

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

TẬP 67, SỐ 7, THÁNG 7 NĂM 2025
VOLUME 67, NUMBER 7, JULY 2025

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

Lê Thị Tuyết Hạnh - 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 - HUTECH University

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

Le Thi Tuet Hanh - Ministry of Science and Technology, Vietnam

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

TÒA SOẠN

115 Trần Duy Hưng, Phường Yên Hòa, Hà Nội, Việt Nam

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

Email: khcnvn@mst.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

115 Tran Duy Hung Street, Yen Hoa Ward, Hanoi, Vietnam

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

Email: khcnvn@mst.gov.vn

E-journal: b.vjst.vn

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

No. 50/GP-BTTTT 1st February 2023

Tổng hợp và ứng dụng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong cảm biến điện hóa nhằm xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion

Cao Thị Thanh¹, Nguyễn Thị Huyền¹, Phạm Văn Trinh¹, Nguyễn Văn Tú¹, Phạm Thanh Bình¹, Lê Thị Quỳnh Xuân¹, Nguyễn Ngọc Anh¹, Lương Trúc Quỳnh Ngân¹, Vũ Xuân Hòa², Hiroya Abe³, Nguyễn Văn Chúc^{1,4*}

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

²Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, phường Phan Đình Phùng, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

³Viện nghiên cứu Kết nối và môi hàn, Đại học Osaka, Nhật Bản, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 27/3/2024; ngày chuyển phản biện 29/3/2024; ngày nhận phản biện 12/4/2024; ngày chấp nhận đăng 16/4/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các màng vật liệu tổ hợp graphene/ống nano carbon/hạt nano vàng (Gr/CNTs/AuNPs) dạng xốp và không xốp được tổng hợp trên đế đồng bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) nhiệt. Hình thái học bề mặt, cấu trúc và đặc tính điện hóa của các màng Gr/CNTs/AuNPs được khảo sát thông qua các phép đo như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán xạ Raman, phổ điện hóa. Kết quả nghiên cứu ảnh FESEM và TEM cho thấy, màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs có dạng xốp khi nguồn carbon cung cấp cho quá trình CVD nhiệt là hỗn hợp của khí metan (CH_4) và chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) trong dung dịch chứa hạt AuNPs. Kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp cao hơn khoảng 1,8 lần so với điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xốp. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng cho thấy trở kháng của mẫu màng xốp nhỏ hơn so với mẫu màng không xốp. Cảm biến trên cơ sở sử dụng màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp đã được lựa chọn để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion và giới hạn phát hiện (LOD) của cảm biến được xác định bằng $1,78 \times 10^{-2}$ ppb trong dải đo nồng độ 10^{-2} - 10 ppb.

Từ khóa: cảm biến điện hóa, fenitrothion, Gr/CNTs/AuNPs.

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.4, 2.5

Fabrication and application of Gr/CNTs/AuNPs hybrid material in electrochemical sensor for determining the concentration of fenitrothion pesticide residues

Thi Thanh Cao¹, Thi Huyen Nguyen¹, Van Trinh Pham¹, Van Tu Nguyen¹, Thanh Binh Pham¹, Thi Quynh Xuan Le¹, Ngoc Anh Nguyen¹, Truc Quynh Ngan Luong¹, Xuan Hoa Vu², Hiroya Abe³, Van Chuc Nguyen^{1,4*}

¹Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

²Institute of Science and Technology, TNU-University of Sciences, Phan Dinh Phung Ward, Thai Nguyen Province, Vietnam

³Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

⁴Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 27 March 2024; revised 12 April 2024; accepted 16 April 2024

Abstract:

In this study, porous and non-porous graphene/carbon nanotube/gold nanoparticles (Gr/CNTs/AuNPs) hybrid material films were fabricated on copper substrates by chemical vapour deposition (CVD) method. The morphology, structure and electrochemical properties of the Gr/CNTs/AuNPs films were investigated via field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and electrochemical measurements. FESEM and TEM images show that the Gr/CNTs/AuNPs hybrid film has a porous structure when the carbon source for the CVD process is a mixture of methane (CH_4) gas and the surfactant sodium deoxycholate (SDC) in solution containing AuNPs. The cyclic voltammetry (CV) characteristics show that the peak current of the electrode coated with porous Gr/CNTs/AuNPs film is 1.8 times higher than that of the electrode coated with non-porous Gr/CNTs/AuNPs film. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) also shows that the impedance of the porous sample is smaller than that of the non-porous sample. A sensor based on a porous Gr/CNTs/AuNPs film was used as an electrochemical platform for the determination of the residue concentration of the pesticide fenitrothion (Feni), and the limit of detection (LOD) of the sensor was estimated to be about 1.78×10^{-2} ppb within a concentration range of 10^{-2} - 10 ppb.

Keywords: electrochemical sensor, fenitrothion, Gr/CNTs/AuNPs.

Classification numbers: 1.3, 1.4, 2.5

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

1. Đặt vấn đề

Các chất ô nhiễm hữu cơ đang trở thành mối quan tâm lớn trên toàn cầu do ảnh hưởng của chúng đến môi trường, động vật và sức khỏe con người. Trong số các chất ô nhiễm hữu cơ, các hợp chất photpho hữu cơ thường được sử dụng nhiều để làm thuốc trừ sâu. Thuốc trừ sâu họ lân hữu cơ như fenitrothion được phát hiện nhiều trong đất, nước, thực phẩm... và chất gây ô nhiễm này là một trong những nguyên nhân gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người (gây buồn nôn, nhức đầu, yếu cơ, giảm trí nhớ...) [1, 2]. Chính vì vậy, việc phát triển phương pháp để xác định định lượng nồng độ fenitrothion ở nồng độ thấp với độ chính xác cao là một trong những nhiệm vụ đầy thách thức đối với các nhà khoa học. Một số phương pháp phân tích truyền thống như sắc ký [3-5] và quang phổ [6] đã được sử dụng để xác định nồng độ fenitrothion, tuy nhiên những phương pháp này đòi hỏi dụng cụ, thiết bị đắt tiền, đội ngũ nhân viên cần được đào tạo chuyên sâu cũng như các bước chuẩn bị mẫu phức tạp, tốn thời gian chuẩn bị mẫu và phân tích. Hiện nay, phương pháp điện hóa được coi là một trong những phương pháp đơn giản để xác định nồng độ fenitrothion do thiết bị có chi phí thấp, độ nhạy cao. Ngoài ra, việc chuẩn bị mẫu đo không đòi hỏi quá cầu kỳ và phức tạp. Để tăng khả năng phát hiện của cảm biến điện hóa, điện cực làm việc của cảm biến điện hóa thường được tích hợp với vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện tốt, khả năng vận chuyển điện tích tốt, khả năng điện hóa và tính ổn định cao, đồng thời khả năng chức năng hóa bề mặt dễ dàng và liên kết tốt với các phân tử sinh học. Một trong số các vật liệu nano thường dùng để tích hợp lên trên bề mặt điện cực làm việc của điện cực cảm biến điện hóa đó là các hạt nano kim loại như vàng (AuNPs) [7], bạc (AgNPs) [8], vật liệu ống nano carbon (CNTs) [9], graphene (Gr) [10], tổ hợp các hạt nano oxit kim loại với CNTs [11]... Bên cạnh các vật liệu nano kể trên, một số kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, việc sử dụng vật liệu tổ hợp nano carbon (Gr/CNTs) với các hạt nano kim loại sẽ làm tăng diện tích bề mặt, độ dẫn điện, khả năng truyền điện tích, khả năng tương thích sinh học và độ nhạy của cảm biến điện hóa so với cảm biến chỉ tích hợp vật liệu đơn lẻ là các hạt nano kim loại, CNTs, Gr hoặc tổ hợp giữa CNTs hoặc Gr với nano kim loại [12-14].

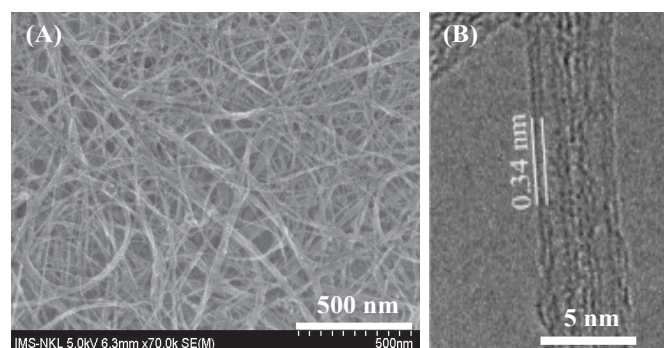
Trong nghiên cứu trước [14], chúng tôi tổng hợp thành công màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) nhiệt và bước đầu đánh giá hoạt tính điện hóa của chúng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp màng vật

liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp và không xốp bằng phương pháp CVD nhiệt, so sánh hình thái học bề mặt, cấu trúc, hoạt tính điện hóa và ứng dụng vật liệu tổ hợp này trong cảm biến điện hóa để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Đế đồng (Cu) sử dụng để tổng hợp màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs là đế Cu đa tinh thể, độ sạch 99,8% với chiều dày 25 μm được mua từ Công ty Alfa-Aesar (Mỹ). Các bước xử lý đế Cu để tổng hợp màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs giống với các bước xử lý đế Cu được sử dụng để tổng hợp màng Gr pha tạp đồng clorua [15]. Vật liệu CNTs hai tường được tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt và được chức năng hóa bởi nhóm chức COOH [16]. Hình 1A và 1B tương ứng là ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) của các sợi CNTs hai tường.



Hình 1. (A) Ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và (B) Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) đặc trưng của sợi CNTs hai tường.

Ảnh FESEM (hình 1A) cho thấy, các sợi CNTs sạch, có chiều dài vài μm . Ảnh chụp HRTEM (hình 1B) là ảnh đặc trưng của hai sợi CNTs hai tường, mỗi sợi có đường kính khoảng 2 nm và khoảng cách giữa các tường của từng sợi là 0,34 nm.

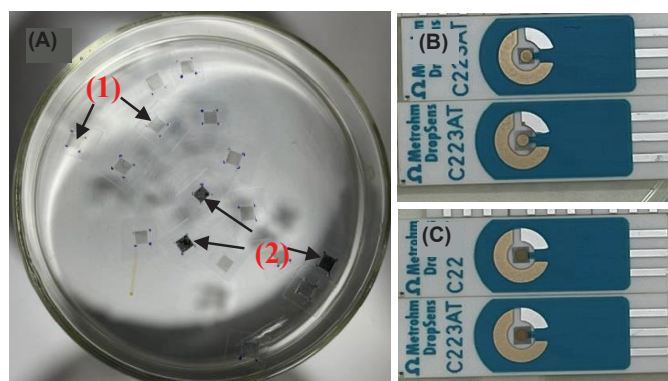
Các hạt nano vàng (AuNPs) kích thước trung bình 10-15 nm được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong hai trường hợp: có và không có chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) [14].

Dung dịch đệm muối photphat-phát (phosphate buffered saline - PBS, pH=7,4), chất tạo liên kết glutaraldehyde (GA), các muối potassium hexacyanoferrate (III) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ độ sạch trên 95%, potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ độ sạch trên 98%, potassium chloride (KCl) độ sạch trên 95%, ammonium persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$ độ sạch trên 98%, enzyme acetylcholinesterase (AChE) và cơ chất acetylthiocholine iodide (ATCI) độ sạch trên 98% được mua từ Mỹ, fenitrothion độ sạch trên 95% được mua từ Anh. Điện cực in ba chân gold electrode (AuE) có điện cực làm việc bằng vàng đường kính 1,6 mm (model DRP-C223AT) được mua từ DropSens (Tây Ban Nha).

