hơn dưới biến dạng nén ở mọi giá trị điện trường. Còn dưới biến dạng theo 1 trục z (hình 5B, D, F), giá trị ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng nén luôn lớn hơn biến dạng kéo. Các giá trị ứng suất σ_{zz} lớn nhất xuất hiện trong các mô hình PTO cấu trúc xoắn được liệt kê trong bảng 2. Ứng suất σ_{zz} trong mô hình $V_f=0,89$ dưới biến dạng theo 2 trục x, y và theo 1 trục z được xác định là lớn nhất.

Bảng 2. Ứng suất σ_{zz} lớn nhất dưới biến dạng theo 2 trục x, y và theo 1 trục z.

Biến dạng	Ứng suất $\sigma_{zz \text{ max}}$ (GPa)		
	$V_f=0,89$	$V_f=0,78$	$V_f=0,81$
2 trục x, y	9,57 (tại 3%)	8,77 (tại 3%)	6,97 (tại 5%)
1 trục z	15,02 (tại -5%)	13,94 (tại -5%)	10,54 (tại -5%)

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các tác giả đã khảo sát ảnh hưởng biến dạng cơ học lên vật liệu PTO cấu trúc xoắn sử dụng tính toán dựa trên mô hình vỏ - lõi. Dưới đây là những kết quả chính đã thu được: cấu trúc xoắn làm thay đổi phân bố phân cực và làm giảm 31,20 đến 40,23% giá trị độ lớn phân cực tổng của vật liệu PTO; dưới biến dạng nén theo 2 trục x, y và biến dạng kéo theo 1 trục

z , đường cong điện trở được mở rộng, còn dưới biến dạng kéo theo 2 trục x, y và biến dạng nén theo 1 trục z , đường cong điện trở bị thu hẹp; dưới biến dạng theo 2 trục x, y , ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng kéo luôn lớn hơn dưới biến dạng nén, còn dưới biến dạng theo 1 trục z , ứng suất σ_{zz} dưới biến dạng nén luôn lớn hơn dưới biến dạng kéo tại mọi giá trị điện trường. Trong đó, mô hình $V_f=0,89$ xuất hiện ứng suất σ_{zz} là lớn nhất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.F. Scott, C.A.P.D. Araujo (1989), “Ferroelectric memories”, *Science*, **246**(4936), pp.1400-1405, DOI: 10.1126/science.246.4936.1400.
- [2] L.E. Cross (1995), “Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, pp.2525-2532, DOI: 10.1016/0254-0584(95)01617-4.
- [3] S. Zhang, F. Li, X. Jiang, et al. (2015), “Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers - A review”, *Prog. Mater. Sci.*, **68**, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2014.10.002.
- [4] K.K. Toshiba (1997), *Ferroelectric Memory Used for The RFID System, Method for Driving The Same, Semiconductor Chip and ID Card*, Justia Patent, <https://patents.justia.com/patent/6097622>, accessed 25 February 2022.
- [5] M. Okuyama, Y. Hamakawa (1985), “Preparation and basic properties of PbTiO₃ ferroelectric thin films and their device applications”, *Ferroelectrics*, **63**(1), pp.243-252, DOI: 10.1080/00150198508221406.
- [6] D.V. Truong, N.T. Hung, T. Shimada, et al. (2012), “Ab initio study of shear strain effects on ferroelectricity at PbTiO₃ thin films”, *Surf. Sci.*, **606**, pp.1331-1339, DOI: 10.1016/j.susc.2012.04.024.
- [7] S. Stemmer, S.K. Streiffer, F. Ernst, et al. (1995), “Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films”, *Philosophical Magazine A*, **71**(3), pp.713-724, DOI: 10.1080/01418619508244477.
- [8] G. Pilania, R. Ramprasad (2010), “Complex polarization ordering in PbTiO₃ nanowires: A first-principles computational study”, *Phys. Rev. B*, **82**, DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155442.
- [9] M.C. Hsu, I.C. Leu, Y.M. Sun, et al. (2006), “Template synthesis and characterization of PbTiO₃ nanowire arrays from aqueous solution”, *J. Solid State Chem.*, **179**(5), pp.1421-1425, DOI: 10.1016/j.jssc.2006.01.077.
- [10] T. Shimada, T. Xu, Y. Uratani, et al. (2016), “Unusual multiferroic phase transitions in PbTiO₃ nanowires”, *Nano Lett.*, **16**(11), pp.6774-6779, DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b02370.
- [11] G. Pilania, R. Ramprasad (2012), “Dielectric permittivity of ultrathin PbTiO₃ nanowires from first principles”, *J. Mater. Sci.*, **47**, pp.7580-7586, DOI: 10.1007/s10853-012-6411-5.
- [12] D.V. Truong, N.G. Tran, V.V. Thanh, et al. (2020), “Deterministic control of toroidal moment in ferroelectric nanostructures by direct electrical field”, *Mater. Res. Bull.*, **131**, DOI: 10.1016/j.materresbull.2020.110981.
- [13] X. Wang, Y. Yan, T. Shimada, et al. (2018), “Ferroelectric critical size and vortex domain structures of PbTiO₃ nanodots: A density functional theory study”, *J. Appl. Phys.*, **123**(11), DOI: 10.1063/1.5013049.
- [14] M.G. Stachiotti, M. Sepiarsky (2011), “Toroidal ferroelectricity in PbTiO₃ nanoparticles”, *Phys. Rev. Lett.*, **106**(13), DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.137601.
- [15] S.F. Matar, I. Baraille, M.A. Subramanian (2009), “First principles studies of SnTiO₃ perovskite as potential environmentally benign ferroelectric material”, *Chem. Phys.*, **355**(1), pp.43-49, DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.11.002.
- [16] Y. Su, J.N. Du (2010), “Effect of intrinsic surface stress on single-vertex structure of polarization in ferroelectric nanoparticles”, *Appl. Phys. Lett.*, **96**(16), DOI: 10.1063/1.3409122.
- [17] T. Shimada, X. Wang, Y. Kondo, et al. (2012), “Absence of ferroelectric critical size in ultrathin PbTiO₃ nanotubes: A density-functional theory study”, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.067601.
- [18] S. Polarz, B. Smarsly (2002), “Nanoporous materials”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**(6), pp.581-612.
- [19] J.L. Bretonnet (2017), “Basics of the density functional theory”, *AIMS Materials Science*, **4**(6), pp.1372-1405, DOI: 10.3934/mat.2017.6.1372.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham (1965), “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev.*, **140**, DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [21] Z.X. Chen, Y. Chen, Y.S. Jiang (2001), “DFT study on ferroelectricity of BaTiO₃”, *J. Phys. Chem. B*, **105**(24), pp.5766-5771, DOI: 10.1021/jp0032558.
- [22] B. Meyer, J. Padilla, D. Vanderbilt (1999), “Theory of PbTiO₃, BaTiO₃, and SrTiO₃ surfaces”, *Faraday Discuss.*, **114**, DOI: 10.1039/a903029h.
- [23] L.V. Lich, T. Shimada, S. Sepideh, et al. (2016), “Polar and toroidal electromechanical properties designed by ferroelectric nano-metamaterials”, *Acta Mater.*, **113**, pp.81-89, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.05.006.
- [24] L.V. Lich, T. Shimada, S. Sepideh, et al. (2017), “Multilevel hysteresis loop engineered with ferroelectric nano-metamaterials”, *Acta Mater.*, **125**, pp.202-209, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.065.
- [25] H.J. Mang, H.A. Weidenmuller (1968), “Shell-model theory of the nucleus”, *Annu. Rev. Nucl. Sci.*, **18**, DOI: 10.1146/annurev.ns.18.120168.000245.
- [26] D.V. Truong, T.T. Quang, N.H. Linh, et al. (2019), “Strain effect on hysteresis loop of PbTiO₃ bulk”, *Proceedings of The International Conference on Engineering Research and Applications*, **104**, pp.679-685.
- [27] W.L. Zhong, B. Jiang, P.L. Zhang, et al. (1993), “Phase transition in PbTiO₃ ultrafine particles of different sizes”, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**(16), pp.2619-2624, DOI: 10.1088/0953-8984/5/16/018.
- [28] T. Shimada, K. Wakahara, Y. Umeno, et al. (2008), “Shell model potential for PbTiO₃ and its applicability to surfaces and domain walls”, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**(32), DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325225.
- [29] B.G. Dick, A.W. Overhauser (1958), “Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals”, *Phys. Rev.*, **112**(1), pp.90-103, DOI: 10.1103/PhysRev.112.90.
- [30] M.D. Glinchuk, A.N. Morozovskaya (2003), “Ferroelectric nanomaterials properties allowing for surface tension and depolarization field”, *Ferroelectrics*, **288**(1), pp.199-210, DOI: 10.1080/00150190390211738.
- [31] S.V. Kalinin, Y. Kim, D.D. Fong, et al. (2018), “Surface-screening mechanisms in ferroelectric thin films and their effect on polarization dynamics and domain structures”, *Reports on Progress in Physics*, **81**(3), DOI: 10.1088/1361-6633/aa915a.

Đánh giá giá trị chẩn đoán của khay thử phát hiện nhanh kháng nguyên virus rubella

Ngô Thu Hương^{1*}, Ngô Tiến Thọ¹, Nguyễn Đăng Hiền¹, Trương Quốc Phong², Trần Văn Sơn¹

¹Trung tâm Nghiên cứu, Sản xuất Vắc-xin và Sinh phẩm Y tế, 135 Lò Đức, phường Phạm Đình Hồ, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ Sinh học và Công nghệ Thực phẩm, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 16/3/2023; ngày chuyển phản biện 20/3/2023; ngày nhận phản biện 8/4/2023; ngày chấp nhận đăng 12/4/2023

Tóm tắt:

Rubella là bệnh truyền nhiễm qua đường hô hấp do virus rubella gây ra. Mặc dù phần lớn bệnh ở mức độ nhẹ nhưng khi phụ nữ mang thai mắc bệnh có thể gây ra những dị tật bẩm sinh nghiêm trọng đối với thai nhi, do đó việc sàng lọc, chẩn đoán phát hiện nhiễm virus rubella sớm là rất cần thiết. Với mục tiêu đó, các tác giả đã nghiên cứu phát triển khay thử chẩn đoán nhanh kháng nguyên virus rubella. Khay thử được phát triển dựa trên kỹ thuật sắc ký miễn dịch sử dụng hạt nano vàng. Nghiên cứu này nhằm xác định một số đặc tính của khay thử, bao gồm ngưỡng phát hiện, phản ứng chéo với một số tác nhân gây bệnh, độ lặp lại, độ nhạy và đặc hiệu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khay thử có khả năng phát hiện được mẫu có chứa 10^5 PFU virus rubella; không có phản ứng chéo với các mẫu chứa các tác nhân gây bệnh như: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, virus sởi, virus cúm, *Adenovirus*, độ lặp lại của khay thử đạt 100% đối với mẫu âm tính và dương tính. Độ nhạy và độ đặc hiệu của khay thử đạt 98 và 99% tương ứng.

Từ khóa: chẩn đoán, khay thử, virus rubella.

Chỉ số phân loại: 2.6

1. Đặt vấn đề

Rubella là bệnh truyền nhiễm do virus rubella gây ra, có thể gặp ở mọi lứa tuổi và gây bệnh nhẹ cho người lớn và trẻ em [1]. Tuy nhiên, khi phụ nữ mang thai mắc bệnh có thể gây ra những dị tật bẩm sinh nghiêm trọng đối với thai nhi [2]. Hội chứng rubella bẩm sinh có thể bao gồm một hoặc nhiều triệu chứng: khiếm khuyết ở mắt, các dị tật về tim, động mạch, khiếm khuyết về hệ thống thần kinh, ban xuất huyết, bệnh về xương... [3]. Hiện tại chưa có thuốc điều trị đặc hiệu cho bệnh rubella, cách phòng tránh hiệu quả nhất là tiêm vắc-xin dự phòng [4].

Virus rubella là một loại virus ARN sợi đơn, hình cầu, có vỏ bọc, kích thước từ 40 đến 80 nm, thuộc họ *Togaviridae*, chi *Rubivirus* [5]. Bộ gen được bao bọc trong một capsid bao gồm nhiều bản sao của protein capsid. Nucleocapsid này được bao quanh bởi một lớp lipid kép có chứa các glycoprotein vỏ virus là E1, E2a và E2b. Các kháng thể thuộc các nhóm khác nhau chống lại E1, E2a, E2b và C được hình thành và có mặt trong quá trình đáp ứng miễn dịch sau khi tiếp xúc với virus rubella, trong đó protein E1 có phản ứng tạo miễn dịch chiếm ưu thế hơn cả [5].

Giống như các bệnh nhiễm virus khác, bệnh nhân nhiễm virus rubella có thể được chẩn đoán bằng xét nghiệm trực tiếp virus (phân lập hoặc sinh học phân tử) hoặc gián tiếp qua kháng thể [6]. Virus có thể được phát hiện bằng cách nuôi cấy trên các tế bào Vero/SLAM/RK13 ở 35°C trong 3-5 ngày [7]. Tuy

nhiên, phương pháp này cần nhiều thời gian và quy trình phân tích gồm nhiều bước nên ít được sử dụng trong chẩn đoán [8]. Gần đây, việc chẩn đoán các trường hợp nhiễm rubella chủ yếu sử dụng phương pháp miễn dịch và sinh học phân tử. Kỹ thuật sinh học phân tử (RT-PCR) có độ nhạy tốt, tuy nhiên kỹ thuật này có yêu cầu cao về điều kiện hoá chất, trang thiết bị và con người nên việc áp dụng rộng rãi kỹ thuật này còn nhiều hạn chế, đặc biệt là các cơ sở y tế tuyến địa phương. Kỹ thuật miễn dịch, ví dụ phương pháp ELISA phát hiện kháng thể IgM, IgG đặc hiệu virus rubella là một xét nghiệm phổ biến để phát hiện nhiễm virus rubella thông qua kháng thể [9-11]. Tuy nhiên, việc xét nghiệm dựa vào kháng thể có thể không phản ánh đúng thời điểm virus lưu hành.

Việc sàng lọc, chẩn đoán phát hiện nhiễm rubella sớm là vô cùng quan trọng nhằm giảm thiểu các biến chứng xảy ra do bệnh, đặc biệt là phụ nữ mang thai. Với ưu điểm cho kết quả nhanh, dễ dàng thực hiện và không yêu cầu thiết bị nên việc phát triển khay thử phát hiện nhanh trực tiếp virus rubella dựa trên kỹ thuật sắc ký miễn dịch là một giải pháp cần được nghiên cứu [12]. Chúng tôi đã phát triển khay thử phát hiện nhanh kháng nguyên virus rubella hoạt động dựa trên nguyên lý sắc ký miễn dịch với thiết kế như sau: kháng thể đa dòng kháng virus rubella thứ nhất (kháng thể 1) được gắn cộng hợp với các hạt vàng dạng keo tụ và được hấp phụ trên miếng cộng hợp. Kháng thể đa dòng kháng virus rubella thứ hai (kháng thể 2) được cố định tại vị trí vạch kiểm tra (T) của khay thử. Protein A được cố định tại vị trí vạch kiểm chứng (C).