2.2. Tổng hợp màng Gr/CNTs/AuNPs trên đế Cu và trên đế vi điện cực

Để tổng hợp màng Gr/CNTs/AuNPs trên đế Cu, 50 ml dung dịch có chứa các hạt AuNPs (0,4 mM) có và không có chất hoạt động bề mặt SDC đã được trộn và khuấy đều cùng với 30 ml dung dịch có chứa vật liệu CNTs-COOH (0,5 g/l). Tiếp theo, 50 ml dung dịch hỗn hợp đồng nhất chứa CNTs/AuNPs có và không có chất hoạt động bề mặt SDC được phủ lên trên bề mặt đế Cu (2x2 cm). Mẫu sau đó được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ và được bảo quản ở trong bình hút ẩm để sử dụng cho mục đích thí nghiệm. Để tiến hành CVD nhiệt, các đế Cu phủ bởi vật liệu tổ hợp CNTs/AuNPs được đưa vào trong lòng ống phản ứng thạch anh và thực hiện quá trình CVD nhiệt ở nhiệt độ 1.000°C trong hỗn hợp các khí (Ar , H_2 và CH_4) với tỷ lệ tốc độ thổi khí tương ứng $Ar/H_2/CH_4$ là: 50 sccm/20 sccm/0,3 sccm ($cm^3/phút$) trong thời gian 30 phút. Sau thời gian 30 phút CVD nhiệt, các đế Cu chứa màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs được đưa ra ngoài và cắt thành các tấm nhỏ với kích thước khoảng 1,6x1,6 mm phù hợp với kích thước của điện cực làm việc như được thể hiện trong hình 2.



Hình 2. (A) Ảnh chụp bề mặt mẫu các màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs nổi trên bề mặt nước sau khi được ăn mòn và tách ra khỏi đế đồng: (1) mẫu màng không xốp và (2) mẫu màng xốp. Ảnh chụp bề mặt mẫu màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs sau khi được phủ lên trên bề mặt các đế vi điện cực cảm biến (bên phải): (B) Mẫu màng không xốp; (C) Mẫu màng xốp.

Để tách và chuyển các màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs từ đế Cu sang đế vi điện cực cảm biến, các đế Cu đã được ăn mòn bằng dung dịch muối ammonium persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$ nồng độ 0,3 M. Trong suốt quá trình ăn mòn đế Cu và chuyển màng, các mẫu màng Gr/CNTs/AuNPs được giữ cố định bằng khung Teflon hoặc polymer (hình 2A). Hình 2B và 2C tương ứng là ảnh chụp các màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trên bề mặt điện cực làm việc của vi điện cực cảm biến ứng với màng dạng không xốp (khi không sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC trong quá trình CVD) và xốp (khi sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC trong quá trình CVD).

2.3. Cố định enzyme

Ủ điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong hơi GA bão hòa tại nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút. Tiếp theo, nhỏ 2 μl dung dịch enzyme AChE nồng độ 5 U/ μl lên trên điện cực làm việc. Sau đó, ủ điện cực trong hơi GA bão hòa tại nhiệt độ 4°C trong thời gian 90 phút để hình thành các liên kết chéo giữa enzyme-enzyme, enzyme và vật liệu của điện cực. Loại bỏ GA và enzyme dư bằng dung dịch PBS. Các điện cực cảm biến sau đó được bảo quản tại nhiệt độ -20°C cho tới khi được sử dụng.

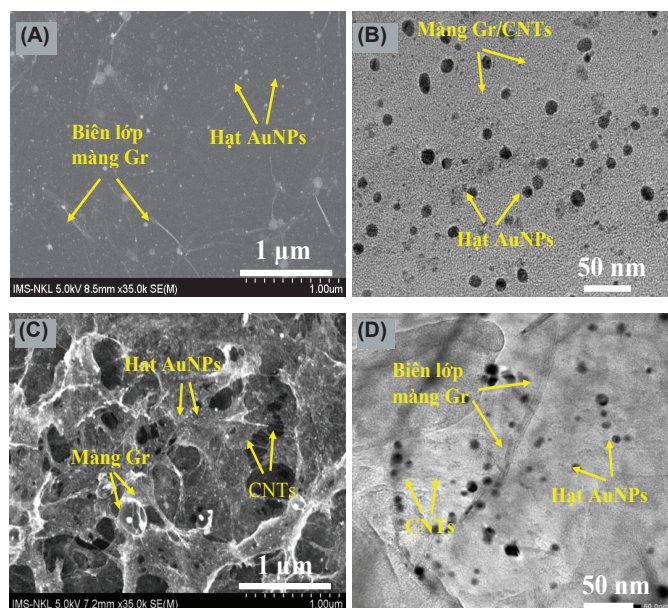
2.4. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái học bề mặt và đặc trưng cấu trúc của màng Gr/CNTs/AuNPs được đánh giá thông qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, S-4800, Hitachi), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100, Joel), tán xạ micro Raman (XploRA, Horiba) với nguồn laser kích thích bước sóng 532 nm. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ thiết bị điện hóa cầm tay Dropsens μ stat-i400 (Metrohm Co., Ltd., Thụy Sĩ). Các đặc trưng điện hóa của các màng Gr/CNTs/AuNPs được khảo sát thông qua phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM, KCl 1 M ở dải đo từ -0,3÷0,6 V với tốc độ quét 0,1 vòng/giây, bước quét 0,005 mV, tần số quét 10 Hz và phổ tổng trở điện hóa (EIS) trong dung dịch $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 10 mM, KCl 0,1 M ở dải đo từ 10 kHz÷0,1 Hz. Đặc trưng điện hóa của cảm biến sinh học được khảo sát thông qua phương pháp sóng xung vuông (SWV) trong dung dịch cơ chất ATCI 1 mM, ở dải đo từ 0,1÷0,7 V, bước quét 0,01 mV, thế quét 0,05 V, tần số quét 10 Hz.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái học bề mặt của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Hình thái học bề mặt của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs không xốp và xốp được đánh giá thông qua ảnh chụp FESEM và TEM như được trình bày ở hình 3.



Hình 3. Các ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tương ứng của các mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong trường hợp: (A), (B) mẫu không xấp và (C), (D) mẫu xấp.

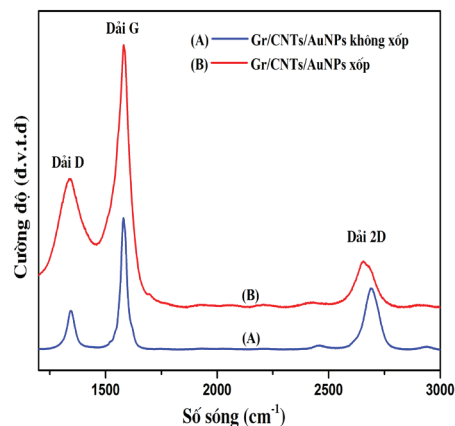
Kết quả phân tích ảnh FESEM (hình 3A) và TEM (hình 3B) cho thấy, trong trường hợp không có chất hoạt động bề mặt SDC, bề mặt của mẫu Gr/CNTs/AuNPs tổng hợp được là tương đối phẳng và mỏng. Các hạt AuNPs được phủ tương đối đồng đều lên trên bề mặt của mẫu chứa Gr/CNTs. Bên cạnh sự xuất hiện của các hạt AuNPs còn có sự xuất hiện của các đường biên lớp màng Gr (hình 3A). Màng Gr hình thành trong trường hợp này là do sự phân hủy khí CH_4 trong quá trình CVD nhiệt thành các nguyên tử hydrogen và các nguyên tử carbon. Các nguyên tử carbon này lắng đọng trên bề mặt để đồng và kết thành cấu trúc graphene [17]. Do màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs mỏng và các sợi CNTs hai tường có đường kính rất nhỏ (~ 2 nm), vì vậy rất khó để có thể quan sát được các sợi CNTs trong cả ảnh FESEM (hình 3A) và TEM (hình 3B).

Quan sát ảnh FESEM (hình 3C) và TEM (hình 3D) cho thấy, trong trường hợp có chất hoạt động bề mặt SDC, bề mặt của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs tổng hợp được là xấp. Sự xuất hiện các lỗ xấp trong màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs có thể được giải thích như sau: chất hoạt động bề mặt SDC giống như chất tạo các bọt hình cầu, xung quanh là các hạt AuNPs và các sợi CNTs [18]. Các bọt hình cầu chất SDC này bị phân hủy trong quá trình CVD nhiệt thành các nguyên tử carbon và kết thành cấu trúc graphene. Sự có mặt của khí CH_4 có thể nhằm giúp tạo màng tổ hợp

Gr/CNTs/AuNPs có cấu trúc liên tục trên bề mặt để đồng sau quá trình CVD nhiệt. Với cấu trúc màng xấp, các biên màng Gr, các sợi CNTs đan xen lẫn nhau và các hạt AuNPs có thể được quan sát rất rõ (hình 3D).

3.2. Phổ Raman của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Chất lượng của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs được xác định thông qua việc phân tích phổ Raman như được trình bày trong hình 4.

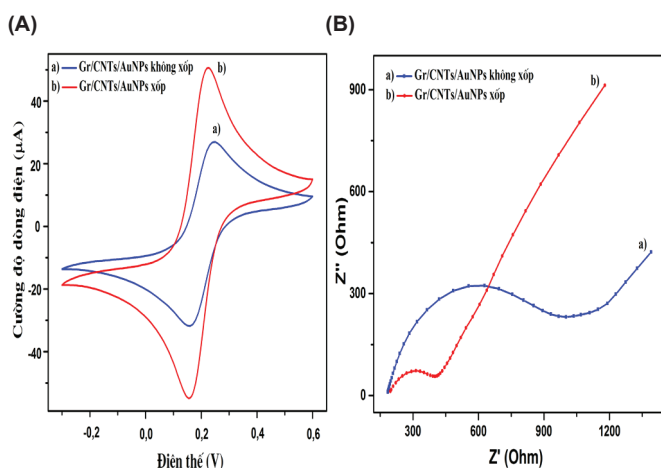


Hình 4. Phổ Raman của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs: (A) mẫu không xấp và (B) mẫu xấp.

Kết quả nghiên cứu phổ Raman (hình 4) cho thấy, cả hai loại mẫu Gr/CNTs/AuNPs được tổng hợp trong trường hợp không sử dụng và có sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC đều xuất hiện các dải phổ đặc trưng: Dải D, ứng với số sóng ~ 1340 cm^{-1} , thể hiện sự sai hỏng về cấu trúc và tạp carbon vô định hình trong cấu trúc của graphite. Dải G, ứng với số sóng ~ 1582 cm^{-1} , thể hiện độ trật tự và độ tinh khiết của graphite. Dải 2D, ứng với số sóng ~ 2680 cm^{-1} , thể hiện cấu trúc graphite. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G và I_{2D}/I_G lần lượt là: 0,22 và 0,47 với mẫu tổng hợp không sử dụng SDC và 0,56 và 0,29 với mẫu tổng hợp sử dụng SDC. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G tăng và tỷ lệ I_{2D}/I_G giảm của mẫu tổng hợp khi có sử dụng SDC có thể là do nguồn carbon hóa từ SDC cho chất lượng graphene không tốt bằng khi sử dụng nguồn carbon là khí CH_4 , vì vậy có thể làm tăng sai hỏng về cấu trúc và tạp carbon vô định hình trong cấu trúc graphite.

3.3. Điện hóa của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Hình 5 là kết quả đo: (A) phổ quét thế vòng CV và (B) phổ tổng trở điện hóa EIS của điện cực được phủ bởi màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong trường hợp: (a) mẫu không xấp và (b) mẫu xấp.



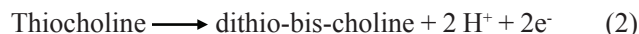
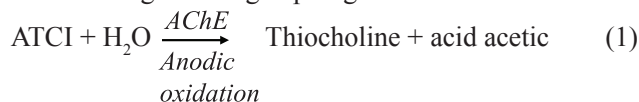
Hình 5. Phổ quét thế vòng tuần hoàn (CV) (A) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) của điện cực được phủ bởi màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs (B). (a) mẫu không xốp và (b) mẫu xốp được quét trong dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM, KCl 1M, tốc độ quét 0,1 V/s, tần số quét 10 Hz.

Kết quả đo phổ CV (hình 5A) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực phủ bởi màng Gr/CNTs/AuNPs không xốp và xốp được xác định lần lượt là 33,13 và 59,55 μA . Từ phương trình Randles-Sevcik [19], diện tích hoạt động điện hóa của bề mặt điện cực phủ bởi màng Gr/CNTs/AuNPs không xốp và xốp cũng được xác định lần lượt là $\sim 0,028$ và $\sim 0,051$ $\mu A/cm^2$. Kết quả đo phổ tổng trở điện hóa EIS (hình 5B) cho thấy, trở kháng của mẫu màng xốp nhỏ hơn so với mẫu màng không xốp. Kết quả này cho thấy, độ dẫn và khả năng truyền điện tích của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp tốt hơn so với mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xốp. Các đặc tính điện hóa của màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp tốt hơn có thể là do diện tích hoạt động điện hóa của bề mặt mẫu màng xốp tăng ($\sim 1,8$ lần) so với mẫu màng không xốp, vì vậy làm tăng số lượng các hạt AuNPs trên bề mặt và làm tăng diện tích tiếp xúc và tốc độ truyền điện tử giữa chất điện ly và điện cực. Trên cơ sở các kết quả điện hóa thu được, mẫu màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp đã được lựa chọn thử nghiệm trong cảm biến điện hóa để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion.

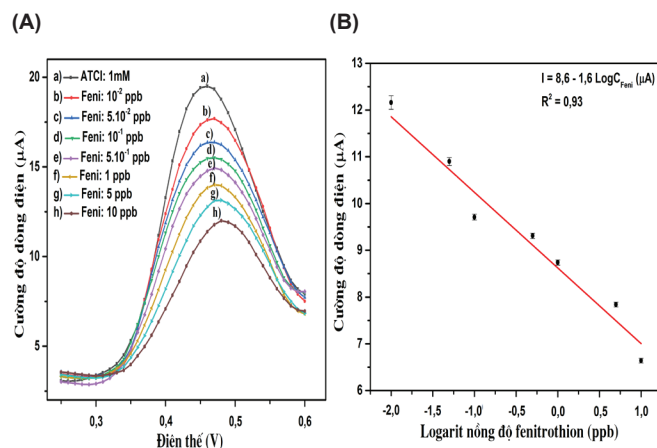
3.4. Xác định nồng độ thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion (Feni)

Fenitrothion là thuốc bảo vệ thực vật có gốc phosphat $-P=O$, gốc này có khả năng liên kết với tâm hoạt động của enzyme AChE [20, 21]. Nguyên lý hoạt động của cảm biến là dựa trên phản ứng thủy phân của enzyme ATCI với xúc tác là enzyme AChE như phương trình phản ứng (1) và (2) [20]. Sự phát hiện fenitrothion dựa trên sự ức chế cạnh tranh của nó đối với cơ chất ATCI với sự có mặt của xúc tác enzyme AChE. Khi các tâm hoạt động của enzyme AChE tương tác với cơ chất ATCI, tạo ra thiocholine và acid acetic. Thiocholine là một chất điện động tạo ra đỉnh oxy hóa không thể đảo ngược. Sự giảm hoạt tính của AChE dẫn tới làm giảm dòng oxy hóa của thiocholine. Sự có mặt của

fenitrothion sẽ làm giảm hoạt tính của enzyme AChE liên kết với các tâm hoạt động của nó, dẫn đến giảm quá trình oxy hóa dòng thiocholine, tức là làm giảm khả năng hoạt hóa xúc tác và giảm dòng đáp ứng của cảm biến.



Hình 6A và 6B lần lượt là kết quả đo phổ SWV và mối liên hệ giữa dòng đỉnh đáp ứng với logarit nồng độ fenitrothion của cảm biến với các nồng độ fenitrothion thay đổi từ 10^{-2} đến 10 ppb.



Hình 6. Phổ Von-Ampe sóng vuông (SWV) (A) và mối liên hệ giữa dòng đỉnh đáp ứng với logarit nồng độ fenitrothion (B).

Kết quả đo phổ SWV (hình 6A) cho thấy, khi tăng nồng độ fenitrothion, dòng đỉnh đáp ứng của cảm biến ứng với cơ chất ATCI giảm xuống cho thấy mức độ ức chế của Feni lên enzyme AChE tăng lên. Theo các nghiên cứu trước đây [20, 21], các cảm biến điện hóa sử dụng enzyme AChE thường có tính chọn lọc cao với các chất có gốc phosphat ($-P=O$) như fenitrothion, malathion, chlorpyrifos và parathion methyl. Trong khi đó, với một số chất bảo vệ thực vật không có gốc phosphat như atrazine, endosulfan, simazine và sevin, các cảm biến điện hóa này có tính chọn lọc không cao. Như được quan sát trên hình 6B, dòng đỉnh giảm khi nồng độ fenitrothion tăng, theo phương trình: $I (\mu A) = 8,6 - 1,6 \log C_{Feni}$ ($R^2 = 0,93$). Giới hạn phát hiện (LOD) của cảm biến là $1,78 \times 10^{-2}$ ppb. LOD của cảm biến xác định fenitrothion chế tạo nhỏ hơn nhiều so với giới hạn cho phép của Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên hợp quốc (FAO) đối với fenitrothion có trong dầu oliu (1-2 ppm) [7], của Trung Quốc (0,5 ppm), Mỹ (3,0 ppm) và Ủy ban châu Âu (0,01 ppm) đối với fenitrothion có trong quả và rau [2]. Độ ổn định của cảm biến duy trì khoảng 93% sau thời gian sử dụng 15 ngày. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, cảm biến chế tạo được có giới hạn phát hiện LOD thấp, độ ổn định tốt và hứa hẹn có thể ứng dụng để xác định Feni trong các mẫu thực tế.

4. Kết luận

Bằng phương pháp CVD nhiệt với nguồn carbon là hỗn hợp của khí metan (CH_4) và chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) có trong dung dịch chứa hạt AuNPs, đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp. Kết quả đo đặc trưng điện hóa cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng và diện tích bề mặt của điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp cao hơn khoảng 1,8 lần so với điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xốp. Cảm biến sử dụng màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion có giới hạn phát hiện $1,78 \times 10^{-2}$ ppb trong dải đo từ 10^{-2} đến 10 ppb. Giới hạn của cảm biến chế tạo nhỏ hơn nhiều so với giới hạn cho phép đối với fenitrothion có trong quả, rau, dầu thực vật của FAO (1-2 ppm), Ủy ban châu Âu (0,01 ppm), Mỹ (3,0 ppm) và Trung Quốc (0,5 ppm).

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.99-2021.18. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] G. Bolat, Y.T. Yaman, S. Abaci, et al. (2023), "Poly-arginine/graphene oxide functionalized disposable sensor for monitoring fenitrothion pesticide residues in water and cucumber samples", *Mater. Today Chem.*, **30**, DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101517.
- [2] S. Đurđić, F. Vlahović, M. Ognjanović, et al. (2024), "Nano-size cobalt-doped cerium oxide particles embedded into graphitic carbon nitride for enhanced electrochemical sensing of insecticide fenitrothion in environmental samples: An experimental study with the theoretical elucidation of redox events", *Sci. Total Environ.*, **909**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168483.
- [3] K. Seebunrueng, Y. Santaladchaiyakit, S. Srijaranai (2014), "Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples", *Chemosphere*, **103**, pp.51-58, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.11.024.
- [4] F. Malhat, J. Boulangé, E. Abdelraheem, et al. (2017), "Validation of QuEChERS based method for determination of fenitrothion residues in tomatoes by gas chromatography-flame photometric detector: decline pattern and risk assessment", *Food Chem.*, **229**, pp.814-819, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.03.017.
- [5] A. Salvador, R. Carrière, S. Ayciriex, et al. (2020), "Scout-multiple reaction monitoring: A liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for multi-residue pesticide analysis without time scheduling", *J. Chromatogr. A*, **1621**, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461046.
- [6] E. Delnavaz, M. Amjadi, M.A. Farajzadeh (2023), "Metal-organic framework with dual-loading of nickel/nitrogen-doped carbon dots and magnetic nanoparticles for fluorescence detection of fenitrothion in food samples", *J. Food Compo. Anal.*, **115**, DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104873.
- [7] Y. Aghoutane, N.E. Bari, Z. Laghrari, et al. (2021), "Electrochemical detection of fenthion insecticide in olive oils by a sensitive non-enzymatic biomimetic sensor enhanced with metal nanoparticles", *Chem. Proc.*, **5**(1), DOI: 10.3390/CSAC2021-10773.
- [8] A. Kumaravel, M. Murugananthan (2021), "Electrochemical detection of fenitrothion using nanosilver/dodecane modified glassy carbon electrode", *Sens. Actuators B Chem.*, **331**, DOI: 10.1016/j.snb.2021.129467.
- [9] K. Jangid, R.P. Sahu, R. Pandey, et al. (2021), "Multiwalled carbon nanotubes coated with nitrogen-sulfur co-doped activated carbon for detecting fenitrothion", *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**(5), pp.4781-4789, DOI: 10.1021/acsnm.1c00376.
- [10] A. Özcan, D. Topçuoğulları, A.A. Özcan (2019), "Fenitrothion sensing with reduced graphene oxide decorated fumed silica nanocomposite modified glassy carbon electrode", *Sens. Actuators B Chem.*, **284**, pp.179-185, DOI: 10.1016/j.snb.2018.12.122.
- [11] J.C. Kilele, R. Chokkareddy, G.G. Redhi (2021), "Ultra-sensitive electrochemical sensor for fenitrothion pesticide residues in fruit samples using IL@CoFe₂O₄NPs@MWCNTs nanocomposite", *Microchem. J.*, **164**, DOI: 10.1016/j.microc.2021.106012.
- [12] Z. Huang, H. Song, L. Feng, et al. (2023), "A novel ultrasensitive electrochemical sensor based on a hybrid of rGO/MWCNT/AuNP for the determination of lead(II) in tea drinks", *Microchem. J.*, **186**, DOI: 10.1016/j.microc.2022.108346.
- [13] A.M. Musa, J. Kiely, R. Luxton, et al. (2023), "An electrochemical screen-printed sensor based on gold-nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-carbon nanotubes composites for the determination of 17-β Estradiol", *Biosensors*, **13**(4), DOI: 10.3390/bios13040491.
- [14] C.T. Thanh, P.N.D. Duoc, P.V. Trinh, et al. (2023a), "3D porous graphene/double-walled carbon nanotubes/gold nanoparticles hybrid film for modifying electrochemical electrode", *Mater. Lett.*, **330**, DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133308.
- [15] C.T. Thanh, P.N.D. Duoc, N.T. Huyen, et al. (2023b), "Fabrication and electrical, electrochemical characteristics of copper chloride-doped graphene films", *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **65**(3), pp.7-11, DOI: 10.31276/VJST.65(3).07-11.
- [16] V.T. Pham, T.T. Cao, V.C. Le, et al. (2017), "Effect of organic solvents on the properties of DWCNTs/PEDOT:PSS transparent conductive films", *Mater. Res. Express*, **4**, DOI: 10.1088/2053-1591/aa90ac.
- [17] X. Li, W. Cai, J. An, et al. (2009), "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, **324**(5932), pp.1312-1314, DOI: 10.1126/science.1171245.
- [18] H. Xu, Z. Tan, H. Abe, et al. (2011), "Microcapsule assembly of single-walled carbon nanotubes from spray-dried hollow microspheres", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**(3), pp.180-184, DOI: 10.2109/jcersj2.119.180.
- [19] P.N.D. Duoc, N.H. Binh, T.V. Hau, et al. (2020), "A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic (V) detection", *J. Hazard. Mater.*, **400**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123185.
- [20] M. Guler, V. Turkoglu, A. Kivrak (2016), "Electrochemical detection of malathion pesticide using acetylcholinesterase biosensor based on glassy carbon electrode modified with conducting polymer film", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, pp.12343-12351, DOI: 10.1007/s11356-016-6385-y.
- [21] A.P. Singh, S. Balayan, V. Hooda, et al. (2020), "Nano-interface driven electrochemical sensor for pesticides detection based on the acetylcholinesterase enzyme inhibition", *Int. J. Biol. Macromol.*, **164**, pp.3943-3952, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.215.