*Tác giả liên hệ: Email: ngohuong@polyvac.com.vn

Evaluation of the diagnostic value of a rapid diagnostic test kit for detection of rubella virus

Thu Huong Ngo^{1*}, Tien Tho Ngo¹, Dang Hien Nguyen¹,
Quoc Phong Truong², Van Son Tran¹

¹Center for Research and Production of Vaccines and Biologicals,

135 Lo Duc Street, Pham Dinh Ho Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Biotechnology and Food Technology, Hanoi University of Science and Technology,

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

Received 16 March 2023; revised 8 April 2023; accepted 12 April 2023

Abstract:

Rubella is a respiratory infection caused by the Rubella virus. Although most cases of the disease are mild, when pregnant women contact with the virus, it can lead to severe birth defects in the fetus. Therefore, screening and early diagnosis of rubella infection are necessary. In pursuit of this objective, we have conducted research and developed a rapid test kit for the rubella virus antigen. The test kit is based on a lateral flow immunoassay that utilises gold nanoparticles. This study aimed to characterise the test kit by evaluating its detection threshold, cross-reactivity with several pathogens, repeatability, sensitivity, and specificity. The results showed that the test kit is capable of detecting samples containing 10^5 PFU of the rubella virus. The kit did not show any cross-reactivity with samples containing pathogens such as *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, the measles virus, influenza virus or *Adenovirus*. The test kit exhibited 100% reproducibility for both negative and positive samples. Its sensitivity and specificity were determined to be 98 and 99%, respectively.

Keywords: diagnosis, rubella virus, test kit.

Classification number: 2.6

Đặc tính của khay thử là các thông số quan trọng, là tiền đề để đánh giá chất lượng của một bộ sinh phẩm chẩn đoán. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành đánh giá giá trị chẩn đoán của khay thử về một số thông số như ngưỡng phát hiện, phản ứng chéo, độ nhạy và độ đặc hiệu trên các mẫu chuẩn cơ sở ở quy mô phòng thí nghiệm.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Virus rubella chủng M33 (ATCC - Mỹ) do Trung tâm Nghiên cứu, Sản xuất Vắc-xin và Sinh phẩm Y tế cung cấp.

Khay thử xét nghiệm định tính kháng nguyên virus rubella được phát triển và sản xuất tại Trung tâm Nghiên cứu, Sản xuất Vắc-xin và Sinh phẩm Y tế.

Khay thử dùng cho nghiên cứu (300 khay) được lấy ngẫu nhiên và cân bằng về số lượng từ các giai đoạn đầu, giữa và cuối của mỗi loạt đóng gói thành phẩm.

Các tác nhân vi sinh vật (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, virus sởi, virus cúm, *Adenovirus*) nằm trong bộ mẫu chuẩn kiểm định của Trung tâm Nghiên cứu, Sản xuất Vắc-xin và Sinh phẩm Y tế.

Biến số nghiên cứu: Các thông số về ngưỡng phát hiện, phản ứng chéo, độ nhạy và đặc hiệu của khay thử xét nghiệm định tính kháng nguyên virus rubella được xác định dựa trên mẫu âm tính và dương tính với virus rubella bằng phương pháp RT-PCR.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp tạo mẫu chuẩn virus rubella và mẫu thử nghiệm

Tạo mẫu chuẩn: Virus rubella chủng M33 (ATCC - Mỹ) được gây nhiễm và nhân lên trên tế bào BHK21 trong điều kiện 37°C/5% CO₂. Sau 10 ngày nuôi cấy, virus rubella được thu hoạch bằng ly tâm thu dịch nổi và cô đặc bằng lọc tiếp tuyến sử dụng màng 100 kDa. Dung dịch virus sau cô đặc được kiểm tra hiệu giá bằng phương pháp tạo đám hoại tử trên tế bào RK13. Ngoài ra, dung dịch virus rubella cũng được kiểm tra vô trùng bằng phương pháp thử nghiệm vô trùng trực tiếp. Dung dịch virus được bảo quản ở -75°C.

Mẫu thử nghiệm: i) Mẫu âm tính: Dịch tỵ hầu của người khỏe mạnh (được xác nhận âm tính với virus rubella bằng RT-PCR); ii) Mẫu dương tính: Mẫu dịch tỵ hầu của người khỏe mạnh (được xác nhận âm tính với virus rubella bằng RT-PCR), sau đó trộn với virus rubella. Xác nhận dương tính với virus rubella bằng RT-PCR.

2.2.2. Phương pháp xác định ngưỡng phát hiện

Mẫu rubella chuẩn được pha loãng ở các dải lượng virus khác nhau: $1,0 \times 10^6$, 5×10^5 , $2,5 \times 10^5$, $1,0 \times 10^5$, $5,0 \times 10^4$, $2,5 \times 10^4$, $1,0 \times 10^4$, $5,0 \times 10^3$ PFU trong đệm chứa dịch tỵ hầu. Nhỏ 100 µl dịch mẫu vào vị trí nạp mẫu trên khay thử. Quan sát kết quả sau 10-15 phút. Nếu cửa sổ quan sát xuất hiện 2 vạch tín hiệu tại vị trí T và C thì kết quả là dương tính. Nếu cửa sổ quan sát chỉ xuất hiện vạch tín hiệu ở vị trí C thì kết quả là âm tính. Nếu cửa sổ quan sát chỉ xuất hiện vạch tín hiệu ở vị trí T, hoặc không xuất hiện cả ở vị trí T và C thì khay thử bị lỗi, cần thử lại với khay thử khác.

Ngưỡng phát hiện được xác định ở nồng độ virus thấp nhất mà khay thử cho kết quả dương tính. Thử nghiệm được lặp lại 3 lần.

2.2.3. Phương pháp xác định phản ứng chéo của khay thử

Các tác nhân vi sinh vật (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, virus sởi, virus cúm, *Adenovirus*) được pha trong đệm chứa dịch tỵ hầu ở nồng độ 2.0×10^6 CFU/ml

(đối với vi khuẩn) và 2.0×10^6 PFU/ml (đối với virus). Dịch mẫu (100 μ l) được nhỏ vào vị trí nạp mẫu trên khay thử và quan sát kết quả.

2.2.4. Phương pháp xác định độ lặp của khay thử

Để xác định độ lặp lại của khay thử, 10 khay thử sẽ được thử nghiệm với cùng một loại mẫu âm hoặc dương với virus rubella.

2.2.5. Phương pháp xác định độ nhạy, độ đặc hiệu của khay thử

Độ nhạy và độ đặc hiệu được xác định như sau:

Độ nhạy (%) = Số dương tính thực (a)/Số dương tính (a + b) x 100%

Độ đặc hiệu (%) = Số âm tính thực (c)/Số âm tính (c + d) x 100%

trong đó (a) mẫu dương tính thực; (b) mẫu âm tính giả; (c) âm tính thực; (d) dương tính giả.

2.3. Xử lý và phân tích số liệu

Số liệu được nhập và xử lý trên phần mềm Excel, tính toán khoảng tin cậy 95% (95% CI) theo phần mềm trên website [13].

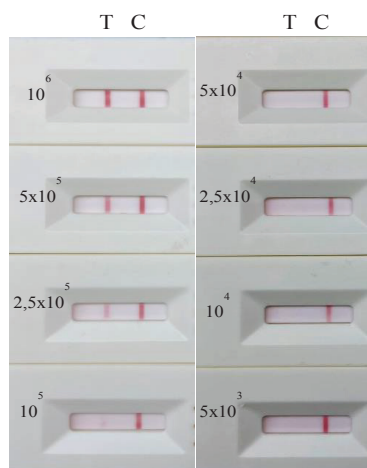
2.4. Đạo đức nghiên cứu

Thiết kế nghiên cứu thử nghiệm trên mẫu dịch ty hầu của người khoẻ mạnh tình nguyện tại cơ sở nghiên cứu đã được Hội đồng khoa học của cơ sở nghiên cứu thông qua.

3. Kết quả

3.1. Kết quả xác định ngưỡng phát hiện khay thử

Ngưỡng phát hiện là đặc tính quan trọng cần xác định của một sản phẩm khay thử nhanh. Ngưỡng phát hiện của một khay thử nhanh là lượng virus thấp nhất mà khay thử cho kết quả dương tính. Để xác định ngưỡng phát hiện của khay thử phát hiện nhanh virus rubella chúng tôi sử dụng dung dịch virus rubella có dải lượng như sau: 1.0×10^6 , 5×10^5 , 2.5×10^5 , 1.0×10^5 , 5.0×10^4 , 2.5×10^4 , 1.0×10^4 , 5.0×10^3 PFU trong đệm chứa dịch ty hầu.



Hình 1. Kết quả xác định ngưỡng phát hiện của khay thử. T: vạch thử nghiệm; C: vạch kiểm chứng.

Kết quả hình 1 cho thấy, tín hiệu quan sát được bằng mắt thường tại vị trí vạch T giảm dần khi lượng virus rubella giảm từ 10^6 xuống 10^5 PFU và tín hiệu không quan sát được tại lượng 5×10^4 PFU. Dựa trên kết quả quan sát bằng mắt thường xác định được ngưỡng phát hiện của khay thử đối với virus rubella là 10^5 PFU.

Bảng 1. Kết quả kiểm tra cường độ hấp thụ khi xác định ngưỡng phát hiện.

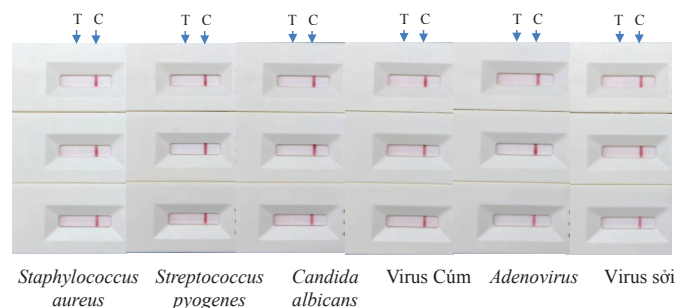
Lượng virus trong mẫu (PFU)	Cường độ hấp thụ (mAbs)				
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình	CV(%)
10^6	391,2	390,6	390,4	390,73	0,1
5×10^5	125,8	126,2	126,1	126,03	0,2
$2,5 \times 10^5$	68,2	68,5	68,3	68,33	0,2
10^5	13,6	13,2	13,5	13,43	1,5
5×10^4	4,3	4,5	4,1	4,30	4,7
$2,5 \times 10^4$	2,9	3,1	2,8	2,93	5,2
10^4	2,9	2,9	3,2	3,00	5,8
$5,0 \times 10^3$	3,2	3,4	3,7	3,43	7,3

Ngoài quan sát bằng mắt thường đánh giá khay thử, chúng tôi sử dụng máy đo cường độ vạch tín hiệu Hamamatsu (Nhật Bản) để đánh giá cường độ tín hiệu (độ hấp thụ) của vạch T sau khi thực hiện. Kết quả trong bảng 1 cho thấy, tín hiệu vạch T của cả 3 lần thực hiện đối với mẫu tại ngưỡng phát hiện bằng mắt thường cho kết quả tương đương nhau (CV<10%) và giá trị trung bình là 13,43 mAbs. Điều này cũng phù hợp với lý thuyết khả năng mất thường có thể nhìn thấy ở cường độ vạch ≥ 10 mAbs.

3.2. Kết quả kiểm tra phản ứng chéo của khay thử phát hiện virus rubella với một số tác nhân gây bệnh khác

Để thực hiện đánh giá phản ứng chéo của khay thử, chúng tôi đã thực hiện trên các tác nhân gây bệnh thường gặp trên đường hô hấp. Mẫu được hòa tan trong đệm dịch ty hầu với mật độ $>10^6$ CFU/ml đối với vi khuẩn và $>10^6$ PFU/ml đối với virus.

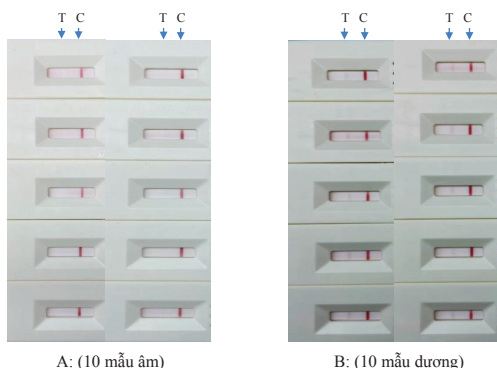
Kết quả hình 2 cho thấy, với 18 mẫu từ 6 tác nhân gây bệnh khác nhau khay thử không có phản ứng chéo với các mẫu chứa các tác nhân gây bệnh như: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, virus sởi, virus cúm, Adenovirus.



Hình 2. Phản ứng chéo với các tác nhân của khay thử phát hiện virus rubella. T: vạch thử nghiệm; C: vạch kiểm chứng.

3.3. Kết quả độ lặp lại của khay thử phát hiện virus rubella

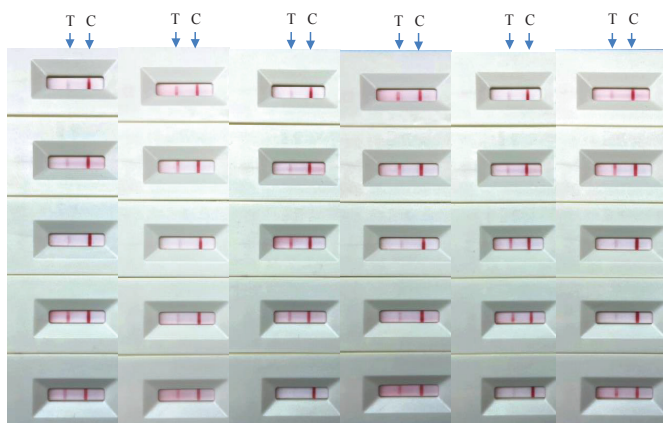
Kết quả trên hình 3A cho thấy, cả 10 khay thử với mẫu âm tính virus rubella đều cho cùng một kết quả là chỉ có sự xuất hiện của 1 vạch màu hồng tía tại vạch C; hình 3B cho thấy, cả 10 khay thử với mẫu dương tính virus rubella đều cho cùng một kết quả là sự xuất hiện 2 vạch tại C và T. Điều này khẳng định rằng, độ lặp lại của khay thử đạt 100% (10/10 khay thử).



Hình 3. Kết quả độ lặp lại của khay thử phát hiện virus rubella. T: vạch thử nghiệm; C: vạch kiểm chứng.

3.4. Kết quả xác định độ nhạy của khay thử

Để xác định độ nhạy của khay thử, chúng tôi tiến hành kiểm tra khay thử với 100 mẫu dịch ty hầu của người khỏe mạnh được bổ sung virus rubella (mẫu dịch ty hầu đã được xác định âm tính với virus rubella bằng phương pháp RT-PCR).