Tổng quan các phương pháp và công nghệ đo độ mặn trong nước hiện nay

Lê Nguyên Ngân^{1,2}, Nguyễn Văn Hà^{1,2}, Bùi Minh Thắng^{1,2}, Trần Văn Danh^{1,2}, Ngô Hoàng Nhật Vi^{1,2},
Nguyễn Minh Nhật^{1,2}, Đặng Thị Mỹ Dung^{1,2}, Đoàn Đức Chánh Tín^{1,2}, Đặng Mậu Chiến^{1,2*}

¹*Viện Công nghệ Vật liệu Tiên tiến, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, khu phố 33, phường Linh Xuân, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam*

²*Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, khu phố 33, phường Linh Xuân, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam*

Ngày nhận bài 6/10/2023; ngày chuyển phản biện 8/10/2023; ngày nhận phản biện 27/10/2023; ngày chấp nhận đăng 15/11/2023

Tóm tắt:

Xâm nhập mặn là hiện tượng nước biển xâm nhập trực tiếp vào đất liền khi xảy ra triều cường làm cho đất bị nhiễm mặn với nồng độ muối vượt mức cho phép và cạn kiệt nguồn nước ngọt. Trước tình hình xâm nhập mặn ngày càng trầm trọng hiện nay, các địa phương ven biển của nước ta đang ứng phó bằng cách kết hợp giữa hệ thống công ngăn mặn và các giải pháp cảnh báo xâm nhập mặn sớm. Để các giải pháp này đạt hiệu quả cao, phương pháp xác định độ mặn cần được lựa chọn sao cho phù hợp với từng yêu cầu cụ thể. Trong bài báo này, các phương pháp và công nghệ đo độ mặn trong nước tiêu biểu hiện nay bao gồm phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, nhóm các phương pháp quang học và phương pháp đo độ dẫn dung dịch được trình bày một cách hệ thống, rõ ràng từ nguyên lý, kỹ thuật đo cho đến ưu nhược điểm của từng phương pháp. Kết quả cho thấy, phương pháp xác định độ mặn dựa trên độ dẫn điện là thích hợp nhất, vì có nhiều ưu điểm như chi phí thấp, độ chính xác và tin cậy cao, tiêu hao năng lượng thấp... Phần thảo luận cuối bài báo trình bày các quan điểm, góc nhìn của nhóm tác giả về các phương pháp hiện nay cũng như hướng nghiên cứu và ứng dụng trong tương lai.

Từ khóa: chuẩn độ clo, độ dẫn điện, độ mặn, sợi quang học, xâm nhập mặn.

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.4, 2.7

Review of current methods and technologies for measuring water salinity

Nguyen Ngan Le^{1,2}, Van Ha Nguyen^{1,2}, Minh Thang Bui^{1,2}, Van Danh Tran^{1,2}, Hoang Nhat Vi Ngo^{1,2},
Minh Nhat Nguyen^{1,2}, Thi My Dung Dang^{1,2}, Duc Chanh Tin Doan^{1,2}, Mau Chien Dang^{1,2*}

¹*Advanced Materials Technology Institute, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Quarter 33, Linh Xuan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam*

²*Vietnam National University Ho Chi Minh City, Quarter 33, Linh Xuan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam*

Received 6 October 2023; revised 27 October 2023, accepted 15 November 2023

Abstract:

Saltwater intrusion is the phenomenon where seawater infiltrates inland areas during high tide, leading to soil salinisation with salt concentrations exceeding permissible levels and the depletion of freshwater resources. Given the increasing severity of saltwater intrusion today, coastal regions in our country are currently addressing this issue through a combination of saltwater prevention systems and early intrusion warning solutions. To ensure the effectiveness of these solutions, the method for determining salinity must be chosen to meet specific requirements. In this article, current exemplary methods and technologies for measuring water salinity, including hydrometer, chlorinity titration, a group of optical methods, and conductivity measurement, were systematically presented from principles and measurement techniques to the advantages and disadvantages of each method. The results show that the method of determining salinity based on electrical conductivity is the most suitable, as it offers several advantages such as low cost, high accuracy and reliability, and low energy consumption. The discussion section at the end of the article presents the authors' viewpoints and perspectives on current methods, as well as directions for future research and applications.

Keywords: chlorinity titration, conductivity, optical fibre, salinity, saltwater intrusion.

Classification numbers: 1.3, 1.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: dmchien@vnuhcm.edu.vn.

1. Đặt vấn đề

Độ mặn trong nước được ký hiệu S‰ (S viết tắt từ chữ salinity - độ mặn) là tổng khối lượng các ion hòa tan chứa trong nước và thường được biểu diễn bằng đơn vị ppt hoặc g/l [1]. Thông thường nước ngọt có độ mặn dưới 1 g/l và độ mặn nước biển có thể đạt đến 35 g/l hoặc hơn [1, 2]. Trong ngành hải dương học, người ta sử dụng độ mặn để đặc trưng cho độ khoáng của nước biển; lúc này độ mặn được hiểu là tổng khối lượng (tính bằng gram) của tất cả các chất khoáng hòa tan có trong 1 kg nước biển. Vì tổng khối lượng các ion chính (bảng 1) chiếm tới hơn 99,99% tổng khối lượng các chất khoáng hòa tan nên có thể coi độ mặn nước biển bằng với giá trị này [2]. Điều đó cũng có nghĩa là đối với nước biển, độ mặn có thể được tính toán thông qua nồng độ của một trong những ion chính.

Bảng 1. Thành phần ion chính trong nước biển.

Ion	Phần trăm trên độ mặn (%)	Nồng độ (mg/l)	Khối lượng phân tử	Nồng độ (mmol/l)
	55,04	18.980	35,453	535,36
	30,61	10.556	22,990	459,16
	7,68	2.649	96,062	27,58
	3,68	1.272	24,305	52,33
	1,16	400	40,078	9,98
	1,10	380	39,098	9,72
	0,41	140	61,016	2,29
	0,19	65	79,904	0,81
	0,08	26	58,808	0,44
	0,04	13	87,620	0,15
	< 0,003	1,0	18,998	0,05
Tổng	99,99	34.482		

Theo các nghiên cứu trên thế giới, độ mặn có thể được xác định dựa trên sự khác biệt về khối lượng riêng, nồng độ, độ dẫn điện của dung dịch, chỉ số khúc xạ hoặc tốc độ âm thanh trong chất lỏng. Có thể chia các phương pháp xác định độ mặn chủ yếu thành phương pháp đo trực tiếp (dựa trên khối lượng riêng) và nhóm các phương pháp đo gián tiếp (nồng độ, độ dẫn điện, chỉ số khúc xạ...) [3]. Từ mối quan hệ thực nghiệm giữa độ mặn và các tính chất vật lý kể trên, các nhà khoa học đã thiết lập các phương pháp và công nghệ xác định độ mặn khác nhau.

Hiện nay, tác động của biến đổi khí hậu đã gây ra tình trạng nước biển xâm nhập sâu vào các vùng đất liền, làm cho diện tích vùng canh tác bị thu hẹp [4-6]. Kết quả đánh giá cho thấy, tình hình xâm nhập mặn đang diễn ra vô cùng nghiêm trọng, có thể xâm nhập sâu vào nội đồng từ 20 đến 25 km [5]; có những địa phương như vùng sản xuất lúa ven phá Tam Giang, Huế có diện tích đất bị nhiễm mặn lên đến 11,2 ha, làm ảnh hưởng 4/8 thôn [6]; hay như huyện Trần Đề, Sóc Trăng (nay thuộc Cần Thơ) có diện tích trồng lúa bị thiệt hại hoàn toàn lên đến 44%, diện tích trồng lúa bị thiệt

hại trên 70 đến dưới 100% là 41%, như vậy 85% diện tích trồng lúa đã bị thiệt hại nặng nề [7]. Quá trình mô phỏng cũng dự báo đến năm 2050, mực nước biển dâng lên khoảng 28 cm, làm cho tình hình xâm nhập mặn ở các huyện ven biển sẽ ngày càng trở nên trầm trọng [5]. Trong thực tế, xâm nhập mặn gây ảnh hưởng rất lớn đến năng suất lúa, cây hoa màu và cây ăn quả. Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi độ mặn đạt đến mức 3,2 psu (đơn vị độ mặn thực tế - practical salinity unit) thì năng suất lúa giảm 9,73%; và khi độ mặn đạt đến mức 6,4 psu thì năng suất lúa giảm hơn 1/3 sản lượng, cụ thể là giảm 36,20% năng suất [4]. Kể cả khi xét trong điều kiện nhà lưới, độ mặn nước tưới cũng làm giảm năng suất lúa; cụ thể, năng suất lúa giảm 20,0, 57,3 và 56,6% tương ứng với độ mặn nước tưới là 3, 4 và 5‰ [8]. Đối với cây hoa màu, mức chịu mặn dao động trong khoảng 1-3‰; ở trên mức 3‰, năng suất cây trồng giảm khoảng 40-50%; ở mức trên 6‰, năng suất cây trồng giảm đến 90% [4, 9-11]. Đối với nhóm cây ăn quả, mức chịu mặn cũng ở mức dưới 1‰ [4].

Như vậy có thể thấy, xâm nhập mặn đã và đang gây ra hậu quả nghiêm trọng cho nền kinh tế nông nghiệp của nước ta. Phương án khả thi nhất để đối phó với tình trạng này là xây dựng các công ngăn mặn kết hợp cùng các trạm quan trắc độ mặn. Trong bài tổng quan này, các phương pháp xác định độ mặn tiêu biểu như phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, đo độ dẫn dung dịch và nhóm các phương pháp quang học được trình bày một cách hệ thống, rõ ràng từ nguyên lý, kỹ thuật đo cho đến ưu nhược điểm của từng phương pháp. Ngoài các phương pháp kể trên, vẫn có một vài phương pháp xác định độ mặn khác, như là phương pháp sử dụng sóng siêu âm. Trong chất lỏng có độ mặn khác nhau, vận tốc âm thanh cũng sẽ tương ứng khác nhau. Dựa trên nguyên tắc này, độ mặn của chất lỏng có thể được xác định bằng cách đo thời gian quay lại của sóng siêu âm. Tuy nhiên, do chi phí cao và khả năng chống nhiễu kém nên phương pháp này không phù hợp với môi trường công nghiệp phức tạp [3, 12].

2. Các phương pháp đo độ mặn phổ biến

Các phương pháp được trình bày theo thứ tự từ đơn giản đến lâu đời là tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, xác định độ dẫn điện và quang học.

2.1. Phương pháp tỷ trọng kế (Hydrometer)

Phương pháp này xác định tỷ lệ giữa khối lượng riêng của chất lỏng cần đo so với khối lượng riêng của nước. Tỷ lệ này càng lớn chứng tỏ rằng lượng khoáng chất hòa tan trong nước càng nhiều, hay nói cách khác độ mặn càng cao. Đây là phương pháp lâu đời và vẫn còn được sử dụng nhằm xác định tương đối độ mặn của nước. Ưu điểm chính của phương pháp này là độ chính xác không cao, vì nước ở các biển khác nhau có tỷ lệ các thành phần khoáng chất khác nhau.

2.2. Phương pháp chuẩn độ clo (Chlorinity titration)

Phương pháp này dựa trên giả định rằng, chỉ cần xác định nồng độ của một ion chính duy nhất là đủ để xác định độ mặn của nước. Sau nhiều thí nghiệm, các nhà hóa học đã chọn Cl^- là ion đặc trưng của độ mặn. Cụ thể hơn, xác định chỉ số độ mặn không phải chỉ cần xác định nồng độ của Cl^- , mà chính xác là cần xác định tổng lượng halogen hòa tan trong nước (g/kg). Các nguyên tố thuộc nhóm halogen bao gồm Cl, Br, I và F khó phân biệt bằng phương pháp phân tích vì tính chất hóa học tương tự của chúng. Để có thể tiến hành phương pháp chuẩn độ này, cần sử dụng một vài dụng cụ thủy tinh đặc biệt như buret Knudsen và pipet Knudsen.

Ban đầu, buret Knudsen chứa đầy dung dịch bạc nitrat (AgNO_3); mẫu nước biển được đặt bằng pipet Knudsen vào cốc thủy tinh và một ít dung dịch kali cromat (K_2CrO_4) được thêm vào. Trong khi khuấy, dung dịch bạc nitrat chảy vào mẫu nước biển, sau đó bạc clorua (AgCl) kết tủa trong mẫu nước biển tạo thành cặn màu trắng. Khi tất cả các ion clo được chứa trong mẫu nước biển tạo kết tủa bạc clorua, bạc cromat được hình thành (màu đỏ xuất hiện trên thành). Từ lượng bạc nitrat sử dụng cho đến khi sự thay đổi màu sắc diễn ra, và từ lượng nước biển được sử dụng, hàm lượng clorua trong nước biển mẫu có thể được tính toán. Chuẩn độ clo theo Mohr dựa trên các công thức hóa học sau:



Độ mặn được tính toán từ công thức sau [13]:

$$S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl} \quad (3)$$

Trong công thức trên, S là độ mặn tính bằng đơn vị ‰ (tổng lượng muối tính bằng gam (g) trong 1000 g nước biển). Cl là khối lượng clo trong trên 1000 g nước biển. Độ chính xác của phương pháp này khá tốt, sai số chỉ khoảng $\pm 0,02\%$. Nhìn chung, đây là một phương pháp đơn giản, chi phí thấp, đòi hỏi ít thiết bị. Tuy nhiên, phương pháp này khá thủ công, cần có người thao tác, vì vậy không thể áp dụng vào các công việc có tính tự động hóa cao.

2.3. Phương pháp xác định độ mặn sử dụng sợi cảm biến quang học

Tỷ lệ và nồng độ của các muối vô cơ trong nước biển làm thay đổi đường đi của ánh sáng khi chiếu qua nước biển, hay nói cách khác, làm thay đổi chiết suất của nước biển. Dựa trên sự thay đổi của chiết suất, các nhà khoa học có thể xác định được độ mặn của nước biển [14-16]. Các nhà khoa học cũng chỉ ra rằng, tại một khoảng nhiệt độ nhất định, mối quan hệ giữa chiết suất và độ mặn là tuyến tính với nhau, hay nói cách khác độ mặn tăng thì chiết suất cũng tăng theo.

Công thức thực nghiệm thể hiện mối tương quan giữa chiết suất n của chất lỏng ở áp suất khí quyển với độ mặn, nhiệt độ và bước sóng như sau [15, 17]:

$$n(S, T, \lambda) = n_0 + (n_1 + n_2T + n_3T^2)S + n_4T^2 + \frac{n_5 + n_6S + n_7T}{\lambda} + \frac{n_8}{\lambda^2} + \frac{n_9}{\lambda^3} \quad (4)$$

trong đó:

S: độ mặn (ppt), với $0 < S < 35$

T: nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$), với $0^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$

λ : bước sóng (nm), với $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$

Các hệ số còn lại như sau:

$$n_1 = 1,779 \times 10^{-4} \quad n_6 = 0,01155$$

$$n_2 = -1,065 \times 10^{-6} \quad n_7 = 0,00423$$

$$n_3 = 1,6 \times 10^{-8} \quad n_8 = -4382$$

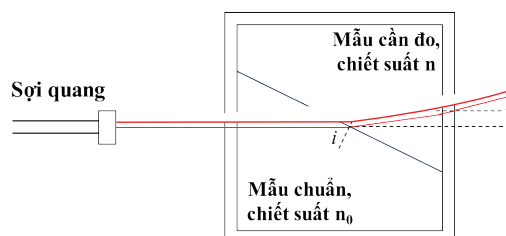
$$n_4 = -2,02 \times 10^{-6} \quad n_9 = 1.1455 \times 10^{-6}$$

Có thể thấy, độ mặn của dung dịch ảnh hưởng đến chiết suất của dung dịch. Như vậy, độ mặn của dung dịch có thể thu được gián tiếp bằng cách phát hiện chỉ số khúc xạ của dung dịch. Độ mặn của dung dịch có thể được theo dõi trực tuyến và từ xa bằng cách đo tín hiệu quang truyền đi hoặc phản xạ. Để khắc phục các vấn đề tiềm tàng tồn tại trong phép đo độ mặn, nhiều phương thức đo quang học đã được đề xuất trong những năm gần đây như:

- Phương pháp dựa trên khúc xạ quang học,
- Phương pháp dựa trên sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt,
- Phương pháp dựa trên cách tử sợi quang,
- Phương pháp dựa trên sợi quang giao thoa kế.

2.3.1. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên khúc xạ quang học

Nguyên tắc của phương pháp khúc xạ quang học xác định độ mặn của nước biển là dựa trên sự dịch chuyển của vị trí chùm tia gây ra bởi sự thay đổi góc khúc xạ. H. Minato và cs (1989) [14] đã trình bày cảm biến đo độ mặn đầu tiên dựa trên phương pháp lăng kính quang học. Phương pháp này đo sự thay đổi góc khúc xạ bằng máy dò nhạy vị trí (position sensitive detector - PSD), từ đó xác định độ mặn của mẫu nước.



Hình 1. Nguyên lý của phép đo xác định độ mặn dựa trên khúc xạ quang học.

Hình 1 trình bày nguyên lý cơ bản của phương pháp này. Chùm tia từ diode laser được dẫn qua sợi quang đến ô chứa mẫu; sợi quang được sử dụng để truyền dẫn ánh sáng vì có

độ suy hao thấp, độ nhiễu thấp và có độ bền chống ăn mòn cao. Ô mẫu được chia thành hai phần vùng; một bên chứa mẫu chuẩn có chiết suất n_0 đã biết trước, bên còn lại chứa mẫu nước biển cần đo. Chùm tia laser chiếu tới gần như không đổi trên cửa sổ phía trước của ô mẫu, đi qua nước tham chiếu (chiết suất n_0), có góc tới là i trên tấm kính xiên và bị lệch khi đi vào bên chứa mẫu nước biển (chiết suất n), cửa sổ phía sau và vào không khí ở góc cuối cùng r . Độ lệch của chùm tia được chuyển đổi bởi thấu kính L_1 thành độ dịch chuyển của chùm tia ở vị trí gần p và độ dịch chuyển được phóng đại bởi thấu kính L_2 tại PSD, tạo ra tín hiệu điện tương ứng với độ dịch chuyển. Sử dụng phép tính gần đúng với góc khúc xạ nhỏ, chiết suất Δn được cho như sau:

$$\Delta n = n - n_0 = r \cdot \cot(i) + \frac{r^2}{2n} \approx k \cdot p \quad (5)$$

trong đó: k là hệ số tỷ lệ. Mỗi quan hệ giữa độ dịch chuyển của chùm tia, kích thước, hình dạng và vật liệu của ô chứa mẫu như sau [14-16]:

$$P(n, a) = S \cdot \tan\left(\alpha - \sin^{-1}\left[\frac{n_0}{n} \sin \alpha\right]\right) + t \cdot \tan\left(\sin^{-1}\left[\frac{n}{n_{\text{glass}}}\right] \sin\left(\alpha - \sin^{-1}\left[\frac{n_0}{n} \sin \alpha\right]\right)\right) \quad (6)$$

trong đó: S và t là kích thước hình học đặc trưng của ô chứa mẫu. Bằng mối quan hệ trên, có thể điều chỉnh S và t để thay đổi hệ số tỷ lệ k . Bằng cách hiệu chỉnh đường cong, độ mặn được xác định dựa theo độ lệch chùm tia. Sai số của phép đo độ mặn bằng phương pháp này nằm trong khoảng 0,5% [16].

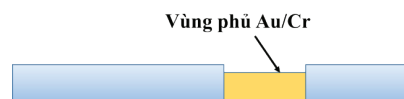
Ưu điểm của phương pháp này là phạm vi đo rộng, không sử dụng nguồn năng lượng như pin hay điện, độ chính xác cao, độ bền và thời gian sử dụng dài, cách sử dụng đơn giản. Nhược điểm của phương pháp này là sử dụng nhiều thành phần quang học có chi phí cao.

2.3.2. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt

Mặc dù phương pháp khúc xạ quang học kể trên có thể được ứng dụng để đo độ mặn dung dịch, nhưng hệ thống lắp kính quá phức tạp. Kích thước tổng thể của đầu dò tương đối lớn, nặng và sợi quang chỉ đóng vai trò truyền dẫn quang chứ không đóng vai trò là đầu dò cảm biến [14, 16]. Nhằm thu nhỏ kích thước linh kiện, sợi quang có thể được sử dụng, vừa làm đường truyền quang vừa đóng vai trò vùng cảm biến. Sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt (surface plasmon effect - SPE) đề cập đến sợi quang có bề mặt được phủ một lớp màng mỏng vàng, bạc, nhôm, titan dioxide hoặc màng kim loại khác. Độ dày màng thường nhỏ hơn 100 nm, nhằm đảm bảo hiệu ứng plasmon bề mặt xảy ra.

Plasmon có thể được hiểu như là một lượng tử của dao động plasma; chính xác hơn thì plasmon chỉ là một chuẩn hạt (hoặc giả hạt) của dao động plasma. Khi xét đến chủ thể là một lớp màng mỏng kim loại quý, plasmon chính là dao động tập thể của các điện tử tự do của lớp kim loại. Khi ánh sáng chiếu tới lớp màng mỏng kim loại quý, sẽ làm kích thích các dao động tập thể của điện tử tại bề mặt

phân cách kim loại - điện môi, hay nói cách khác, tạo thành các plasmon bề mặt tại biên phân cách kim loại - điện môi. Khi tần số sóng ánh sáng trùng với tần số dao động riêng plasmon, hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (surface plasmon resonance - SPR) xảy ra, sóng dao động cộng hưởng sẽ lan truyền trên biên phân cách kim loại - điện môi. Các công thức đặc trưng của hiện tượng này đều phụ thuộc vào chiết suất của lớp điện môi và chiết suất của lớp kim loại. Ngay từ năm 1992, dựa trên sự phụ thuộc này, S.M. Tseng và cs (1992) [18] đã sử dụng phương pháp này để đo chiết suất của dung dịch. O. Esteban (1999) [19] tiếp tục ứng dụng hiệu ứng kể trên của sợi quang học để đo độ mặn của nước. Họ đã chứng minh rằng, phương pháp đo độ mặn dựa trên sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt là khả thi. Các thí nghiệm của họ có tính lặp lại và độ nhạy của các phép đo đủ cao. Theo D.J. Gentleman và cs (2006) [20], phương pháp này đã đạt tới mức sai số nhỏ hơn 200 ppm (parts-per-million: phần triệu), tức là nhỏ hơn 0,2‰ [20]. Hình 2 minh họa cho cấu trúc sợi quang học, đầu dò bằng sợi silica FT400EMT, lớp phủ dài 10 mm, bao gồm một lớp màng Cr dày 2 nm được phủ bằng phương pháp lắng đọng hơi và một lớp màng vàng dày 50 nm được phủ trên màng Cr. Mục đích chính của lớp màng Cr là để tăng độ bám dính, giúp đảm bảo rằng lớp màng vàng bám được trên sợi quang học.



Hình 2. Minh họa sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt có lớp màng mỏng Au/Cr.

Ưu điểm của phương pháp này là việc đã tích hợp tính năng truyền dẫn ánh sáng và tính năng nhạy với chiết suất của mẫu dung dịch vào cùng một sợi quang học, từ đó xác định được độ mặn của dung dịch, đồng thời thu nhỏ kích thước thiết bị. Nhược điểm chính của phương pháp này là lớp màng phủ dễ bị hư hỏng và ăn mòn khi ngâm trong mẫu nước thời gian dài.

2.3.3. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên cách tử sợi quang

Mặc dù cảm biến sợi quang hiệu ứng plasmon bề mặt có ưu điểm độ nhạy cao, nhưng phương pháp kể trên chỉ thích hợp để đo độ mặn của nước biển trong thời gian ngắn vì lớp kim loại rất mỏng, dễ bị ăn mòn theo thời gian. Phương pháp xác định độ mặn bằng cách tử sợi quang là một giải pháp tốt cho các vấn đề đo lường lâu dài. Cách tử sợi quang là sợi quang có phần lõi được khắc nhiều vạch nhỏ cách đều nhau (hình 3) bằng laser [21-23]. Theo sự khác biệt về chu kỳ, cách tử sợi quang có thể được phân thành hai loại: cách tử sợi quang Bragg (fiber Bragg grating - FBG) với chu kỳ cách tử nằm ở thang đo micromet và cách tử chu kỳ dài (long period grating - LPG) với chu kỳ cách tử từ khoảng vài chục micromet cho đến 1 milimet. Cảm biến dựa trên

FBG được phát triển dựa trên nguyên tắc cơ bản là độ lệch bước sóng của tín hiệu tương ứng với những thay đổi của môi trường. Độ lệch bước sóng được tính dựa theo công thức sau đây:

$$\lambda = 2n_{\text{eff}} \Lambda \quad (7)$$

trong đó: Λ là chu kỳ cách tử và n_{eff} là chiết suất hiệu dụng của sợi quang. Ưu điểm của phương pháp này là cấu tạo đơn giản, kích thước đầu dò nhỏ, kết hợp được cả tính năng dẫn truyền ánh sáng và cảm biến vào linh kiện sợi quang.



Hình 3. Minh họa cách tử sợi quang.