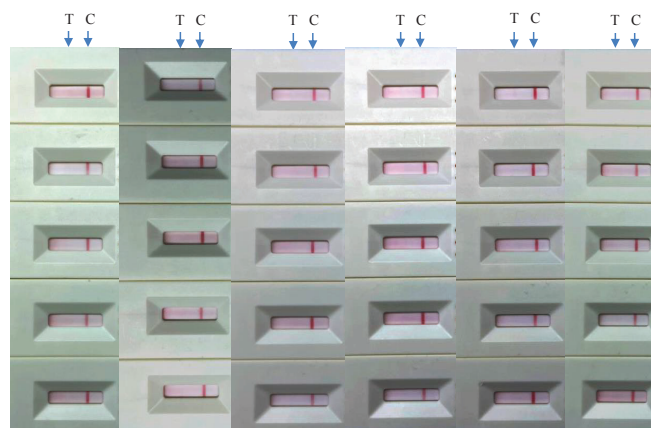


Hình 4. Kết quả độ nhạy của khay thử phát hiện virus rubella. T: vạch thử nghiệm; C: vạch kiểm chứng.

Khi chạy khay thử với 100 mẫu dương tính thì kết quả cho 98/100 mẫu xuất hiện 2 vạch màu hồng tía ở vạch T và C (hình 4), từ đó tính toán cho kết quả độ nhạy đạt 98%.

3.5. Kết quả xác định độ đặc hiệu của khay thử

Đối với độ đặc hiệu của khay thử, chúng tôi tiến hành kiểm tra khay thử với 100 mẫu dịch ty hầu của 100 người, các mẫu dịch ty hầu được xác nhận là âm tính với virus rubella bằng phương pháp RT-PCR.



Hình 5. Kết quả độ nhạy của khay thử phát hiện virus rubella. T: vạch thử nghiệm; C: vạch kiểm chứng.

Kết quả thử nghiệm xác định độ đặc hiệu cho thấy, 99/100 mẫu dịch ty hầu chạy với khay thử cho tín hiệu một vạch tại vị trí vạch C (hình 5), do đó chúng tôi kết luận độ đặc hiệu đạt 99%.

4. Bàn luận

Hiện nay, các phương pháp xét nghiệm chẩn đoán kháng nguyên virus rubella được sử dụng chủ yếu là RT-PCR. K. Okamoto và cs (2016) [14] đã đánh giá độ nhạy của phương pháp TaqMan RT-PCR đối với sự phát hiện virus rubella trên các mẫu lâm sàng. Giới hạn phát hiện của phương pháp đối với các kiểu gen riêng lẻ đã được kiểm tra bằng cách sử dụng RNA virus được chiết xuất từ 13 chủng đại diện. Xét nghiệm này cũng đã được thử nghiệm tại 10 phòng thí nghiệm cấp tỉnh ở Nhật Bản, được chỉ định là phòng thí nghiệm tham chiếu địa phương về bệnh sởi và rubella, để cho phép áp dụng xét nghiệm trên toàn quốc. Kết quả cho thấy, giới hạn phát hiện và hiệu quả khuếch đại của xét nghiệm là tương tự giữa tất cả các chủng đại diện của 13 kiểu gen. TaqMan RT-PCR có thể phát hiện khoảng 90% mẫu bệnh phẩm ngoáy họng và nước tiểu được lấy trong vòng 5 ngày kể từ khi bị bệnh. Các mẫu này được xác định là dương tính bằng RT-PCR lỏng có độ nhạy cao. TaqMan RT-PCR có thể phát hiện ít nhất 10 PFU virus rubella. Mặc dù độ nhạy thấp hơn một chút so với RT-PCR lỏng thông thường, nhưng TaqMan RT-PCR có thể thực tế hơn đối với các xét nghiệm thông thường để chẩn đoán và phát hiện rubella trong phòng thí nghiệm vì phản ứng nhanh và giảm nguy cơ lây nhiễm.

C. Claus và cs (2017) [15] đã phát triển xét nghiệm PCR định lượng phiên mã ngược một bước (RT-qPCR) dựa trên Taq-Man RT-PCR với gen p90 là một gen đích mới và chưa được khám phá cho đến nay để phát hiện các kiểu gen I và II. Xét nghiệm này đặc hiệu và có độ nhạy cao với giới hạn phát hiện thấp từ 5 đến 1 bản sao cho mỗi phản ứng hoặc 200 hạt virus truyền nhiễm trên mỗi ml. Giá trị CV của Ct lặp trong một

xét nghiệm và giữa các xét nghiệm đều thấp, tối đa lần lượt là 3,4 và 2,4%. Thử nghiệm đã được chứng minh là phù hợp và đặc hiệu để phân tích các mẫu lâm sàng và p90 là đích mới phù hợp để chẩn đoán RV trên toàn thế giới.

Z. Zhu và cs (2007) [16] đã đánh giá độ nhạy của 4 phương pháp phát hiện nhiễm virus rubella bằng cách sử dụng tằm bông lấy mẫu từ cổ họng, được thu thập ở các tỉnh Hà Nam và An Huy ở Trung Quốc. Các phương pháp được sử dụng là phiên mã ngược RT-PCR, sau đó là lai Southern sử dụng RNA được chiết xuất trực tiếp từ các mẫu bệnh phẩm; phương pháp phát triển của virus trong nuôi cấy mô, sau đó là phát hiện virus bằng RT-PCR; phương pháp miễn dịch huỳnh quang nền thấp trong các tế bào nuôi cấy mô bị nhiễm bệnh sử dụng các kháng thể đơn dòng đối với các protein cấu trúc của virus rubella; và phương pháp phát hiện virus truyền nhiễm dựa trên vòng sao chép (replicon). Trong số 4 phương pháp này, RT-PCR trực tiếp sau đó lai là phương pháp nhạy cảm nhất (91%), trong khi các phương pháp còn lại đều có độ nhạy là 77%; phương pháp dựa trên bản sao ít khó thực hiện nhất.

Tất cả các phương pháp trên có độ nhạy cao, tuy nhiên mất nhiều thời gian, cán bộ thực hiện đòi hỏi trình độ cao, được đào tạo kỹ lưỡng, trang thiết bị đắt tiền mà không phải bất cứ phòng thí nghiệm nào cũng có. Khay thử hoạt động theo nguyên lý sắc ký miễn dịch trong nghiên cứu này có thể phát hiện virus ở ngưỡng 10^5 PFU, độ nhạy có thể không cao bằng các phương pháp trên tuy nhiên thời gian thực hiện chỉ 10-15 phút, không cần trang thiết bị và người bệnh có thể dễ dàng tự thực hiện. Khi dịch bệnh xảy ra, đặc biệt ở các tuyến dưới không có trang thiết bị để sàng lọc nhanh thì khay thử phát hiện nhanh rất có ý nghĩa, giúp cách ly kịp thời và các bác sỹ có hướng điều trị nhanh, giảm gánh nặng bệnh tật cho cộng đồng. Để có thể ứng dụng khay thử này vào thực tiễn, cần tiếp tục nghiên cứu đánh giá khay thử trên các mẫu lâm sàng.

5. Kết luận

Khay thử phát hiện nhanh virus rubella được nghiên cứu phát triển có khả năng phát hiện mẫu có chứa virus rubella ở ngưỡng 10^5 PFU; không có phản ứng chéo với các mẫu chứa các tác nhân gây bệnh như: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Candida albicans*, virus sởi, virus cúm, *Adenovirus*; độ lặp lại của khay thử đạt 100 % đối với mẫu âm tính và dương tính. Độ nhạy và độ đặc hiệu của khay thử đạt lần lượt là 98 và 99%. Kết quả nghiên cứu thu được là cần thiết để đánh giá giá trị phát hiện của khay thử xét nghiệm virus rubella. Tuy nhiên, khay thử này cần được tiếp tục nghiên cứu đánh giá độ nhạy và độ đặc hiệu trên các mẫu lâm sàng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ kinh phí bởi Bộ Y tế thông qua đề tài: “Nghiên cứu sản xuất huyết thanh kháng rubella ứng dụng trong kiểm định vắc-xin và phát triển sinh phẩm chẩn đoán”. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Wang, Y. Xu, X. Wang, et al. (2022), “Epidemiological characteristic of rubella by age group during 12 years after the national introduction of rubella vaccine in Hangzhou, China”, *Human Vaccines Immunotherapeutics*, **18**(5), pp.205-208, DOI: 10.1080/21645515.2022.2054208.
- [2] M. Toizumi, S. Tanaka, M. Moriuchi, et al. (2021), “Rubella seroprevalence among mothers and incidence of congenital rubella three years after rubella vaccine introduction in Vietnam”, *Human Vaccines Immunotherapeutics*, **17**(9), pp.3156-3161, DOI: 10.1080/21645515.2021.1922264.
- [3] S. Katow (2004), “Molecular epidemiology of rubella virus in Asia: Utility for reduction in the burden of diseases due to congenital rubella syndrome”, *Pediatrics International*, **46**(2), pp.207-213, DOI: 10.1046/j.1442-200x.2004.01866.x.
- [4] T. Ogata, M. Murooka, M. Akashi, et al. (2021), “The period from prodromal fever onset to rash onset in laboratory-confirmed rubella cases: A cross-sectional study”, *BMC Infectious Diseases*, **21**(1), DOI: 10.1186/s12879-021-06158-9.
- [5] M.V. Prasad, S.D. Willows, A. Fokine, et al. (2013), “Rubella virus capsid protein structure and its role in virus assembly and infection”, *Proceedings of The National Academy of Sciences*, **110**(50), pp.20105-20110, DOI: 10.1073/pnas.1316681110.
- [6] A.A. Dolskiy, I.V. Grishchenko, D.V. Yudkin (2020), “Cell cultures for virology: Usability, advantages, and prospects”, *International Journal of Molecular Sciences*, **21**(21), DOI: 10.3390/ijms21217978.
- [7] Y. Feng, S. Santibanez, H. Appleton, et al. (2011), “Application of new assays for rapid confirmation and genotyping of isolates of rubella virus”, *Journal of Medical Virology*, **83**(1), pp.170-177, DOI: 10.1002/jmv.21941.
- [8] S.P. Curti, C.A. Figueiredo, M.I. Oliveira, et al. (2014), “Prenatal diagnosis of congenital rubella infection in São Paulo”, *Revista da Associação Médica Brasileira*, **60**, pp.451-456, DOI: 10.1590/1806-9282.60.05.013.
- [9] Y. Wondimeneh, M. Tiruneh, G. Ferede, et al. (2021), “Diagnostic performance of Sd bioline immunochromatography test for the detection of rubella specific IgM and IgG antibodies in resource limited settings”, *Ethiopian Journal of Health Biomedical Sciences*, **11**(1), pp.83-93, DOI: 10.20372/ejhs.v11i01.293.
- [10] J.M. Hübschen, S.M. Bork, K.E. Brown, et al. (2017), “Challenges of measles and rubella laboratory diagnostic in the era of elimination”, *Clinical Microbiology Infection*, **23**(8), pp.511-515, DOI: 10.1016/j.cmi.2017.04.009.
- [11] B.M. Isaac, J.R. Zucker, F.R. Giancotti, et al. (2017), “Rubella surveillance and diagnostic testing among a low-prevalence population, New York city, 2012-2013”, *Clinical Vaccine Immunology*, **24**(9), pp.e00102-e00117, DOI: 10.1128/CVI.00102-17.
- [12] M. Chiarello, S. Cavallera, C. Baggiani, et al. (2021), “Ten years of lateral flow immunoassay technique applications: Trends, challenges and future perspectives”, *Sensors*, **21**(15), DOI: 10.3390/s21155185.
- [13] VassarStats: Statistical Computation Website (2022), *The Confidence Interval of A Proportion*, <http://vassarstats.net/>, accessed 5 October 2022.
- [14] K. Okamoto, Y. Mori, R. Komagome, et al. (2016), “Evaluation of sensitivity of TaqMan RT-PCR for rubella virus detection in clinical specimens”, *Journal of Clinical Virology*, **80**, pp.98-101, DOI: 10.1016/j.jcv.2016.05.005.
- [15] C. Claus, S. Bergs, N.C. Emmrich, et al. (2017), “A sensitive one-step TaqMan amplification approach for detection of rubella virus clade I and II genotypes in clinical samples”, *Archives of Virology*, **162**, pp.477-486, DOI: 10.1007/s00705-016-3131-1.
- [16] Z. Zhu, W. Xu, E.S. Abernathy, et al. (2007), “Comparison of four methods using throat swabs to confirm rubella virus infection”, *Journal of Clinical Microbiology*, **45**(9), pp.2847-2852, DOI: 10.1128/jcm.00289-07.

Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của quá trình bốc hơi nước ngầm đến lượng bổ cập tự nhiên của tầng chứa nước Holocene trong các giếng cát tỉnh Bến Tre, Việt Nam

Nguyễn Huy Vượng¹, Trần Văn Quang^{2*}, Nguyễn Thị Nhỏ^{2,3}, Phạm Tuấn¹, Vũ Bá Thao¹

¹Viện Thủy công, 3 ngõ 95, Chùa Bộc, phường Trung Liet, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Công nghệ Môi trường và Biến đổi Khí hậu, 109 Trần Hưng Đạo, phường Cửa Nam, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, phường Trung Liet, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 22/12/2023; ngày chuyển phản biện 26/12/2023; ngày nhận phản biện 16/1/2024; ngày chấp nhận đăng 19/1/2024

Tóm tắt:

Địa hình các giếng cát trên địa bàn tỉnh Bến Tre phân bố thành các dải có chiều dài mỏng chạy song song và dốc thoải về đường bờ biển, với tổng diện tích khoảng 12.179 ha. Các giếng cát này có kích thước khác nhau về chiều rộng và chiều dài, chiều rộng thay đổi từ 100 đến 620 m, chiều dài từ 1.200 đến 7.200 m. Thành phần thạch học trong giếng cát chủ yếu là cát hạt mịn, có kích thước lỗ rỗng lớn. Thảm phủ thực vật thưa thớt, số giờ nắng trong năm nhiều, nhiệt độ không khí và lượng bốc hơi bề mặt cao, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình bốc hơi từ mặt nước ngầm. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp đo bốc hơi trực tiếp bằng Lysimeter (LS) theo nguyên lý cân bằng nước. Trạm đo LS được đặt tại xã Tân Thủy, huyện Ba Tri, tỉnh Bến Tre để quan trắc lượng nước ngầm mất đi do bốc hơi, ứng với điều kiện thực tế mực nước ngầm được mô phỏng ở độ sâu 0,5 và 0,9 m. Kết quả quan trắc và tính toán cho thấy, tổng lượng bốc hơi nước ngầm trong thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023 vào khoảng 142,5 mm, tương ứng 24,9% lượng bổ cập tự nhiên của thấu kính chứa nước này.