2.3.4. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên sợi quang giao thoa kế

Cảm biến sợi quang giao thoa kế có độ nhạy cao đối với chiết suất của môi trường bên ngoài. Trong trường hợp đo độ mặn của dung dịch, cảm biến sợi quang giao thoa kế có nhiều ưu điểm như chế tạo tương đối đơn giản, độ nhạy tốt hơn nhiều so với cảm biến cách tử sợi quang và cho phép đo trong thời gian dài [16]. Nguyên lý hoạt động của cảm biến sợi quang giao thoa kế là hai nguồn sáng có cùng tần số, hiệu số pha không đổi, cùng phương truyền sóng sẽ giao thoa với nhau tại khu vực không có lõi của sợi quang (hình 4). Sự thay đổi pha xảy ra trong sợi quang được phát hiện bằng giao thoa kế. Cảm biến độ mặn sợi quang giao thoa kế dựa trên giả định rằng, sự thay đổi chiết suất của dung dịch sẽ làm thay đổi độ lệch pha hiệu dụng của hai nguồn sáng, sau đó dẫn đến sự dịch chuyển của phổ giao thoa. Theo kiểu cấu trúc, sợi quang giao thoa kế dùng để đo độ mặn có thể được phân loại thành sợi quang giao thoa kế Mach-Zehnder (MZI) [24-26], sợi quang giao thoa kế Fabry-Perot (FPI) [27-29] và sợi quang giao thoa kế Sagnac [30, 31].



Hình 4. Minh họa sợi quang giao thoa kế.

Ưu điểm của phương pháp xác định này là độ nhạy cao, độ bền khá tốt. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp nằm ở kỹ thuật chế tạo khá phức tạp và tốn kém.

2.4. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên độ dẫn điện

Phương pháp xác định độ mặn đã được nghiên cứu và phát triển vượt bậc trong thế kỷ qua. Mặc dù các phép đo ban đầu đều dựa trên lượng muối trong mẫu nước biển (như phương pháp chuẩn độ clo hay tỷ trọng kế), nhưng

với các phương pháp hiện đại ngày nay, độ mặn của nước biển thường được xác định từ độ dẫn điện của nó. Độ mặn thường được hiểu là một hàm của độ dẫn điện và nhiệt độ, nên việc tính toán ra giá trị độ mặn cũng bao gồm cả việc xác định nhiệt độ của nước. Kết quả của phương pháp này là thang đo độ mặn thực tế (practical salinity scale - PSS) đã được phát triển [32-34]. Xác định độ mặn từ phép đo độ dẫn và nhiệt độ cho độ phân giải 0,001 psu.

2.4.1. Thang đo độ mặn thực tế (PSS)

Phép chuẩn độ clo vốn tốn nhiều thời gian và đòi hỏi một mức độ kỹ năng phân tích nhất định, đã được thay thế phần lớn bằng phép đo độ dẫn điện (electrical conductivity - EC) như một phương tiện ước tính độ mặn. Việc sử dụng các phép đo độ dẫn điện để xác định độ mặn đã được đề xuất hơn 100 năm trước bởi M. Knudsen (1903) [35]. Độ mặn thực tế của một mẫu nước biển ký hiệu S, được xác định theo tỷ lệ K_{15} của độ dẫn điện của mẫu nước biển ở nhiệt độ 15°C và áp suất khí quyển tiêu chuẩn, với độ dẫn điện của KCl, trong đó tỷ lệ khối lượng của KCl là $32,4356 \cdot 10^{-3}$, ở cùng nhiệt độ và áp suất. Theo định nghĩa, giá trị K_{15} chính xác bằng 1 tương ứng với độ mặn thực tế chính xác bằng 35 ppt. Độ mặn thực tế được xác định theo tỷ lệ K_{15} theo phương trình dưới đây:

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2} \quad (8)$$

Được xây dựng và thông qua bởi Hội đồng chung của nhiều tổ chức UNESCO/ICES/SCOR/IAPSO về các tiêu chuẩn Hải dương học, Sidney, BC, Canada, từ ngày 1 đến ngày 5/9/1980. PSS-78 dựa trên một phương trình liên quan đến độ mặn với tỷ lệ độ dẫn điện của nước biển ở 15°C so với dung dịch KCl tiêu chuẩn. Các kết quả thử nghiệm đã chỉ ra rằng, thang đo độ mặn được xác định bằng độ dẫn điện có độ chính xác cao hơn so với thang đo “độ clo”. Thang đo độ mặn thực tế 1978 (PSS-78) đã phá vỡ mối quan hệ độ mặn - độ clo hiện có, để xác định mối quan hệ tỷ lệ độ mặn - độ dẫn điện. Nhìn chung, gần như tất cả các vùng nước có cùng tỷ lệ dẫn điện thì có cùng độ mặn. Theo định nghĩa, nước biển tiêu chuẩn 35 ppt có tỷ lệ dẫn điện bằng 1 ở 15°C với dung dịch KCl chứa khối lượng 32,4356 g KCl trong 1 kg dung dịch. Từ các phép đo, mối quan hệ sau đây đã được thiết lập cho các hệ số đúng với giá trị $2 \text{ ppt} < S < 40 \text{ ppt}$:

$$S = a_0 + a_1 R_T^{1/2} + a_2 R_T + a_3 R_T^{3/2} + 4R_T^2 + a_5 R_T^{5/2} + \Delta S \quad (9)$$

Với ΔS được tính bởi:

$$\Delta S = \frac{T-15}{1+k(T-15)} (b_0 + b_1 R_T^{1/2} + b_2 R_T + b_3 R_T^{3/2} + b_4 R_T^2 + b_5 R_T^{5/2}) \quad (10)$$

trong đó: S: độ mặn thực tế, ppt; T: nhiệt độ, °C

$a_0 = 0,008$	$b_0 = 0,0005$
$a_1 = -0,1692$	$b_1 = -0,0056$
$a_2 = 25,3851$	$b_2 = -0,006$
$a_3 = 14,0941$	$b_3 = -0,0375$

$$\begin{aligned} a_4 &= -7,0261 & b_4 &= 0,0636 \\ a_5 &= 2,7081 & b_5 &= -0,0144 \\ k &= 0,0162 \end{aligned}$$

R_T là một hàm của nhiệt độ ($-2^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$) và độ mặn, được tính bởi:

$$R_T = \frac{R}{R_p \cdot r_T} \quad (11)$$

Với $R=C(S,T,p)/C(35,15,0)$ là đại lượng thể hiện độ dẫn điện của mẫu nước có độ mặn S tại nhiệt độ T và áp suất p , và $C(35,15,0)=4,2914 \text{ S.m}^{-1}$ thể hiện độ dẫn điện của nước biển tiêu chuẩn có độ mặn thực tế là 35 ppt, ở 15°C và áp suất khí quyển. $R_p=C(S,T,p)/C(S,T,0)$ hiệu chỉnh áp suất bằng độ dẫn điện và phương trình thực nghiệm của nó có thể viết lại như sau:

$$R_p = 1 + \frac{2.070 \times 10^{-5} p - 6.370 \times 10^{-10} p^2 + 3.989 \times 10^{-15} p^3}{1 + 3.426 \times 10^{-2} T + 4.464 \times 10^{-4} T^2 + 4.215 \times 10^{-1} R - 3.107 \times 10^{-3} T R} \quad (12)$$

$r_T=C(35,T,0)/C(35,15,0)$ là hiệu chỉnh nhiệt độ theo độ dẫn điện và phương trình thực nghiệm có thể viết lại như sau:

$$r_T = 6.766097 \times 10^{-1} + 2.00564 \times 10^{-2} T + 1.104259 \times 10^{-4} T^2 + 9689 \times 10^{-7} T^3 - 1.0031 \times 10^{-9} T^4 \quad (13)$$

Thang đo độ mặn thực tế có thể được mở rộng đến các dung dịch có độ mặn thấp hơn 2, bằng cách sử dụng phương trình được tính toán cho dãy độ mặn từ 0 đến 40 (ppt) sau đây:

$$S = S_{PSS} - \frac{a_0}{1 + 1.5X + X^2} - \frac{b_0 f(t)}{1 + Y^{1/2} + Y^{3/2}} \quad (14)$$

Với $f(t)$ được tính:

$$f(t) = \frac{t-15}{[1 + 0.0162(1-15)]} \quad (15)$$

Trong đó: S_{PSS} là giá trị được xác định từ thang đo độ mặn thực tế được đưa ra trước đó;

$$a_0 = 0,008 \quad b_0 = 0,0005$$

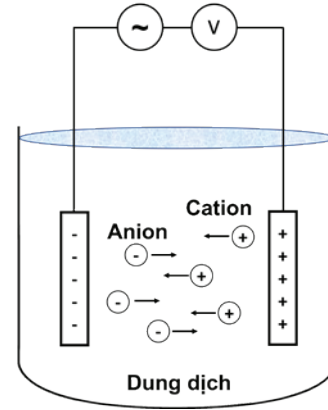
$$X = 400R_t \quad Y = 100R_t$$

Đây là phương pháp đơn giản, thời gian đáp ứng nhanh, chi phí thấp. Chính vì vậy phương pháp này vẫn còn được áp dụng cho đến ngày nay [34].

2.4.2. Phép đo độ dẫn điện

Độ dẫn điện là thước đo khả năng mang dòng điện của dung dịch nước. Trong các dung dịch, dòng điện được tạo bởi sự di chuyển của các cation và anion, dung dịch dẫn điện phụ thuộc vào một số yếu tố: nồng độ, độ linh động của các ion, trạng thái hóa trị của các chất bị ion hóa trong dung dịch và nhiệt độ thực hiện phép đo. Độ dẫn điện có thể được đo bằng cách đặt một dòng điện xoay chiều vào hai điện cực trở về mặt hóa học (Pt, Au, ...) được ngâm trong dung dịch (hầu hết các dung dịch dẫn điện được đo là nước, vì nước có

khả năng ổn định các ion được hình thành bởi một quá trình gọi là solvat hóa) và đo điện áp thu được (hình 5). Trong quá trình này, các cation di chuyển đến điện cực âm, các anion di chuyển đến điện cực dương và dung dịch hoạt động như một chất dẫn điện.



Hình 5. Sự di chuyển của các ion trong dung dịch.

Độ dẫn điện thường được biểu thị bằng micromho trên centimet ($\mu\text{mho/cm}$) hay microSiemens trên centimet ($\mu\text{S/cm}$) trong hệ đơn vị quốc tế (SI). Một số giá trị độ dẫn điện của các dung dịch thường gặp được trình bày trong bảng 2. Cảm biến đo độ dẫn điện thường được phân thành hai loại: không tiếp xúc và tiếp xúc.

Bảng 2. Giá trị độ dẫn điện (ở 25°C) của một số dung dịch.

Nước tinh khiết	$0,055 \mu\text{S.cm}^{-1}$
Nước khử ion	$1 \mu\text{S.cm}^{-1}$
Nước mưa	$50 \mu\text{S.cm}^{-1}$
Nước thải công nghiệp	5 mS.cm^{-1}
Nước biển	50 mS.cm^{-1}

2.4.3. Cảm biến độ dẫn điện không tiếp xúc

Cảm biến độ dẫn điện không tiếp xúc (hay còn gọi là cảm biến điện cảm) là thiết bị được thiết kế để tránh tiếp xúc giữa các điện cực và dung dịch điện phân. Nguyên tắc hoạt động cho hầu hết các cảm biến độ dẫn điện không tiếp xúc là dựa vào dòng điện cảm ứng. Hai loại cảm biến độ dẫn điện không tiếp xúc thường được sử dụng là cảm biến độ dẫn điện biến áp đơn và biến áp kép. Cấu tạo chung của các biến áp kể trên bao gồm cuộn sơ cấp và cuộn thứ cấp. Ban đầu, dòng điện xoay chiều có tần số và biên độ đã biết được dùng cấp vào cuộn sơ cấp, tạo ra từ trường biến thiên sơ cấp. Khi cuộn dây được đưa lại gần vật thể dẫn điện, trong trường hợp này là nước biển, điện trường tạo ra dòng điện xoáy (dòng Foucault). Mật độ của các dòng điện xoáy này tỷ lệ thuận với khả năng dẫn điện của môi trường. Biểu thức chi phối mối quan hệ này được cho bởi phương trình sau:

$$E = - \frac{\Delta \phi_B}{\Delta t} \quad (16)$$

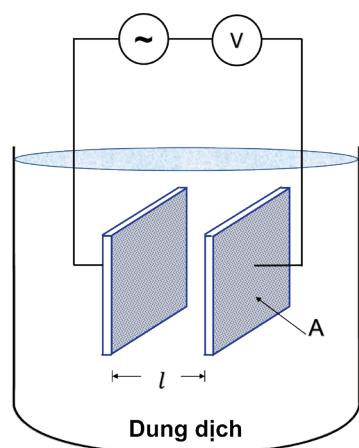
trong đó: E là suất điện động cảm ứng, Wb.s^{-1} ; $\Delta\Phi_B$: độ biến thiên từ thông, Wb ; Δt : biến thiên thời gian, s .