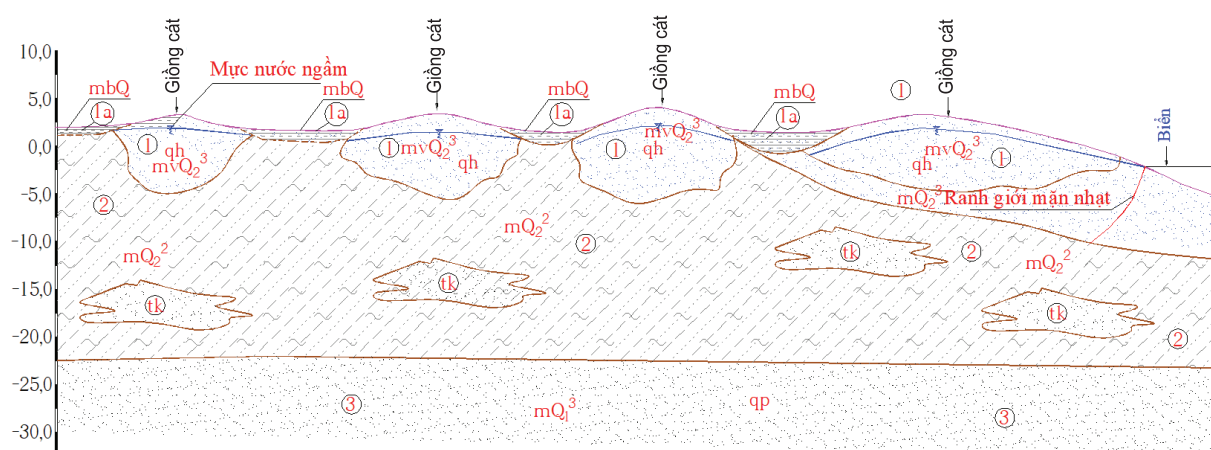
Từ khóa: bốc hơi, giếng cát, lượng bổ cập tự nhiên Bến Tre, Lysimeter, nước ngầm.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Trong chu trình tuần hoàn của nước thì bốc hơi vừa làm giảm lượng nước bổ cập cho mặt đất từ nước mưa, vừa làm tăng lượng bổ cập do bốc hơi chiếm tới 60% nguồn cung cho nước mưa [1]. Quá trình bốc hơi nước ngầm diễn ra tại các khu vực có mực nước ngầm nằm nông, độ rỗng của đất đá trong đới thông khí lớn, nhiệt độ bề mặt đất cao, độ ẩm không khí thấp và vận tốc gió lớn.

Bến Tre là một tỉnh thuộc vùng Đồng bằng sông Cửu Long, tiếp giáp biển Đông với chiều dài đường biển khoảng 65 km và các tỉnh Tiền Giang, Trà Vinh, Vĩnh Long. Bến Tre có nền nhiệt độ trong nhiều năm dao động 24,1-29,3°C, trung bình là 27,1°C. Trong năm, nhiệt độ cao nhất thường rơi vào tháng 4, tháng 1 có nhiệt độ thấp nhất. Vào mùa khô, số giờ nắng trung bình đạt 8-9 giờ/ngày, mùa mưa trung bình 5-7 giờ/ngày. Trung bình năm có khoảng 2.114 giờ nắng [2].



Hình 1. Sơ họa cấu trúc địa chất thủy văn giếng cát, tỉnh Bến Tre. (1a): sét pha, cát pha; (1): cát hạt mịn đến vừa; (2): sét pha lẫn hữu cơ; (3): cát hạt mịn đến vừa; tk: thấu kính cát pha, cát; qh: tầng chứa nước Holocene; qp: tầng chứa nước pleistocen.

*Tác giả liên hệ: Email: tranquang78@gmail.com

Study on assessing the impact of evaporation on the natural recharge in the Holocene aquifer of sand dunes in Ben Tre province, Vietnam

Huy Vuong Nguyen¹, Van Quang Tran^{2*},
Thi Nho Nguyen^{2,3}, Tuan Pham¹, Ba Thao Vu¹

¹Hydraulic Construction Institute,

3, Lane 95, Chua Boc Street, Trung Liet Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

²Institute of Environment Technology and Climate Changes,

109 Tran Hung Dao Street, Cua Nam Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³Thuyloi University,

175 Tay Son Street, Trung Liet Ward, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

Received 22 December 2023; revised 16 January 2024; accepted 19 January 2024

Abstract:

On the surface of the terrain in Ben Tre province, sand dunes exist in the form of thin strips running parallel and facing the coastline, with a total distributed area of about 12,179 hectares. These sand dunes vary in size, with widths ranging from 100 to 620 meters and lengths from 1,200 to 7,200 m. The predominant geological component in these sand dunes is fine-grained sand with large pore sizes. The vegetation cover on these sand dunes is sparse, with numerous hours of sunlight throughout the year. The air temperature and surface evaporation are high, creating favourable conditions for the evaporation process from the groundwater surface. This study employs the direct evaporation measurement method using Lysimeter (LS) based on the water balance principle. The LS measuring station is located in Tan Thuy commune, Ba Tri district, Ben Tre province, to monitor the groundwater loss through evaporation, simulating real conditions with groundwater levels at depths of 0.5 and 0.9 m. The monitoring and calculations show that the total groundwater evaporation during the period from 1 June 2022 to 31 May 2023 is approximately 142.5 mm, equivalent to 24.9% of the natural recharge of the aquifer.

Keywords: evaporation, groundwater, Lysimeter, sand dunes, the natural recharge in Ben Tre.

Classification number: 2.7

Trên địa mặt địa hình các giồng cát có tổng diện tích phân bố vào khoảng 12.179 ha. Chiều rộng thay đổi 100-620 m, chiều dài thay đổi 1.200-7.200 m. Nước ngọt tồn tại trong giồng cát chủ yếu từ nước mưa, mực nước ngầm thay đổi theo mùa (0,4-2,5 m) (hình 1). Các giồng cát có chiều dày thay đổi 3,5-8,5 m. Lượng bổ cập tự nhiên hàng năm vào khoảng 12 triệu m³, mô đun dòng ngầm khoảng 844 m³/ngày/km² [3]. Như vậy đây là nguồn cung cấp nước có triển vọng.

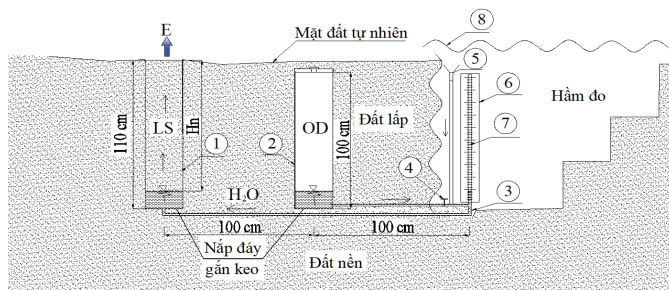
Phân tích điều kiện tự nhiên và đặc điểm địa chất thủy văn của giồng cát cho thấy, các điều kiện nêu trên thuận lợi cho quá trình bốc hơi nước ngầm. Bài báo trình bày kết quả đánh giá ảnh hưởng của bốc hơi nước ngầm đến trữ lượng của tầng chứa nước Holocene (qh) trong các giồng cát tỉnh Bến Tre.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Để xác định lượng bốc hơi nước ngầm hiện nay, có nhiều phương pháp thực nghiệm được sử dụng như: đĩa bốc hơi, ống Pitche, LS..., mỗi phương pháp đều có ưu nhược điểm nhất định. Trên thế giới, LS thường được sử dụng để đo lượng bốc hơi trực tiếp bằng cách ghi lại lượng mưa tại một khu vực nhận được và số lượng mất đi qua đất, lượng nước bị mất đi do bốc hơi có thể tính toán được. LS có thể khác nhau về kích thước và độ sâu, chủ yếu phụ thuộc vào mục đích nghiên cứu được sử dụng để đo tổng lượng bốc hơi từ cây trồng và bề mặt đất [4-9].

Trong nghiên cứu này, nhằm xác định trực tiếp lượng bốc hơi nước ngầm chúng tôi sử dụng LS theo nguyên lý cân bằng nước. Trạm đo LS được đặt tại giồng Bông, xã Tân Thù, huyện Ba Tri, tỉnh Bến Tre. Giồng có chiều rộng khoảng 100-350 m, kéo dài hơn 6 km, cao 2,0-3,0 m so với mực nước biển.

Trạm đo này bao gồm 2 bộ thiết bị đo bốc hơi, 1 bộ đo bốc hơi từ mực nước ngầm ở độ sâu 0,5 m, bộ còn lại đo bốc hơi ở độ sâu 0,9 m. Ngoài thiết bị đo bốc hơi, trạm còn có thiết bị đo khí tượng tự động ngoài trời với 4 thông số đo: lượng mưa, nhiệt độ, độ ẩm không khí, gió. Bộ thiết bị đo bốc hơi gồm 1 ống bốc hơi (LS) chứa đất nền tự nhiên và 1 ống đo lượng nước bốc hơi ký hiệu OD (hình 2). Ống LS (1) và ống OD (2) làm từ nhựa PVC có đường kính trong 19,2 cm (diện tích tiết diện 0,116 m²), dài 110 và 100 cm. Ống LS nối thông với OD bằng ống nước D21 (3), giữa ống nối có lắp khóa nước (4), ống cấp nước D21 (5) và dây tuy ô (ống nhựa mềm, đường kính 1 cm) nối với ống quan trắc (7) trên thước đo mực nước (6). Thước đo mực nước dài 1 m, chia vạch 1 mm, phía trên có các ống quan trắc, đường kính 1 cm.



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm đo bốc hơi. (1): LS; (2): ống đo; (3): ống nước D21; (4): khóa nước; (5): ống cấp nước; (6): thước đo; (7): ống quan trắc; (8): tấm proximăng.

Nguyên lý hoạt động: ống LS nối thông với ống OD nên khi nước trong cột đất của LS bốc hơi (E) thì mực nước trong ống này giảm xuống, nước từ ống OD chảy sang bổ cấp cho nước ngầm trong LS. Do đường kính, tiết diện 2 ống LS và OD bằng nhau nên lượng bốc hơi E từ LS tương ứng lượng nước hao hụt trong OD. Lượng nước hao hụt này được xác định trên thước đo, trong đó mực nước giảm trên ống quan trắc (7) tương ứng là lượng bốc hơi của LS. Lượng nước hao hụt do bốc hơi được cấp bổ sung qua ống cấp nước (5) để duy trì độ sâu mực nước quan trắc trong các LS.

Lượng bốc hơi hàng ngày E_n được ghi lại trên thước đo chính xác đến 0,5 mm. Lượng bốc hơi này được xác định như sau:

$$E_n = H_{18} - H_{s18} \quad (1)$$

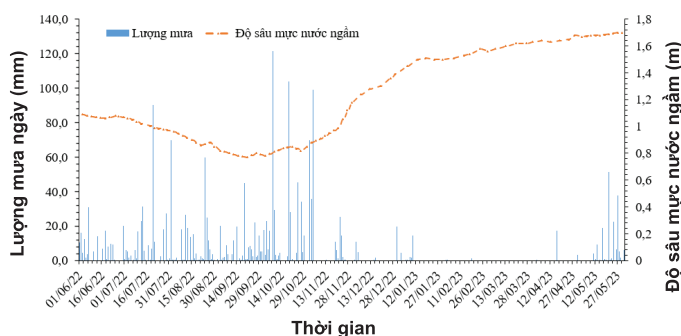
trong đó E_n : lượng bốc hơi hàng ngày (mm); H_{18} : mực nước trên thước đo vào lúc 18 h ngày hôm trước (mm); H_{s18} : mực nước trên thước đo ở thời điểm đo (18 h ngày đo) (mm).

Tương quan giữa lượng bốc hơi nước ngầm với các yếu tố khí hậu và độ sâu mực nước ngầm được xây dựng qua 2 hệ thống LS nghiên cứu bốc hơi tại các độ sâu 0,5 và 0,9 m. Các yếu tố nhiệt độ, độ ẩm, lượng mưa được quan trắc bằng thiết bị đo tự động đặt tại trạm đo, lượng bốc hơi bề mặt được thu thập tại trạm khí tượng thủy văn trong vùng nghiên cứu, mực nước ngầm được đo trực tiếp tại giếng quan trắc cạnh vị trí xây dựng trạm LS.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Động thái nước dưới đất khu vực quan trắc

Động thái nước dưới đất được đánh giá dựa trên số liệu quan trắc mực nước ngầm từ 1/6/2022 đến 31/5/2023 và lượng mưa diễn ra trong thời gian đó, quan hệ giữa lượng mưa và mực nước ngầm (hình 3).



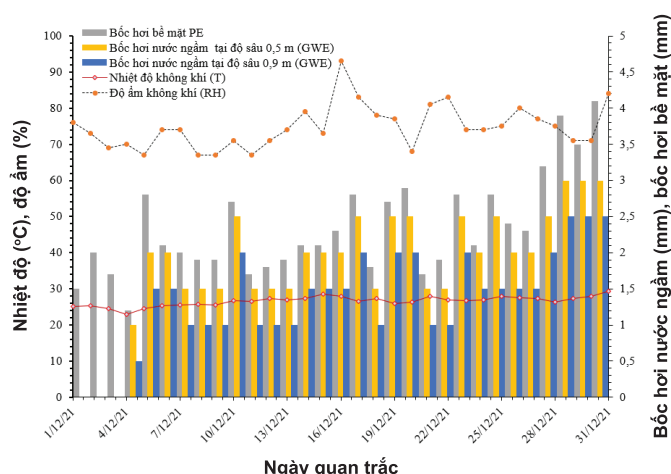
Hình 3. Quan hệ giữa lượng mưa và độ sâu mực nước ngầm trong khoảng thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023.

3.2. Kết quả quan trắc lượng bốc hơi từ nước ngầm

Lượng bốc hơi từ mực nước ngầm được đo trực tiếp bằng LS và được tiến hành từ ngày 1/12/2021 đến 31/12/2021. Kết quả quan trắc được thể hiện ở bảng 1; quan hệ giữa các yếu tố khí hậu với lượng bốc hơi nước ngầm được thể hiện ở hình 4.

Bảng 1. Kết quả quan trắc lượng bốc hơi tháng 12/2021.

Thời gian đo	Lượng mưa ngày R_n (mm)	Nhiệt độ không khí (°C)	Độ ẩm không khí RH (%)	Bốc hơi bề mặt PE (mm)	Bốc hơi nước ngầm GWE (mm)	
					Độ sâu 0,5 m	Độ sâu 0,9 m
1/12/2021	0	25,2	76	1,5	0,0	0
2/12/2021	0	25,4	73	2	0,0	0
3/12/2021	0	24,5	69	1,7	0,0	0
4/12/2021	0	23	70	1,2	1,00	0,5
5/12/2021	0	24,6	67	2,8	2,00	1,5
6/12/2021	0	25,4	74	2,1	2,00	1,5
7/12/2021	0	25,6	74	2	1,50	1
8/12/2021	0	25,8	67	1,9	1,50	1
9/12/2021	0,4	25,6	67	1,9	1,50	1
10/12/2021	0	26,7	71	2,7	2,50	2
11/12/2021	0	26,6	67	1,7	1,50	1
12/12/2021	0	27,3	71	1,8	1,50	1
13/12/2021	0,6	27	74	1,9	1,50	1
14/12/2021	0	27,3	79	2,1	2,00	1,5
15/12/2021	0,7	28,6	73	2,1	2,00	1,5
16/12/2021	0,8	28	93	2,3	2,00	1,5
17/12/2021	0	26,6	83	2,8	2,50	2
18/12/2021	0	27,4	78	1,8	1,50	1
19/12/2021	0	26	77	2,7	2,50	2
20/12/2021	0	26,3	68	2,9	2,50	2
21/12/2021	1,4	28	81	1,7	1,50	1
22/12/2021	0,6	27	83	1,9	1,50	1
23/12/2021	0,5	26,8	74	2,8	2,50	2
24/12/2021	0	27	74	2,1	2,00	1,5
25/12/2021	0,3	28	75	2,8	2,50	1,5
26/12/2021	1,1	27,6	80	2,4	2,00	1,5
27/12/2021	0	27,4	77	2,3	2,00	1,5
28/12/2021	0	26,3	75	3,2	2,50	2
29/12/2021	0	27,3	71	3,9	3,00	2,5
30/12/2021	0	27,9	71	3,5	3,00	2,5
31/12/2021	0	29,3	84	4,1	3,00	2,5



Hình 4. Quan hệ giữa bốc hơi nước ngầm và một số yếu tố khí hậu.

Từ kết quả bảng 1 và hình 4 cho thấy, quá trình bốc hơi trong các LS diễn ra liên tục trong tất cả các ngày quan trắc (không có mưa vừa, mưa to) của tháng 12/2021, lượng bốc hơi trung bình hàng ngày của tháng tại độ sâu 0,5 m là 1,84 mm/ngày đêm, tại độ sâu 0,9 m là 1,37 mm/ngày đêm. Bốc hơi diễn ra ngay cả khi trời có mưa nhỏ (lượng mưa 0,5-1,4 mm), do lượng mưa nhỏ chỉ làm ẩm bề mặt đất, không đủ để ngấm xuống bổ cập cho lượng nước trong LS, trong khi nhiệt độ trong LS vẫn cao và áp suất hơi bão hoà nhỏ nên nước ngầm tiếp tục bốc hơi.

3.3. Tương quan bốc hơi nước ngầm và độ sâu mực nước ngầm

J.R. Philip (1957) [10] đã xây dựng tương quan giữa tỷ số lưu lượng bốc hơi nước ngầm (GWE) và lưu lượng bốc hơi tiềm năng (PE). Theo tác giả, lưu lượng bốc hơi nước ngầm là một hàm phân rã theo độ sâu của lưu lượng bốc hơi khả năng PE theo công thức:

$$GWE = PEe^{\alpha Z} \quad (2)$$

trong đó GWE (mm/ngày) là lưu lượng bốc hơi từ mực nước ngầm; PE (mm/ngày) là lượng bốc hơi tiềm năng (trong nghiên cứu này lượng bốc hơi tiềm năng bằng lượng bốc hơi bề mặt); α là hệ số phân rã; Z(m) là độ sâu.

Tiếp tục phát triển lý thuyết của J.R. Philip (1957) [10], Grilli và cs (1986) [11] đã bổ sung thêm ngưỡng bốc hơi:

$$GWE = \begin{cases} PE & GWE > PE \\ PEe^{\alpha(Z-Z_0)} & GWE < PE \end{cases} \quad (3)$$

Bảng 2. Giá trị ngưỡng Z_0 của một số loại đất theo N. Shah và cs (2007) [13].

Loại đất	Cát	Đất mùn lẫn cát	Cát lẫn mùn	Cát pha mùn	Cát pha	Đất mùn	Bụi sét	Sét lẫn mùn	Đất mùn lẫn bụi	Bụi	Sét bụi lẫn mùn	Sét
Z_0 (m)	0,18	0,22	0,4	0,35	0,26	0,55	0,37	0,5	0,72	0,70	0,5	0,54

trong đó Z_0 là độ sâu tại đó lượng bốc hơi nước ngầm bằng lượng bốc hơi bề mặt.

E. Johnson và cs (2010) [12] bằng kết quả thí nghiệm hiện trường đối với các loại đất sét pha, cát pha đã đưa ra mối quan hệ tương quan giữa lượng bốc hơi nước ngầm và độ sâu:

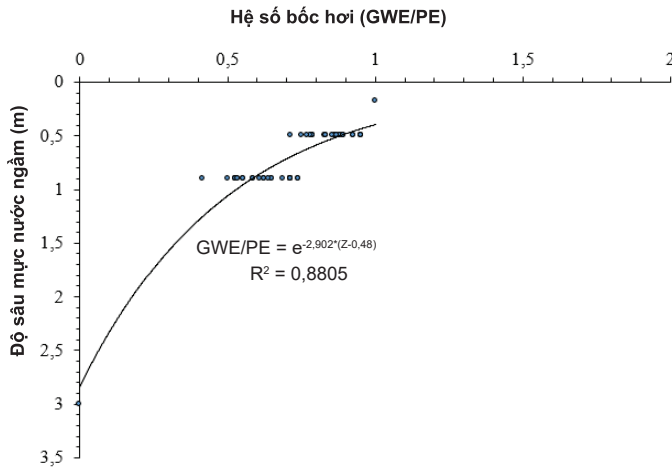
$$\frac{GWE}{PE} = \begin{cases} 1 & Z \leq 0,122 \text{ m} \\ e^{-3,575(z-1,224)} & 0,122 < Z \leq 0,85 \text{ m} \\ 0,065z^{-0,79} & Z > 0,85 \text{ m} \end{cases} \quad (4)$$

Giá trị ngưỡng Z_0 của các loại đất khác nhau tại Hillsborough, Florida được N. Shah và cs (2007) [13] xác định dựa trên kết quả thực nghiệm và mô hình số (HYDRUS). Giá trị ngưỡng Z_0 của các loại đất được thể hiện ở bảng 2.

Theo nghiên cứu của T. Yang và cs (2021) [14] cho thấy, lượng bốc hơi nước ngầm giảm theo độ sâu của nước ngầm. Ở độ sâu khoảng 2,39 m thì không xảy ra quá trình bốc hơi nước ngầm, lượng bốc hơi nước ngầm làm mất đi khoảng 79% lượng bổ cập tự nhiên. Cùng nghiên cứu về tương quan giữa lượng bốc hơi và mực nước ngầm, Z. Wang và cs (2020) [15] đã thiết lập 2 mô hình tính toán lượng bốc hơi của nước ngầm ngày không mưa, sau đó tính toán mô hình tính toán giảm lượng bốc hơi của nước ngầm vào những ngày mưa trên đất cát phù sa có thành phần hạt cát 86,3%, bụi 11,7%, sét 2,0%, Kết quả cho thấy, hệ số bốc hơi bị ảnh hưởng bởi cả yếu tố độ sâu, khả năng bốc hơi của nước bề mặt và chỉ ra rằng, ở độ sâu mực nước ngầm dưới 3,0 m thì độ bốc hơi rất nhỏ, gần như không thay đổi và có thể coi là không bốc hơi.

Trong nghiên cứu này, tương quan giữa mực nước ngầm theo độ sâu được xây dựng dựa trên kết quả lượng bốc hơi nước ngầm tại các ngày không mưa, độ sâu $Z_0=0,18$ m, là độ sâu mà tại đó lượng bốc hơi nước ngầm bằng lượng bốc hơi bề mặt được lấy theo N. Shah và cs (2007) [13]. Độ sâu mà tại đó không xảy ra quá trình bốc hơi nước ngầm được lấy bằng 3,0 m theo Z. Wang và cs (2020) [15]. Sử dụng các thông số nêu trên kết hợp với kết quả quan trắc lượng bốc

hơi nước ngầm tại các độ sâu 0,5 và 0,9 m, chúng tôi đã xây dựng tương quan giữa hệ số bốc hơi (GWE/PE) và độ sâu mực nước ngầm thể hiện tại hình 5 và công thức 5.



Hình 5. Tương quan giữa hệ số bốc hơi và độ sâu mực nước ngầm tại vị trí thí nghiệm.

$$\frac{GWE}{PE} = \begin{cases} 1 & Z \leq 0,48 \text{ m} \\ e^{-2,902(Z-0,48)} & Z > 0,48 \text{ m} \end{cases} \quad (5)$$

3.4. Tính toán lượng bốc hơi nước ngầm

Lượng bốc hơi nước ngầm từ thấu kính nước nhạt trong các giồng cát tại khu vực nghiên cứu được tính toán theo công thức 5, trong đó lượng bốc hơi tiềm năng được lấy bằng lượng bốc hơi bề mặt (số liệu thu thập từ Trạm Khí tượng Thủy văn quốc gia), độ sâu mực nước ngầm là kết quả quan trắc tương ứng với thời gian đo bốc hơi từ mực nước ngầm. Lượng bốc hơi nước ngầm chỉ tính cho các ngày có mưa nhỏ hơn 3 mm [16]. Kết quả tính toán lượng bốc hơi nước ngầm được thể hiện ở bảng 3.

Tổng lưu lượng bốc hơi nước ngầm của thấu kính nước nhạt trong khoảng thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023 vào khoảng 142,5 mm. Lượng bốc hơi nước ngầm tại các tháng mùa mưa (tháng 6/2022 đến 11/2022) chiếm khoảng 71% tổng lượng bốc hơi, do trong thời gian này mực nước ngầm nằm nông mặc dù các yếu tố khí hậu khác không thuận lợi cho bốc hơi nước ngầm. Trong các tháng mùa khô từ tháng 12 đến tháng 5 năm sau, mặc dù các yếu tố khí hậu khác thuận lợi cho bốc hơi nước ngầm. Tuy nhiên, do mực nước ngầm nằm sâu, nên lượng bốc hơi nước ngầm chỉ chiếm khoảng 29% tổng lượng bốc hơi từ mực nước ngầm.

Bảng 3. Lượng bốc hơi nước ngầm theo ngày trong khoảng thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023.

Ngày	Tháng, năm											
	6/2022	7/2022	8/2022	9/2022	10/2022	11/2022	12/2022	1/2023	2/2023	3/2023	4/2023	5/2023
1		0,71		0,90		1,39		0,29	0,14	0,26	0,13	0,27
2			0,69	1,43			0,98	0,26	0,22	0,30	0,13	0,26
3			0,73					0,21	0,33	0,35	0,14	0,21
4		0,50	0,81	0,92				0,18	0,36	0,28	0,14	0,21
5			1,23	1,33		1,74	0,65	0,32	0,33	0,33	0,16	0,16
6		0,82	0,99	0,95		0,96	0,64	0,29	0,26	0,18	0,16	0,24
7		0,89	1,38		0,92	0,87	0,50	0,22	0,19	0,27	0,14	0,21
8	0,81					0,64	0,52	0,19	0,26	0,29	0,17	0,18
9	0,88	1,06	1,09	1,53		0,84	0,51	0,12	0,29	0,36	0,16	0,14
10			1,34	1,10		0,98	0,47		0,32	0,23	0,17	0,15
11	0,84	0,93			0,86	0,78	0,58	0,21	0,20	0,25	0,13	
12	0,74				1,06	0,88	0,63	0,14	0,18	0,27	0,09	0,12
13			0,99	1,32		0,71	0,52	0,11	0,15	0,25	0,11	
14	0,83				1,34	1,14	0,48	0,13	0,13	0,28	0,13	0,18
15	1,00	0,84	0,91	1,55	1,52	0,95	0,40	0,21	0,29	0,26	0,15	0,16
16		0,83		1,49	1,09	1,00	0,26	0,18	0,43	0,25		0,18
17	0,73		0,92	1,42	1,36	0,93	0,47	0,19	0,33	0,23	0,10	
18		0,84		1,10	0,69	0,67	0,59	0,17	0,19	0,21	0,12	0,18
19	0,80		1,45				0,59	0,18	0,17	0,25	0,15	0,20
20			1,36	1,47			0,44	0,16	0,16	0,17	0,25	0,15
21	0,81		1,28	1,67	0,95	0,28	0,40	0,18	0,19	0,14	0,20	
22		0,85	1,16		1,00		0,32	0,29	0,23	0,14	0,20	0,09
23		0,73	1,11		0,74		0,48	0,30	0,19	0,12	0,17	0,17
24	0,53	0,85				0,34	0,43	0,30	0,21	0,16	0,17	
25	0,63	0,81		1,07		0,36	0,36	0,30	0,31	0,18	0,21	0,15
26	0,78	0,73			1,13	0,42	0,27	0,19	0,25	0,15	0,24	
27	0,97			1,10		0,39	0,24	0,16	0,22	0,13	0,25	
28	0,69	0,80	0,84	1,53		0,40	0,35	0,24	0,25	0,15	0,19	
29	1,25		0,79			0,46	0,29	0,23		0,21	0,17	0,11
30		1,21	0,95		0,95	0,49		0,18		0,14		0,16
31	0,00		0,90		1,64		0,29	0,22		0,14		0,03
Tổng	12,29	13,40	20,93	21,85	15,26	17,60	12,66	6,35	6,78	6,91	4,54	3,90

3.5. Ảnh hưởng lượng bốc hơi nước ngầm đến trữ lượng động của thấu kính nước nhạt trong các giồng cát tỉnh Bến Tre

Trữ lượng động tự nhiên của thấu kính nước (Q_d) được tính theo công thức:

$$Q_d = \alpha \times X \times F \quad (6)$$

trong đó X là tổng lượng mưa năm (m); F là diện tích phần diện lộ của thấu kính nước; α là hệ số thấm xuyên của nước mưa (phụ thuộc vào thành phần thạch học của tầng phủ), với đất loại cát lấy $\alpha=0,3$.

Lượng bổ cập tự nhiên của thấu kính nước phụ thuộc vào lượng mưa X, lượng mưa cung cấp cho thấu kính nước trong khoảng thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023 vào khoảng 142,5 mm là $0,3 \times 1908,3 = 572,49$ mm.

Như vậy, trong khoảng thời gian 12 tháng qua một mùa mưa và một mùa mưa lượng bốc hơi nước ngầm là 142,5 mm, chiếm khoảng 24,9% trữ lượng động tự nhiên của thấu kính nước.

4. Kết luận

Nguồn gốc hình thành trữ lượng động tự nhiên của thấu kính nước trong các giồng cát trên địa bàn tỉnh Bến Tre chủ yếu được hình thành từ nguồn nước mưa rơi trên bề mặt.

Bốc hơi nước ngầm từ thấu kính nước diễn ra trong tất cả các ngày không mưa và cả những ngày có mưa nhỏ, nhất là sau mưa 3 ngày. Tổng lượng bốc hơi nước ngầm trong khoảng thời gian từ 1/6/2022 đến 31/5/2023 vào khoảng 142,5 mm, tương ứng 24,9% trữ lượng động tự nhiên của thấu kính nước nhạt.