Ưu điểm đầu tiên của loại cảm biến đo độ dẫn điện không tiếp xúc là các cuộn dây không cần tiếp xúc với mẫu. Do đó, các cuộn dây có thể được bọc trong nhựa, cho phép sử dụng cảm biến trong các dung dịch có tính ăn mòn. Thứ hai, vì các cảm biến không tiếp xúc với dung dịch, nên hoàn toàn có thể được sử dụng cho các dung dịch chứa hàm lượng chất rắn lơ lửng cao mà không cần bận tâm về vấn đề tắc nghẽn dung dịch. Miễn là sự tắc nghẽn không làm thay đổi đáng kể diện tích của lỗ hình xuyên, kết quả thu được vẫn sẽ chính xác. Ngược lại, ngay cả một lớp cặn nhẹ trên loại cảm biến độ dẫn điện tiếp xúc cũng sẽ gây ra kết quả sai khác. Cuối cùng, cảm biến điện cảm rất lý tưởng để đo các dung dịch có độ dẫn điện cao, vì các dung dịch có độ dẫn điện cao tạo ra dòng điện cảm ứng lớn, dễ đo trong cuộn dây nhận. Nhược điểm chủ yếu là cảm biến điện cảm chỉ thích hợp với các mẫu có độ dẫn điện lớn hơn $15 \mu\text{S}/\text{cm}$, và không thể được sử dụng để đo các dung dịch có độ dẫn điện quá thấp.

2.4.4. Cảm biến độ dẫn điện tiếp xúc

Như tên gọi, trong các loại cảm biến này có sự tiếp xúc trực tiếp giữa các đầu dò đo lường (thường là các điện cực trơ về mặt hóa học) và môi trường xung quanh. Hiện nay, loại cảm biến này được sử dụng rộng rãi để đo độ dẫn điện và thường sử dụng hai, ba, bốn, hoặc nhiều điện cực [36, 37]. Trong đó, 2 loại cảm biến độ dẫn điện tiếp xúc phổ biến là cảm biến độ dẫn điện 2 điện cực và 4 điện cực.

- Cảm biến độ dẫn điện hệ 2 điện cực:

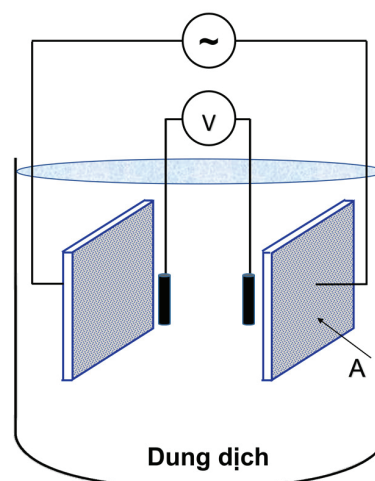


Hình 6. Sơ đồ đơn giản của hệ 2 điện cực (đối xứng) đo độ dẫn điện.

Sơ đồ của một cảm biến dẫn điện 2 điện cực được thể hiện trong hình 6, bao gồm hai điện cực dẫn điện (trong một số trường hợp là bạch kim hoặc than chì), đặt cách nhau một khoảng l cố định. Hai điện cực được sử dụng vừa để áp điện thế xoay chiều, vừa để đo dòng điện chạy qua các điện cực.

Ưu điểm của các hệ 2 điện cực là sự đơn giản của thiết kế. Tuy nhiên, chúng có một vài nhược điểm có thể gây ra sai số đáng kể trong phép đo. Thứ nhất, do đầu dò tiếp xúc với dung dịch nên các tác động ăn mòn và bám bẩn là một vấn đề. Thứ hai, hiệu ứng phân cực xảy ra ở bề mặt ranh giới điện cực - dung dịch khi dòng điện đặt vào do sự hình thành lớp điện tích kép ảnh hưởng đến tính linh động của các ion. Lớp này tương tự như lớp nhiễm bẩn bề mặt điện cực, làm cản trở dòng điện tương tự như một lớp điện trở. Vấn đề phân cực có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng hệ 4 điện cực.

- Cảm biến độ dẫn điện hệ 4 điện cực:



Hình 7. Sơ đồ đơn giản của hệ 4 điện cực đo độ dẫn điện.

Đối với hệ 4 điện cực, như trong hình 7, một dòng điện xoay chiều được đưa vào từ 2 điện cực ngoài cùng, đồng thời điện áp được đo giữa 2 điện cực bên trong, đóng vai trò như một hệ đo thể mạch hở. Do mạch đo điện áp có trở kháng đầu vào rất cao, nên thực tế không có dòng điện nào chạy qua 2 điện cực bên trong, giúp hạn chế ảnh hưởng của sự phân cực tại tiếp xúc điện cực - dung dịch trong quá trình đo trở kháng [37]. Trong thực tế, hiệu điện thế U ở hai điện cực bên trong được đo với cường độ dòng điện không đáng kể. Do đó, tỷ lệ U/I chính xác bằng điện trở thực của dung dịch. Điều này làm cho hệ đo 4 điện cực có độ tuyến tính tốt trong dải đo rộng, độ chính xác và độ nhạy cao hơn...

- Những nghiên cứu gần đây về cảm biến đo độ mặn thông qua đo độ dẫn điện:

Nhìn chung, cảm biến độ dẫn điện 2 điện cực và 4 điện cực là những loại cảm biến hiện đại và được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất hiện nay. Một vài nghiên cứu điển hình có thể kể đến như nghiên cứu của A. Hyldgaard và cs (2005) [38] đã thành công thiết kế chế tạo hệ đa cảm biến bằng điện cực silic, với hệ đo độ dẫn bao gồm 4 điện cực. Hệ đa cảm biến này được ứng dụng trong các nghiên cứu thủy sản. Hệ cảm biến bao gồm: một cảm biến áp suất cầu Wheatstone, một trở nhiệt pha tạp silic, một diode quang tiếp giáp p-n

và một dãy hệ 4 điện cực. Các điện cực được phủ bằng lớp mỏng kim loại vàng và platin trên nền silic. Theo như công bố kể trên, hệ cảm biến được gắn trên lưng của một con cá để quan sát các thông số: độ dẫn, nhiệt độ, áp suất và cường độ sáng; từ đó suy ra giá trị độ mặn. Tác giả xác định được mối quan hệ tuyến tính trong dãy độ mặn từ 2-32 psu. C. Huck và cs (2014) [39] phát triển một loại cảm biến độ dẫn với lớp bảo vệ điện cực làm bằng hợp chất $Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO_3$ (BST) dày 120 nm trên nền SiO_2 . Điện cực có thể đo độ dẫn 0,3-50 mS/cm. Nhờ lớp BST, đầu dò độ dẫn có khả năng giảm thiểu các ảnh hưởng từ các quá trình như: sự oxy hóa, nhiễm bẩn của điện cực; từ đó giúp cải thiện đáng kể tuổi thọ của cảm biến.

A. Kaidarova và cs (2018) [40] trình bày một cảm biến độ mặn được chế tạo dựa trên quy trình chiếu xạ laser một bước, trên chất nền polyimide linh hoạt [40]. Các cảm biến thu được có những ưu điểm như trọng lượng nhẹ, linh hoạt, tiêu thụ điện năng ít và chi phí chế tạo thấp. Một hệ hai điện cực được sử dụng để đo trở kháng và đo độ dẫn điện của nước trong dải tần số MHz. Cảm biến có sai số chỉ khoảng $\pm 0,5$ psu và không bị ảnh hưởng bởi sự biến dạng. Việc triển khai các cảm biến ở Biển Đỏ cho thấy, các vật liệu này có khả năng chống ăn mòn và có thể chịu được môi trường khắc nghiệt. Năm 2019, nhóm nghiên cứu kể trên tiếp tục chế tạo thành công cảm biến độ dẫn điện 4 điện cực dựa trên graphene trên đế polyimide [41]. Cảm biến độ dẫn điện bốn điện cực có ưu điểm độ nhạy cao và cho phép hoạt động ở các cấu hình khác nhau.

Năm 2020, kim cương pha tạp boron (BDD) lần đầu tiên được coi là một giải pháp thay thế tốt cho bạch kim đen thương mại trong đầu dò độ mặn nước biển, do độ ổn định vượt trội của loại vật liệu này [42]. Trái ngược hoàn toàn với điện cực đen bạch kim thương mại, các điện cực thu được thể hiện độ ổn định vượt trội nhờ lượng nhóm chức oxy carbon trên bề mặt. Trong vòng 4 tuần đo đạc, nhóm tác giả nhận thấy rằng, độ ổn định của điện cực vượt trội so với điện cực bạch kim đen thương mại. Điện cực được nghiên cứu với khoảng đo 2,5-40‰, sai số là 0,1‰. Z. Liao và cs (2022) [43] đề xuất thiết kế cảm biến độ dẫn đọc trực tiếp với cấu trúc bốn điện cực đối xứng song song, tích hợp một điện cực dải màng mỏng bạch kim trên nền silicon và điện cực bù nhiệt độ serpentine. Chip cảm biến độ dẫn điện được chế tạo bằng công nghệ MEMS. Cảm biến được thiết kế có độ chính xác cao, phạm vi hoạt động cao, kích thước nhỏ, đồng thời cho phép đọc giá trị độ dẫn điện và bù nhiệt độ theo thời gian thực, điều này có ý nghĩa rất lớn đối với việc quan sát tại chỗ các thông số vật lý của môi trường biển.

3. Ứng dụng của cảm biến đo độ mặn

Cảm biến đo độ mặn được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Bảng 3 liệt kê một vài lĩnh vực/ứng dụng đặc trưng của cảm biến đo độ mặn.

Bảng 3. Ứng dụng thực tiễn của cảm biến đo độ mặn.

Lĩnh vực ứng dụng	Đối tượng ứng dụng	Ứng dụng	Phương pháp đo độ mặn phổ biến	Trích dẫn
Chất lượng nước và môi trường	Nước biển (có độ mặn ≥ 20 ppt)	Đo độ mặn nước biển	Phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, đo độ dẫn dung dịch và phương pháp quang học	[44]
	Nước trong nông nghiệp	Kiểm soát độ mặn đất nông nghiệp, thủy canh (hàm lượng muối, mật độ ion, độ ẩm...)	Phương pháp tỷ trọng kế, phương pháp quang học, đo độ dẫn dung dịch	[45, 46]
	Nước trong công nghiệp	Phát hiện thành phần nước và độ mặn của nước trong dòng nước/dầu/dầu ống dẫn khí	Phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, đo độ dẫn dung dịch	[47]
	Chăm sóc sức khỏe	Phân tích máu và nước tiểu, đo lượng tưới máu mô cũng như trong lĩnh vực cảm biến hóa học và sinh học để phát hiện nhiều loại sinh hóa (axit amin, protein, peptide, DNA)	Phương pháp đo độ dẫn dung dịch	[48, 49]
Tích hợp trong các hệ đa cảm biến	Chất lượng nước	Tích hợp cảm biến đo độ mặn trên điện thoại di động	Phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, đo độ dẫn dung dịch và phương pháp quang học	[50, 51]
	Gắn lên sinh vật	Thiết bị theo dõi động vật biển		[38]
		Cảm biến tích hợp đo độ pH, ORP, độ dẫn điện dung dịch	Phương pháp đo độ dẫn dung dịch	[52]
		Cảm biến tích hợp đo độ dẫn nhiệt độ và áp suất		[53-56]
	Tổng chất rắn hòa tan (TDS)	Phép đo TDS trong ngành công nghiệp giấy dùng đo tổng chất rắn hòa tan hữu cơ và vô cơ trong nước	Phương pháp đo độ dẫn dung dịch	[57-59]
	Hải dương học	Nghiên cứu các đặc tính của đại dương cũng như tác động của biến đổi khí hậu	Phương pháp tỷ trọng kế, chuẩn độ clo, đo độ dẫn dung dịch và phương pháp quang học	[60]

4. Kết luận

Trong bài tổng quan này, nhóm nghiên cứu đã hệ thống lại các phương pháp đo độ mặn hiện nay, từ các phương pháp truyền thống như tỷ trọng kế hay chuẩn độ clo, cho đến các phương pháp quang học hay phương pháp đo độ dẫn điện. Nhìn chung, các phương pháp truyền thống vẫn rất đáng tin cậy, tuy nhiên không còn thích hợp cho các ứng dụng yêu cầu tính tự động hóa như kiểm soát theo thời gian thực hoặc cảnh báo. Theo bước tiến của khoa học công nghệ, các phương pháp hiện đại như quang học và độ dẫn điện đã ra đời. Phương pháp xác định độ mặn dựa trên độ dẫn điện hiện vẫn là nhóm phương pháp được nghiên cứu và ứng dụng nhiều nhất.