Dựa trên các số liệu thực tế thí nghiệm của đề tài và các nghiên cứu trên thế giới, đã xây dựng được công thức tính toán lượng bốc hơi nước ngầm theo các độ sâu nghiên cứu khác nhau tại khu vực nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo dựa trên các số liệu nghiên cứu của Đề tài “Nghiên cứu các giải pháp khai thác hiệu quả nguồn nước trong các giồng cát để cấp nước sinh hoạt vùng ven biển tỉnh Bến Tre và phụ cận”, mã số ĐTDL.CN-35/21 do Bộ Khoa học và Công nghệ quản lý, đơn vị chủ trì thực hiện là Viện Công nghệ Môi trường và Biến đổi Khí hậu. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Oki, S. Kanae (2006), “Global hydrological cycles and world water resources”, *Science*, **313**(5790), pp.1068-1072, DOI: 10.1126/science.1128845.
- [2] Ho Chi Minh City Institute of Natural Resources Geography (2018), *Research and Evaluate The Impact of Climate Change and Sea Level Rise on Coastal Erosion, Water Resources and Agricultural Production, Propose Solutions and Adaptation Models in Thanh Phu District, Ben Tre Province*, Technical report, 55pp (in Vietnamese).
- [3] National Center for Water Resources Planning and Investigation (2018), *Thematic Reports 'Groundwater Potential of Ben Tre Province'*, 26pp (in Vietnamese).
- [4] W.A. Dugas, W.L. Bland (1989), “The accuracy of evaporation measurements from small Lysimeters”, *Agric. For. Meteorol.*, **46**(1-2), pp.119-129, DOI: 10.1016/0168-1923(89)90116-0.
- [5] American Society of Civil Engineers (1991), “Lysimeters for evapotranspiration and environmental measurements”, *Proceedings of The 1991 ASCE Specialty Conference on Lysimeters for Evapotranspiration and Environmental Measurements*, 444pp.
- [6] G. Rana, N. Katerji (2000), “Measurement and estimation of actual evapotranspiration in the field under Mediterranean climate: A review”, *Eur. J. Agron.*, **13**(2-3), pp.125-153, DOI: 10.1016/S1161-0301(00)00070-8.
- [7] G.E. Blight (2002), “Measuring evaporation from soil surfaces for environmental and geotechnical purposes”, *Water SA*, **28**(4), pp.381-394, DOI: 10.4314/wsa.v28i4.4911.
- [8] A. Facchi, D. Masseroni, E.F. Miniotti (2017), “Self-made microlysimeters to measure soil evaporation: A test on aerobic rice in northern Italy”, *Paddy Water Environ.*, **15**(3), pp.669-680, DOI: 10.1007/s10333-016-0566-7.
- [9] N.T.T. Thuan, C.D. Ly, H.T. Hang (2020), “Estimating the crop coefficient for crops cultivated in upstream area of Xuan Huong lake, Dalat city”, *Dalat Univ. J. Sci.*, **10**(2), pp.28-41, DOI: 10.37569/DalatUniversity.10.2.580(2020) (in Vietnamese).
- [10] J.R. Philip (1957), “Evaporation, and moisture and heat fields in the soil”, *J. Atmos. Sci.*, **14**(4), pp.354-366, DOI: 10.1175/1520-0469(1957)014<0354:EAMAHF>2.0.CO;2.
- [11] Grilli, Vidal (1986), “Evaporation from salt flats: Methodology to evaluate renewable water resources”, *Application in Regions I and II. Magazine of The Chilean Society of Hydraulic Engineering*, 15pp.
- [12] E. Johnson, J. Yáñez, C. Ortiz, et al. (2010), “Evaporation from shallow groundwater in closed basins in the Chilean altiplano”, *Hydrol. Sci. J.*, **55**(4), pp.624-635, DOI: 10.1080/02626661003780458.
- [13] N. Shah, M. Nachabe, M. Ross (2007), “Extinction depth and evapotranspiration from ground water under selected land covers”, *Groundwater*, **45**(3), pp.329-338, DOI: 10.1111/j.1745-6584.2007.00302.x.
- [14] T. Yang, M. Ala, D. Guan, et al. (2021), “The effects of groundwater depth on the soil evaporation in Horqin sandy land, China”, *Chinese Geogr. Sci.*, **31**(4), pp.727-734, DOI: 10.1007/s11769-021-1220-x.
- [15] Z. Wang, Y. Xu, G. Dong, et al. (2020), “Methods for calculating phreatic evaporation on bare grounds on rainy and dry days”, *Hydrol. Res.*, **51**(6), pp.1221-1237, DOI: 10.2166/nh.2020.017.
- [16] T.C. Nguyen, H.V. Nguyen, D.H. Vu, et al. (2023), “Effects of groundwater evaporation on the natural recharge to groundwater lenses residing in coastal dunes in Southern Central Vietnam”, *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **65**(11), pp.16-22, DOI: 10.31276/VJST.65(11).16-22 (in Vietnamese).

Ảnh hưởng của NaCl, CaCl₂ và sucrose đến tính chất lưu biến của agar từ rong câu chỉ vàng (*Gracilaria*) tại Việt Nam

Nguyễn Trọng Bách^{1*}, Đinh Văn Hiện²

¹Khoa Công nghệ Thực phẩm, Trường Đại học Nha Trang, 2 Nguyễn Đình Chiểu, phường Vĩnh Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

²Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng, Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Khánh Hòa, 37 Hùng Vương, phường Lộc Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

Ngày nhận bài 26/10/2022; ngày chuyển phản biện 28/10/2022; ngày nhận phản biện 22/11/2022; ngày chấp nhận đăng 25/11/2022

Tóm tắt:

Agar là một polysaccharide được chiết xuất chủ yếu từ rong câu chỉ vàng (*Gracilaria*). Agar được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp thực phẩm như một chất tạo độ nhớt, độ dày, chất nhũ hóa hoặc chất ổn định thực phẩm. Sự hiện diện của NaCl/CaCl₂ hoặc sucrose ảnh hưởng đến trạng thái lỏng-gel, độ nhớt của dung dịch hoặc độ bền gel của agar. Agar hình thành gel ở nồng độ cao hoặc ở nồng độ thấp hơn nếu có sự hiện diện của NaCl, CaCl₂ hoặc sucrose. Nhiệt độ tạo gel (T_g) của dung dịch agar 0,2% tăng lên 36, 36 hoặc 38°C khi bổ sung tương ứng 300 mM NaCl, 100 mM CaCl₂ hoặc 30% sucrose. Độ nhớt của dung dịch agar 0,2% tăng không đáng kể khi cường độ ion dưới 100 mM, nhưng tăng mạnh ở trên 100 mM. Độ bền gel tăng khi thêm tương ứng NaCl, CaCl₂ lên đến 100 và 30 mM, sau đó giảm nhẹ khi nồng độ NaCl, CaCl₂ cao hơn. Trong khi đó, độ nhớt của dung dịch agar chỉ tăng ở nồng độ sucrose trên 10%. Độ bền của gel tăng khi nồng độ sucrose tăng, cao hơn từ 1,2 đến 1,8 lần nếu thêm 30% sucrose.

Từ khóa: agar, độ bền gel, độ nhớt, rong câu chỉ vàng.

Chỉ số phân loại: 2.10

1. Đặt vấn đề

Agar là một polysaccharide được chiết tách chủ yếu từ loài rong đỏ thuộc họ rong câu chỉ vàng (*Gelidium* và *Gracilariaceae*), là chất phụ gia sử dụng nhiều trong thực phẩm với vai trò là chất tạo gel, tạo nhớt, tạo đặc, nhũ hóa và ổn định... [1, 2]. Agar tồn tại trong thành tế bào của tảo agarophytes chủ yếu ở dạng muối canxi của nó hoặc hỗn hợp muối canxi và magie. Agar là polysaccharide gồm 2 thành phần chính là agarose (trung tính) và agaropectin (tích điện) [3]. Tính chất lưu biến của dung dịch agar phụ thuộc vào giống loài rong [4-7], phương pháp tách chiết [4, 7-11] cấu trúc, thành phần hóa học của agar [7, 9, 10, 12-14], chất đông tạo gel [15] pH dung dịch [2, 10] hay mùa vụ sinh trưởng [12]. Đặc biệt, tính chất lưu biến ảnh hưởng rất lớn bởi nồng độ agar [16, 17], sự có mặt của các muối [2, 8, 18-21] hay các chất không mang điện tích như sucrose, glycerol... [13, 22-29].

L. Piculell và cs (1989) [19] đã nghiên cứu ảnh hưởng của một số muối đến sự hình thành cấu trúc của agarose qua phân tích độ đục và quan sát tính chất quang. Muối NaCl làm ổn định gel yếu, các muối khác làm mất ổn định gel như NaBr, NaNO₃ và NaSCN (NaBr < NaNO₃ < NaSCN). Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, khi tăng nồng độ đến 4 M thì muối NaCl tạo ra nhiệt độ chuyển trạng thái gel tăng, các muối còn lại làm giảm nhiệt độ hình thành gel của dung dịch agarose 1%. Độ đục của dung dịch agar có muối NaCl cũng cao hơn dung dịch agar chứa các muối còn lại. Ảnh

hưởng của sucrose đến cấu trúc và tính chất lưu biến của agarose hay agar cũng được nghiên cứu khảo sát [24, 26-29]. Nghiên cứu của S. Maurer và cs (2012) [24], K. Nishinari và cs (2016) [26] hay V. Normand và cs (2003) [29] đã sử dụng sucrose lên đến 60%, kết quả chỉ ra rằng, nhiệt độ tạo gel và mô đun đàn hồi của agarose tăng khi tăng nồng độ sucrose đến 50%, sau đó các giá trị này giảm xuống nếu tiếp tục tăng nồng độ sucrose.

Ở Việt Nam, agar chủ yếu được tách chiết từ loài rong câu chỉ vàng thuộc họ *Gracilariaceae*. Nghiên cứu tính chất của agar được tách chiết còn khá ít công bố khoa học, việc khảo sát trạng thái tồn tại và tính chất lưu biến của dung dịch agar ở dải nồng độ từ 0,01 đến 8% tại các nhiệt độ khác nhau đã được thực hiện bởi D.V. Hien và cs (2019) [16]. Tuy nhiên, trong ứng dụng vào lĩnh vực thực phẩm, ngoài thành phần agar được bổ sung còn có muối hay đường. Vì vậy, việc nghiên cứu ảnh hưởng của muối hay đường đến trạng thái, độ nhớt hay độ bền gel của gel agar có ý nghĩa quan trọng để định hướng ứng dụng của agar trong công nghiệp chế biến thực phẩm.

Trạng thái, độ nhớt của dung dịch agar hay độ bền gel của gel agar phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ agar, nhiệt độ, chất đông tạo gel, muối, đường... [21]. Ở nghiên cứu này, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của nồng độ muối (NaCl, CaCl₂) hay sucrose tại các nhiệt độ khác nhau đến sự hình thành trạng thái, độ nhớt của dung dịch agar hay độ bền gel của gel agar.

*Tác giả liên hệ: Email: ntbachnt@ntu.edu.vn

Effect of NaCl, CaCl₂, and sucrose on the rheological properties of agar from *Gracilaria* in Vietnam

Trong Bach Nguyen^{1*}, Van Hien Dinh²

¹Faculty of Food Technology, Nha Trang University,

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

²Quality Assurance and Testing Center, Department of Science and Technology of Khanh Hoa Province,

37 Hung Vuong Street, Loc Tho Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

Received 26 October 2022; revised 22 November 2022; accepted 25 November 2022

Abstract:

Agar is a polysaccharide extracted mainly from *Gracilaria*. Agar is widely used in the food industry as a viscous agent, thickness, emulsifier or food stabiliser. The presence of NaCl, CaCl₂ or sucrose influences in sol-gel transition, viscosity of the agar solution or gel strength of the agar. Agar forms a gel at high concentration or lower one if there is the presence of NaCl, CaCl₂ or sucrose. Gelling temperature (T_g) of agar solution at 0.2 wt% increasing at 36, 36 or 38°C upon addition of 300 mM NaCl, 100 mM CaCl₂, or 30% sucrose, respectively. The viscosity of the 0.2% agar solution increased insignificantly when the ionic strength was below 100 mM, but increased sharply above 100 mM. The gel strength increases with added NaCl, CaCl₂ up to 100 mM, 30 mM, respectively; then they drop slightly at higher concentrations of NaCl, CaCl₂. Meanwhile, the viscosity of agar solution only increases at sucrose concentrations above 10%. Gel strength increased with increasing sucrose concentration, being 1.2 to 1.8 times higher if 30% sucrose was added.

Keywords: agar, gel strength, *Gracilaria*, viscosity.

Classification number: 2.10

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Agar được tách chiết từ rong câu chỉ vàng (*Gracilaria*), là sản phẩm thương mại của Công ty TNHH Long Hải (Hải Phòng). Thành phần bột agar chứa 37 mg/100 g Na⁺, 6,8 mg/100 g K⁺ và 0,46% gốc SO₄²⁻ [30].

2.2. Hóa chất

NaCl, CaCl₂ là sản phẩm của Công ty Merck (Đức) và sucrose của Công ty Xilong (Trung Quốc). Độ tinh khiết theo thứ tự là ≥99,5, 99,5, 99,0% và độ hòa tan tương ứng là 358, 1280 và 2115 g/l.

2.3. Chuẩn bị mẫu

Chuẩn bị mẫu quan sát trạng thái: 10 g mẫu chứa muối (NaCl, CaCl₂) hay sucrose được đựng trong lọ thủy tinh chịu nhiệt có đường kính 15 mm, cao 120 mm. Mẫu được gia nhiệt trong bể ổn nhiệt tại 95°C trong 15 phút và đồng hóa cho mẫu tan hoàn toàn bằng thiết bị lắc MS2 Minishaker ở tốc độ 2200 vòng/phút.

Chuẩn bị mẫu đo độ nhớt: Mẫu 0,2% agar chứa muối hay sucrose được chuẩn bị trong nước tinh khiết và gia nhiệt trong bể ổn nhiệt ở 95°C trong 15 phút. Sau đó làm lạnh bằng bể ổn nhiệt lạnh tới nhiệt độ đo được giữ duy trì 20 phút trước khi đo độ nhớt.

Chuẩn bị mẫu đo cường độ gel: Dung dịch agar 1% chứa nồng độ muối (NaCl, CaCl₂) hay sucrose khác nhau được gia nhiệt trong bể ổn nhiệt ở 95°C trong 15 phút, sau đó rót khay tạo hình (dài x rộng x cao là 100x70x20 mm) có nắp đậy để chống bay hơi nước, chiều dày mẫu là 15 mm. Khay mẫu được giữ trong tủ lạnh điều khiển tại các nhiệt độ 5, 10, 20 và 25°C trong 15 giờ trước khi đo. Dùng ống cắt gel agar thành khối hình trụ tròn có đường kính (2R) 20 mm và chiều dày (H) 15 mm.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

Quan sát trạng thái: Dung dịch agar được chứa trong lọ thủy tinh chịu nhiệt được chuẩn bị ở 95°C trong 15 phút, sau đó đặt trong bể ổn nhiệt làm lạnh giảm nhiệt độ và theo dõi trạng thái từ 60 xuống 5°C với bước nhảy giảm 5 hay 1°C khi gần tới trạng thái chuyển pha lỏng sang gel. Mẫu được giữ ổn định ở nhiệt độ quan sát 60 phút trước khi xác định trạng thái. Các lọ mẫu được quan sát trạng thái bằng cách đặt dốc lọ xuống một góc 45°, mẫu ở trạng thái gel nếu không thấy chảy khi nghiêng dốc lọ mẫu.

Đo độ nhớt (μ): Độ nhớt của dung dịch agar được thực hiện đo trên thiết bị đo độ nhớt Brookfield Viscometer LVDV I-Prime. 50 ml dung dịch agar được chứa đựng trong ống đo chuyên dụng và được đặt trong bể ổn nhiệt (Circulator Bath TC-502, Brookfield) ở nhiệt độ đo trong 20 phút trước khi xác định độ nhớt. Độ nhớt của mẫu được xác định tại tốc độ quay của đầu đo là 50 vòng/phút.

Đo độ bền gel: Độ bền gel của gel agar (2RxH=20x15 mm) được xác định bằng thiết bị đo lưu biến Sun Scientific Rheometer CR-500DX (Nhật Bản) sử dụng đầu đo số 10 (dạng dao cắt) với tốc độ dịch chuyển 60 mm/phút.

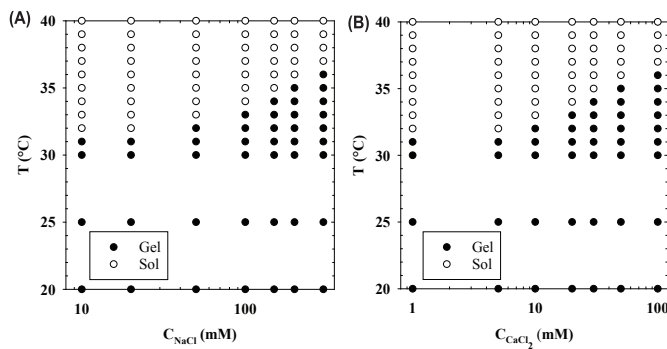
2.5. Xử lý số liệu

Tất cả các thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Số liệu được xử lý, phân tích trên phần mềm SPSS (Version 22.0, Chicago, IL, Mỹ) và lấy giá trị trung bình với độ lệch chuẩn của 3 lần đo. Sự khác biệt được xem là đáng kể khi giá trị $p < 0,05$.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của NaCl, CaCl₂ đến tính chất lưu biến của dung dịch/gel agar

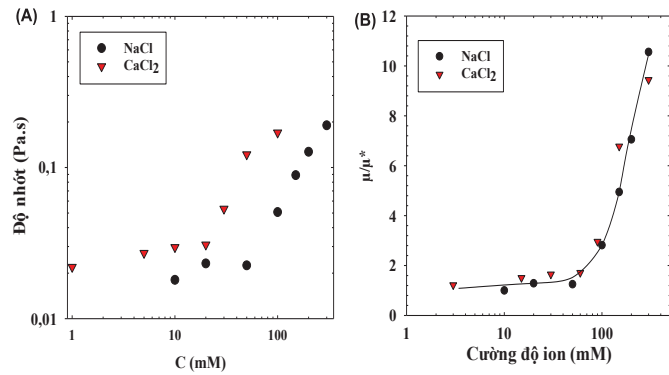
Sự dịch chuyển trạng thái của dung dịch agar: Khi bổ sung muối NaCl hay CaCl₂ vào thì nhiệt độ tạo gel của agar có sự thay đổi lớn, nhiệt độ tạo gel của dung dịch agar 0,2% là 23°C [16], nhưng khi có sự hiện diện của NaCl hay CaCl₂ thì agar tạo gel ở nhiệt độ cao hơn. Tăng nồng độ NaCl từ 10 đến 300 mM thì nhiệt độ tạo gel tăng lên từ 31 đến 36°C (hình 1A), kết quả tương tự khi tăng nồng độ CaCl₂ từ 5 đến 100 mM (hình 1B).



Hình 1. Ảnh hưởng của NaCl (A) và CaCl₂ (B) đến trạng thái lỏng (sol)-gel của agar 0,2%.

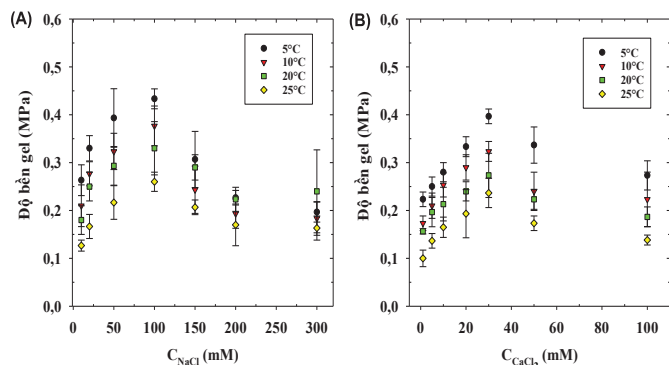
Kết quả xem xét ảnh hưởng của NaCl hay CaCl₂ đến trạng thái của agar phù hợp với nghiên cứu của L. Piculell và cs (1989) [19]. Nhóm nghiên cứu cho rằng, khi thêm muối vào làm ảnh hưởng đến quá trình chuyển đổi lỏng (sol)-gel của agarose, cấu trúc gel và độ đục của trạng thái gel. Khi cho 2 M NaCl vào dung dịch thì muối này làm tăng tính ổn định trạng thái gel, bằng chứng là có sự tăng nhẹ nhiệt độ tạo gel (T_g) và nhiệt độ tan chảy gel (T_m). Điều này được giải thích khi có mặt của các phân tử muối trong agar làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các cầu nối, dẫn đến các cuộn xoắn mạch trong dung dịch agar nhanh chóng đóng lại đạt trạng thái gel do đó nhiệt độ tạo gel tăng.

Ảnh hưởng của NaCl, CaCl₂ đến độ nhớt của dung dịch agar: Độ nhớt của dung dịch agar có sự thay đổi tăng mạnh khi bổ sung trên 50 mM NaCl và trên 20 mM CaCl₂. Sự ảnh hưởng của nồng độ CaCl₂ đến độ nhớt của agar cao hơn của NaCl (hình 2A), độ nhớt của agar 0,2% khi chưa bổ sung muối là $\mu^* = 0,017$ Pa.s, sau khi bổ sung 10 mM NaCl hay CaCl₂ thì độ nhớt tăng lên 1,5 hay gần 2 lần. Tuy nhiên, nếu so sánh cùng cường độ ion thì sự ảnh hưởng của NaCl hay CaCl₂ đến tỷ lệ tăng độ nhớt là tương tự nhau (hình 2B). Khi thêm muối vào sẽ làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các cầu nối, làm cho các vùng liên kết nhỏ lại và dần tạo nên sự sắp xếp có trật tự các phân tử agar, do đó làm tăng độ nhớt [2].



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ muối (C)/cường độ ion đến độ nhớt dung dịch agar (A) và tỷ số độ nhớt của dung dịch agar 0,2% có (μ) và không bổ sung muối (μ^*) (B) tại 50°C.

Ảnh hưởng của NaCl, CaCl₂ đến độ bền gel agar: Độ bền gel agar tăng lên khi bổ sung đến 100 mM NaCl hay 30 mM CaCl₂, sau đó có xu hướng giảm xuống (hình 3). Trong khoảng biến thiên tăng này, độ bền gel tăng khoảng 1,8 lần khi nồng độ muối tăng 10 lần. Sau đó độ bền gel có xu hướng giảm, kết quả tương tự công bố của J.N.C. Whyte và cs (1984) [21]. Nguyên nhân có thể là khi đạt tới một nồng độ tới hạn ảnh hưởng của muối thì khi tăng vượt quá tới hạn này, sự có mặt của muối sẽ nhanh chóng làm cho lực đẩy tĩnh điện trung hòa làm ngăn cản sự kết tụ polysaccharide dẫn đến làm yếu mạng lưới gel agar [2].

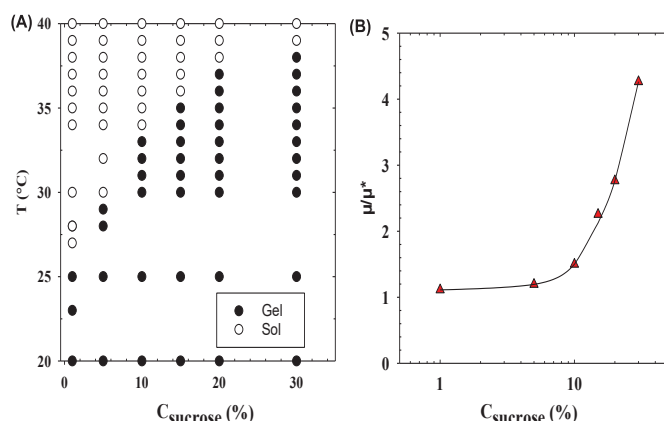


Hình 3. Độ bền gel của agar 1% tại các nồng độ muối NaCl (A) và CaCl₂ (B).

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến độ bền gel của gel agar hình thành. Ở nhiệt độ từ 50°C giảm xuống 5°C, khi thêm 10 mM NaCl, cường độ gel tăng từ 0,13 đến 0,26 MPa và tăng lên 3,2 lần nếu thêm 100 mM NaCl (hình 3A); xu hướng này cũng tương tự đối với muối CaCl₂ (hình 3B). Khi tăng hàm lượng cation làm tăng nhiệt độ tạo gel và độ bền gel của agar cũng được phát hiện bởi K. Prasad và cs (2005) [18]. Việc giảm nhiệt độ, đồng nghĩa sự hình thành các xoắn đôi, xoắn ba của mạch polysaccharide nhiều hơn, liên kết hydro mạnh mẽ hơn nên gel agar hình thành chắc chắn hơn [2, 19, 21].

3.2. Ảnh hưởng của sucrose đến tính chất lưu biến của dung dịch/gel agar

Ảnh hưởng của sucrose đến trạng thái và độ nhớt của dung dịch agar: Nhiệt độ tạo gel của agar có sự thay đổi lớn khi bổ sung đường sucrose, nhiệt độ tạo gel của agar 0,2% tăng lên 2°C khi bổ sung 1% sucrose và nhiệt độ tạo gel có thể đạt 38°C khi bổ sung 30% sucrose (hình 4A). Kết quả này tương tự với nghiên cứu của V. Normand và cs (2003) [29] khi nồng độ sucrose lên đến 60%, tăng nồng độ sucrose trong dung môi dẫn đến giảm nhiệt độ gel hóa, tăng tỷ lệ hình thành gel. Trong phạm vi nồng độ 0-60%, sucrose dường như làm tăng cường quá trình gel hóa. Điều này được giải thích là do khi có mặt của các phân tử đường sucrose vào trong agar thì các phân tử đường sẽ chiếm chỗ các không gian trống trong phân tử agar làm các vùng liên kết nhỏ lại, đồng thời tăng số lượng vùng liên kết lên dẫn đến cấu trúc xoắn của agar bền chặt hơn.



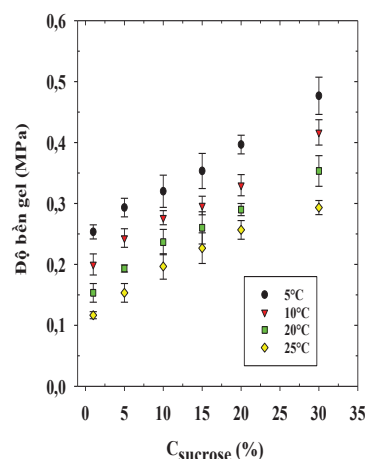
Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ sucrose đến trạng thái lỏng (sol)-gel (A) và tỷ số độ nhớt của dung dịch agar 0,2% có (μ) và không bổ sung sucrose (μ^*) (B) tại 50°C.

Khi bổ sung sucrose vào thì độ nhớt của agar tăng không đáng kể khi nồng độ sucrose dưới 10%, $\mu/\mu^* \approx 1,1$. Nhưng khi bổ sung sucrose trên 10% thì độ nhớt của agar 0,2% tăng từ 1,4 đến 4,4 lần (hình 4B). Nghiên cứu của V. Normand và cs (2003) [29] cũng đã nhận định rằng, sucrose ảnh hưởng lớn đến độ nhớt của agarose, khi tăng nồng độ sucrose thúc đẩy sự gia tăng độ nhớt, sự gia tăng tuyến tính trên khoảng 55-60%. Kết quả được giải thích khi thêm sucrose vào tạo cấu trúc gel của agar bền chặt hơn làm cho các phân tử trong agar dễ va chạm ma sát với nhau dẫn đến độ nhớt của agar tăng.

Độ nhớt của dung dịch agar có bổ sung sucrose cũng chịu ảnh hưởng bởi nhiệt độ, nồng độ agar, quy luật thay đổi giá trị độ nhớt tương tự như đối với dung dịch agar tinh khiết được công bố bởi D.V. Hien và cs (2019) [16]. Nghiên cứu này cũng tìm ra độ nhớt dung dịch agar bổ sung 20% sucrose tăng khi tăng nồng độ agar (0,01-0,2%) hay giảm nhiệt độ dung dịch (50-5°C) (kết quả không được trình bày).

Ảnh hưởng của sucrose đến độ bền gel của agar: Hình 5 trình bày sự biến đổi của độ bền gel khi thay đổi lượng sucrose bổ sung (0-30%) tại nhiệt độ khác nhau. Ở cùng nhiệt độ, độ

bền gel cao hơn khoảng 1,2 lần khi tăng lượng sucrose lên 5 lần, mức tăng độ bền gel tăng khi tăng lượng sucrose bổ sung, chẳng hạn độ bền gel của gel agar bổ sung 30% sucrose cao hơn khoảng 1,8 lần của gel agar bổ sung 1% sucrose. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra ở cùng nồng độ sucrose bổ sung, độ bền gel tăng khi nhiệt độ giảm. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của V. Normand và cs (2003) [29] khi tăng nồng độ sucrose dẫn đến sự chuyển đổi các gel giòn, tạo độ biến dạng lớn làm dễ vỡ nứt. Nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng, sucrose có tác dụng ổn định sự hình thành và đóng chặt của hai dây xoắn polysaccharide làm tăng độ cứng của polysaccharide [22].



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ sucrose đến độ bền gel của agar 1%.

4. Kết luận

Sự có mặt của muối (NaCl , CaCl_2) hay sucrose có ảnh hưởng lớn đến trạng thái và một số tính chất lưu biến của dung dịch agar. Ở nồng độ 0,2%, dung dịch agar hình thành gel ở nhiệt độ trên 30°C khi bổ sung trên 10 mM NaCl , 1 mM CaCl_2 hay 1% sucrose. Trong khoảng nồng độ muối và sucrose sử dụng, độ nhớt của dung dịch agar 0,2% tăng mạnh khi bổ sung trên 50 mM NaCl , 20 mM CaCl_2 hay 10% sucrose. Độ bền gel của agar 1% tăng khi tăng lượng muối đến 100 mM NaCl hay 30 mM CaCl_2 , sau đó nếu tiếp tục tăng lượng muối, gel bị mềm hóa, giảm cường độ gel. Sucrose không hỗ trợ tăng độ nhớt tốt như NaCl , CaCl_2 nhưng hỗ trợ tăng nhiệt độ hình thành gel, tăng độ bền gel của agar 1% tốt hơn NaCl hay CaCl_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K. Alba, V. Kontogiorgos (2018), "Seaweed polysaccharides (agar, alginate carrageenan)", *Encycl. Food Chem.*, pp.240-250, DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21587-4.
- [2] S. Banerjee, S. Bhattacharya (2012), "Food gels: Gelling process and new applications", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **52**(4), pp.334-346, DOI: 10.1080/10408398.2010.500234.
- [3] M. Lahaye, C. Rochas (1991), "Chemical structure and physico-chemical properties of agar", *Hydrobiologia*, **221**, pp.137-148, DOI: 10.1007/978-94-011-3610-5.

- [4] S. Yarnpakdee, S. Benjakul, P. Kingwascharapong (2015), "Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand", *Food Hydrocoll.*, **51**, pp.217-226, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2015.05.004.
- [5] P.S.D. Alwis, I. Wijesekara (2022), "Gel properties of agar from two *Gracilaria* species in Sri Lanka and development of food jellies", *Ruhuna J. Sci.*, **13**(1), DOI: 10.4038/rjs.v13i1.111.
- [6] Z. Belattmania, F. Bentiss, C. Jama, et al. (2021), "Spectroscopic characterisation and gel properties of agar from two *Gelidium* species from the Atlantic coast of Morocco", *Biointerface Res. Appl. Chem.*, **11**(5), pp.12642-12652, DOI: 10.33263/BRIAC115.1264212652.
- [7] A. Chirapart, Y. Katou, H. Ukeda, et al. (1995), "Physical and chemical properties of agar from a new member of *Gracilaria*, *G. lemaneiformis* (*Gracilariales*, *Rhodophyta*) in Japan", *Fish. Sci.*, **61**(3), pp.450-454, DOI: 10.2331/fishsci.61.450.
- [8] W.K. Lee, Y.Y. Lim, A.T.C. Leow, et al. (2017), "Factors affecting yield and gelling properties of agar", *J. Appl. Phycol.*, **29**(3), pp.1527-1540, DOI: 10.1007/s10811-016-1009-y.
- [9] K. Nishinari, Y. Fang (2017), "Relation between structure and rheological/thermal properties of agar: A mini-review on the effect of alkali treatment and the role of agarpectin", *Food Struct.*, **13**, pp.24-34, DOI: 10.1016/j.foostr.2016.10.003.
- [10] B. Mao, A. Bentaleb, F. Louerat, et al. (2017), "Heat-induced aging of agar solutions: Impact on the structural and mechanical properties of agar gels", *Food Hydrocoll.*, **64**, pp.59-69, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2016.10.020.
- [11] Q. Xiao, X. Wang, J. Zhang, et al. (2021), "Pretreatment techniques and green extraction technologies for agar from *Gracilaria lemaneiformis*", *Mar. Drugs*, **19**(11), DOI: 10.3390/md19110617.
- [12] M. Lahaye, W. Yaphe (1988), "Effects of seasons on the chemical structure and gel strength of *Gracilaria pseudoverrucosa* agar (*Gracilariaceae*, *Rhodophyta*)", *Carbohydrate Polymers*, **8**(4), pp.285-301, DOI: 10.1016/0144-8617(88)90067-7.
- [13] Z. Wang, K. Yang, T. Brenner, et al. (2014), "The influence of agar gel texture on sucrose release", *Food Hydrocoll.*, **36**, pp.196-203, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.09.016.
- [14] L.M. Barrangou, M. Drake, C.R. Daubert, et al. (2006), "Textural properties of agarose gels. II. Relationships between rheological properties and sensory texture", *Food Hydrocoll.*, **20**(2-3), pp.196-203, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2005.03.013.
- [15] J.M.H. Rahman, M.N.I. Shiblee, K. Ahmed, et al. (2020), "Rheological and mechanical properties of edible gel materials for 3D food printing technology", *Heliyon*, **6**(12), DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e05859.
- [16] D.V. Hien, T.T.T. Nguyen, T.H. Tran, et al. (2019), "Effect of CMC, temperature and agar concentration on viscosity of agar solution, hardness of agar gel", *J. Fish. Sci. Technol.*, **1**, pp.22-29 (in Vietnamese).
- [17] K.D.E. Fernandez, D. Lopez, C. Mijangos, et al. (2007), "Rheological and thermal properties of agarose aqueous solutions and hydrogels", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **46**(3), pp.322-328, DOI: 10.1002/polb.21370.
- [18] K. Prasad, A.K. Siddhanta, A.K. Rakshit, et al. (2005), "On the properties of agar gel containing ionic and non-ionic surfactants", *Int. J. Biol. Macromol.*, **35**(3-4), pp.135-144, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2005.01.004.
- [19] L. Piculell, S. Nilsson (1989), "Anion-specific salt effects in aqueous agarose systems. 1. Effects on the coil-helix transition and gelation of agarose", *J. Phys. Chem.*, **93**(14), pp.5596-5601, DOI: 10.1021/j100351a053.
- [20] S. Arnott, A. Fulmer, W.E. Scott, et al. (1974), "The agarose double helix and its function in agarose gel structure", *J. Mol. Biol.*, **90**(2), pp.269-284, DOI: 10.1016/0022-2836(74)90372-6.
- [21] J.N.C. Whyte, J.R. Englar, S.P.C. Hosford (1984), "Factors affecting texture profile evaluation of agar gels", *Bot. Mar.*, **27**(2), pp.63-70, DOI: 10.1515/botm.1984.27.2.63.
- [22] J. Tang, R. Mao, M.A. Tung, et al. (2001), "Gelling temperature, gel clarity and texture of gellan gels containing fructose or sucrose", *Carbohydr. Polym.*, **44**(3), pp.197-209, DOI: 10.1016/S0144-8617(00)00220-4.
- [23] I.F. Farrés, I.T. Norton (2015), "The influence of co-solutes on tribology of agar fluid gels", *Food Hydrocoll.*, **45**, pp.186-195, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.11.014.
- [24] S. Maurer, A. Junghans, T.A. Vilgis (2012), "Impact of xanthan gum, sucrose and fructose on the viscoelastic properties of agarose hydrogels", *Food Hydrocoll.*, **29**(2), pp.298-307, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2012.03.002.
- [25] S. Shimizu, N. Matubayasi (2014), "Gelation: The role of sugars and polyols on gelatin and agarose", *J. Phys. Chem. B*, **118**(46), pp.13210-13216, DOI: 10.1021/jp509099h.
- [26] K. Nishinari, Y. Fang (2016), "Sucrose release from polysaccharide gels", *Food Funct.*, **7**(5), pp.2130-2146, DOI: 10.1039/c5fo01400j.
- [27] K. Yang, Z. Wang, T. Brenner, et al. (2015a), "Sucrose release from agar gels: Effects of dissolution order and the network inhomogeneity", *Food Hydrocoll.*, **43**, pp.100-106, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.05.005.
- [28] K. Yang, Z. Wang, T. Brenner, et al. (2015b), "Sucrose release from agar gels: Correlation with sucrose content and rheology", *Food Hydrocoll.*, **43**, pp.132-136, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2014.05.007.
- [29] V. Normand, P. Aymard, D.L. Lootens, et al. (2003), "Effect of sucrose on agarose gels mechanical behaviour", *Carbohydr. Polym.*, **54**(1), pp.83-95, DOI: 10.1016/S0144-8617(03)00153-X.
- [30] Association of Official Analytical Chemist (2012), "Method 920.6", *Official Methods of Analysis* (19th Edition), Mayland (USA).

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: khoahocvacongnghevietnam@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.
- Khí 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.

Phần 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 cuối phần ảnh 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 66 - Number 3 - March 2024

Sự tiến hóa của lớp vỏ hạt nhân trong các đồng vị giàu neutron $N=32$ và $N=34$.

Đỗ Công Cương, Bùi Duy Linh, Nguyễn Đức Tôn

Khảo sát quá trình thủy nhiệt TiO_2 sử dụng dung môi sâu eutectic để ứng dụng trong pin mặt trời chất màu nhạy quang.

Nguyễn Đoàn Thanh Thủy, Nguyễn Đức, Lý Huỳnh Trung Lễ, Nguyễn Tuyết Phương

Dự báo biến đổi địa cơ học trong khối đá có đứt gãy xung quanh công trình ngầm chịu động đất.

Nguyễn Quang Phích, Nguyễn Ngọc Huệ, Nguyễn Quang Minh, Nguyễn Văn Mạnh, Trần Tuấn Minh

Định lượng catalpol trong củ giống Địa hoàng 19 thu hái ở Phú Thọ bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao.

Phạm Thanh Loan

Đặc điểm hình thái, giải phẫu và định lượng axit corosolic trong lá Bằng lăng ổi (*Lagerstroemia calyculata* Kurz) tại vùng Đông Nam Bộ, Việt Nam.

Tô Minh Tú, Đỗ Thị Xuyên, Hoàng Thị Tuyết, Phan Văn Trường, Đặng Minh Tú, Phạm Thanh Huyền

Nghiên cứu phát triển chỉ thị phân tử SSR đặc hiệu họ gen NBS-LRR cho chanh leo *Passiflora edulis* Sims.

Trần Đức Trung, Nguyễn Thị Thu Hằng, Đào Thu Hương, Tạ Hồng Linh, Nguyễn Thị Lan Hoa, Phạm Thanh Huyền, Trần Thị Huệ Hương, Nguyễn Hoàng

Nghiên cứu phát triển hệ thống tính toán dự báo và thu thập dữ liệu nghiên cứu sâu keo mùa thu trên cây ngô.

Hoàng Thị Diệp, Nguyễn Thị Ánh Dương, Nguyễn Kiến Thái Dương, Nguyễn Duy Vũ, Lưu Thị Quỳnh Trang, Trần Thị Thu Phương, Phạm Minh Triền

Ứng dụng vật liệu chiết pha rắn tổng hợp từ chất lỏng ion trong phân tích một số thuốc trừ sâu họ carbamate.

Lê Văn Duy, Nguyễn Thái Thế, Trần Hoàng Phương, Nguyễn Ánh Mai

Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ biến dạng đến các tính chất chịu kéo của hợp kim $Cu_{50}Ni_{50}$ đa tinh thể sử dụng phương pháp mô phỏng động lực phân tử.

Trần Anh Sơn, Đoàn Đình Quân, Phạm Anh Vũ, Vũ Hồng Sơn, Hoàng Văn Hán, Phạm Thế Tân, Chu Văn Tuấn

Ảnh hưởng biến dạng đến đường cong điện trở của vật liệu $PbTiO_3$ cấu trúc xoắn.

Trần Thế Quang, Nguyễn Hoàng Linh, Nguyễn Minh Sơn, Nguyễn Văn Hoi, Đỗ Văn Trường

Đánh giá giá trị chẩn đoán của khay thử phát hiện nhanh kháng nguyên virus rubella.

Ngô Thu Hương, Ngô Tiến Thọ, Nguyễn Đăng Hiền, Trương Quốc Phong, Trần Văn Sơn

Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của quá trình bốc hơi nước ngầm đến lượng bổ cập tự nhiên của tầng chứa nước Holocene trong các gò cát tỉnh Bến Tre, Việt Nam.

Nguyễn Huy Vượng, Trần Văn Quang, Nguyễn Thị Nhỏ, Phạm Tuấn, Vũ Bá Thao

Ảnh hưởng của NaCl, $CaCl_2$ và sucrose đến tính chất lưu biến của agar từ rong câu chỉ vàng (*Gracilaria*) tại Việt Nam.

Nguyễn Trọng Bách, Đinh Văn Hiên

1 Evolution of nuclear shell structure in neutron-rich nuclei $N=32$ and $N=34$.

Cong Cuong Do, Duy Linh Bui, Duc Ton Nguyen

6 Synthesis of TiO_2 by hydrothermal method using deep eutectic solvent for application in dye-sensitised solar cell.

Doan Thanh Thuy Nguyen, De Nguyen, Huynh Trung Le Ly, Tuyet Phuong Nguyen

13 Prediction of geomechanical changes in faulted rock mass around underground structures subjected to earthquakes.

Quang Phich Nguyen, Ngoc Hue Nguyen, Quang Minh Nguyen, Van Manh Nguyen, Tuan Minh Tran

20 Quantification of catalpol in root of *Rehmannia glutinosa* varieties 19 collected in Phu Tho province by high-performance liquid chromatography.

Thanh Loan Pham

25 Morphology, anatomy, and quantitative determination of corosolic acid in *Lagerstroemia calyculata* Kurz in the Southeast region, Vietnam.

Minh Tu To, Thi Xuyen Do, Thi Tuyet Hoang, Van Truong Phan, Minh Tu Dang, Thanh Huyen Pham

31 Development of NBS-LRR gene-specific microsatellite markers for passion fruit *Passiflora edulis* Sims.

Duc Trung Tran, Thi Thu Hang Nguyen, Thu Huong Dao, Hong Linh Ta, Thi Lan Hoa Nguyen, Thanh Huyen Pham, Thi Hue Huong Tran, Hoang Nguyen

38 Research and development of a predictive system for fall armyworm early warning on maize crop.

Thi Diep Hoang, Thi Anh Duong Nguyen, Kien Thai Duong Nguyen, Duy Vu Nguyen, Thi Quynh Trang Luu, Thi Thu Phuong Tran, Minh Trien Pham

45 Application of solid-phase extraction materials from ion liquids for the analysis of carbamate pesticide.

Van Duy Le, Thai The Nguyen, Hoang Phuong Tran, Anh Mai Nguyen

55 Studying the effect of strain rate on tensile properties of nanocrystalline $Cu_{50}Ni_{50}$ alloy using molecular dynamics simulation method.

Anh Son Tran, Dinh Quan Doan, Anh Vu Pham, Hong Son Vu, Van Han Hoang, The Tan Pham, Van Tuan Chu

60 Effect of strain on the hysteresis loop of $PbTiO_3$ nanoporous.

The Quang Tran, Hoang Linh Nguyen, Minh Son Nguyen, Van Hoi Nguyen, Van Truong Do

65 Evaluation of the diagnostic value of a rapid diagnostic test kit for detection of rubella virus.

Thu Huong Ngo, Tien Tho Ngo, Dang Hien Nguyen, Quoc Phong Truong, Van Son Tran

70 Study on assessing the impact of evaporation on the natural recharge in the Holocene aquifer of sand dunes in Ben Tre province, Vietnam.

Huy Vuong Nguyen, Van Quang Tran, Thi Nho Nguyen, Tuan Pham, Ba Thao Vu

76 Effect of NaCl, $CaCl_2$, and sucrose on the rheological properties of agar from *Gracilaria* in Vietnam.

Trong Bach Nguyen, Van Hien Dinh