Cảm biến đo độ mặn được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực, từ kiểm soát chất lượng nước cho đến đánh giá môi trường, sức khỏe, ảnh hưởng của biến đổi khí hậu... Đặc biệt, trong tình trạng xâm nhập mặn diễn ra nghiêm trọng ở nước ta như hiện nay, phương án cảnh báo sớm bằng cách sử dụng các hệ cảm biến độ mặn vẫn là phương án tiết kiệm và khả thi nhất hiện nay. Dưới góc nhìn của nhóm tác giả, phương pháp xác định độ mặn dựa trên độ dẫn điện là thích hợp nhất, vì có nhiều ưu điểm như giá thành thấp, độ chính xác và tin cậy cao. Ngoài ra, phương pháp này còn tiêu hao năng lượng thấp, đặc biệt thích hợp với mục tiêu xác định và cảnh báo độ mặn trong thời gian thực.

LỜI CẢM ƠN

Sở Khoa học và Công nghệ Bến Tre (nay thuộc Cần Thơ) đã tài trợ cho nghiên cứu này, theo Hợp đồng số 1642/HĐ-SKHCN. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.A. Smith (2014), "Welfare of laboratory fishes", *American College of Laboratory Animal Medicine*, pp.301-311, DOI: 10.1016/B978-0-12-385103-1.00017-8.
- [2] S. Jeong, G. Naidu, T. Leiknes, et al. (2017), "Membrane biofouling: Seawater reverse osmosis biofouling assessment and reduction strategies in seawater reverse osmosis 2017", pp.48-71, DOI: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12261-9.
- [3] B. You, Y. Yue, M. Sun, et al. (2021), "Design of a real-time salinity detection system for water injection wells based on fuzzy control", *Sensors*, **21**(9), DOI: 10.3390/s21093086.
- [4] N.V. Dao, V.T. Tu, T.H. Thai, et al. (2021), "Risk assessment due to salinity intrusion in coastal plains of Nam Dinh and Thai Binh", *Journal of Hydrometeorology*, **732**, pp.65-78, DOI: 10.36335/VNJHM.2021(732).65-78 (in Vietnamese).
- [5] D.D. Thang, T.H. Thai, V.V. Hoa (2019), "Assessing and projecting the situation of saline intrusion for coastal areas in Thai Binh province", *Journal of Hydrometeorology*, **3**, pp.9-16 (in Vietnamese).
- [6] N.P. Khoa, N.T. Dien, N.H. Ngu (2021), "Current situation of saline intrusion in paddy soil along Tam Giang lagoon, Thua Thien Hue province: Case study at Phu Xuan commune, Phu Vang district", *Journal of Soil Science*, **65**, pp.45-50 (in Vietnamese).
- [7] N.V. Be, T.T.L. Hang, T.V. Trien, et al. (2017), "Impacts of saline intrusion on agriculture and aquaculture in the Tran De district, Soc Trang province", *CTU Journal of Science*, **50a**, pp.94-100, DOI: 10.22144/ctu.jvn.2017.071 (in Vietnamese).
- [8] N.Q. Khuong, C.N.N. Khanh, N.N. Hung (2018), "Effects of different salinity levels of irrigated water on growth, yield and proline production of rice varieties (*Oryza sativa* L.) grown on salt-affected soil in greenhouse", *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **16**(7), pp.671-681 (in Vietnamese).
- [9] L.N. Phuong, D.H. Son, N.M. Dong (2018), "Evaluation of salinity tolerance potential of soybean (*Glycine max* L.) and sesbania (*Sesbania rostrata*)", *Journal of Vietnam Agricultural Science and Technology*, **03**(88), pp.68-72 (in Vietnamese).
- [10] V.N. Thang, L.T.T. Cham, N.N. Quat, et al. (2017), "Effect of salinity on germination, growth and yield of two groundnut varieties (L14 and L27)", *CTU Journal of Science*, **53**, pp.123-133, DOI: 10.22144/ctu.jvn.2017.165 (in Vietnamese).
- [11] H.D. An, C.T. Quyen, N.N. Khanh, et al. (2022), "Evaluation on salinity tolerance ability of peanut cultivars LDH09 and VD2 in Vietnam", *Science and Technology Journal of Agriculture & Rural Development*, **3-4**, pp.29-34 (in Vietnamese).
- [12] H.T. Nguyen, K. Kawanisi, M.B.A. Sawaf (2021), "Acoustic monitoring of tidal flow and salinity in a tidal channel", *Journal of Marine Science and Engineering*, **9**(11), DOI: 10.3390/jmse9111180.
- [13] F.J. Millero, R. Feistel, D.G. Wright, et al. (2008), "The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale", *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **55**(1), pp.50-72, DOI: 10.1016/j.dsr.2007.10.001.
- [14] H. Minato, Y. Kakui, A. Nishimoto, et al. (1989), "Remote refractive index difference meter for salinity sensor", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **38**(2), pp.608-612, DOI: 10.1109/19.192359.
- [15] X. Quan, E.S. Fry (1995), "Empirical equation for the index of refraction of seawater", *Applied Optics*, **34**(18), pp.3477-3480, DOI: 10.1364/AO.34.003477.
- [16] Y. Qian, Y. Zhao, Q. Wu, et al. (2018), "Review of salinity measurement technology based on optical fiber sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **260**, pp.86-105, DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.077.
- [17] L. Gu, X. He, M. Zhang, et al. (2022), "Advances in the technologies for marine salinity measurement", *Journal of Marine Science and Engineering*, **10**, DOI: 10.3390/jmse10122024.
- [18] S.M. Tseng, C.L. Chen (1992), "Side-polished fibers", *Applied Optics*, **31**(18), pp.3438-3447, DOI: 10.1364/AO.31.003438.
- [19] O. Esteban, M.C. Navarrete, A.G. Cano, et al. (1999), "Measurement of the degree of salinity of water with a fiber-optic sensor", *Applied Optics*, **38**, pp.5267-5271, DOI: 10.1364/AO.38.005267.
- [20] D.J. Gentleman, K.S. Booksh (2006), "Determining salinity using a multimode fiber optic surface plasmon resonance dip-probe", *Talanta*, **68**(3), pp.504-515, DOI: 10.1016/j.talanta.2004.09.029.
- [21] J. Cong, X. Zhang, K. Chen, et al. (2002), "Fiber optic Bragg grating sensor based on hydrogels for measuring salinity", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **87**(3), pp.487-490, DOI: 10.1016/S0925-4005(02)00289-7.
- [22] L. Bachar, R. Klein, M. Tur, et al. (2022), "Fault diagnosis of gear transmissions via optic fiber Bragg grating strain sensors", *Mechanical Systems and Signal Processing*, **169**, DOI: 10.1016/j.ymssp.2021.108629.
- [23] A.L. Voloshina, A.A. Dmitriev, S.V. Varzhel, et al. (2023), "Development and investigation of the sensitive element of the amplitude fiber-optic temperature sensor based on superimposed chirped Bragg gratings", *Optical Fiber Technology*, **75**, DOI: 10.1016/j.yofte.2022.103175.
- [24] U. Kumari, D. Samiappan, T.R. Rao, et al. (2016), "Mach-Zehnder Interferometer based high sensitive water salinity sensor for oceanographic applications", *IEEE Annual India Conference (INDICON)*, pp.1-4, DOI: 10.1109/INDICON.2016.7838872.
- [25] S. Zhang, Z. Liu, C. Yang, et al. (2021), "An in-fiber Mach-Zehnder interferometer for salinity sensor based on interface-fiber inscribed by femtosecond laser", *26th Optoelectronics and Communications Conference (Optica Publishing Group):WID.2*, DOI: 10.1364/OECC.2021.WID.2.
- [26] Y. Zhang, L. Li, J. Zhao, et al. (2022), "Highly sensitive salinity sensor based on Mach-Zehnder interferometer with double-C fiber", *Fundamental Research*, **2**(2), pp.296-302, DOI: 10.1016/j.fmre.2021.11.023.
- [27] R. Flores, R. Janeiro, J. Viegas (2019), "Optical fibre Fabry-Pérot interferometer based on inline microcavities for salinity and temperature sensing", *Scientific Reports*, **9**, DOI: 10.1038/s41598-019-45909-2.

- [28] X. Zhang, W. Peng (2015), "Temperature-independent fiber salinity sensor based on Fabry-Perot interference", *Optics Express*, **23**(8), pp.10353-10358, DOI: 10.1364/OE.23.010353.
- [29] G. Li, G. Li, S. Yang, et al. (2022), "A novel salinity sensor with high-resolution and large dynamic range based on optical Fabry-Pérot cavity", *Sensors and Actuators A: Physical*, **347**, DOI: 10.1016/j.sna.2022.113970.
- [30] M.A. Mollah, M. Yousufali, M.R.B.A. Faysal, et al. (2020), "Highly sensitive photonic crystal fiber salinity sensor based on Sagnac interferometer", *Results in Physics*, **16**, DOI: 10.1016/j.rinp.2020.103022.
- [31] F. Zhao, W. Lin, J. Hu, et al. (2022), "Salinity and temperature dual-parameter sensor based on fiber ring laser with tapered side-hole fiber embedded in Sagnac interferometer", *Sensors*, **22**(21), DOI: 10.3390/s22218533.
- [32] A. Poisson, M.H. Gadhoumi (1993), "An extension of the practical salinity scale 1978 and the equation of state 1980 to high salinities", *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **40**(8), pp.1689-1698, DOI: 10.1016/0967-0637(93)90022-U.
- [33] E.L. Lewis, R.G. Perkin (1981), "The practical salinity scale 1978: Conversion of existing data", *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, **28**(4), pp.307-328, DOI: 10.1016/0198-0149(81)90002-9.
- [34] P.H. Hutton, S.B. Roy (2023), "Application of the practical salinity scale to the waters of San Francisco estuary", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **290**, DOI: 10.1016/j.ecss.2023.108380.
- [35] E. Lewis (1980), "The practical salinity scale 1978 and its antecedents", *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, **5**(1), pp.3-8, DOI: 10.1109/JOE.1980.1145448.
- [36] W. Gong, M. Mowlem, M. Kraft, et al. (2008), "Oceanographic sensor for in-situ temperature and conductivity monitoring", *OCEANS - MTS/IEEE Kobe Techno-Ocean*, pp.1-6, DOI: 10.1109/OCEANSKOB.2008.4530906.
- [37] X. Huang, R.W. Pascal, K. Chamberlain, et al. (2011), "A miniature, high precision conductivity and temperature sensor system for ocean monitoring", *IEEE Sensors Journal*, **11**, pp.3246-3252, DOI: 10.1109/JSEN.2011.2149516.
- [38] A. Hyldgard, I. Olafsdottir, M. Olesen, et al. (2005), "FISH & CHIPS: Four electrode conductivity/salinity sensor on a silicon multi-sensor chip for fisheries research", *IEEE Sensors*, pp.1124-1127, DOI: 10.1109/ICSENS.2005.1597902.
- [39] C. Huck, A. Poghosian, M. Bäcker, et al. (2014), "Capacitively coupled electrolyte-conductivity sensor based on high-k material of barium strontium titanate", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **198**, pp.102-109, DOI: 10.1016/j.snb.2014.02.103.
- [40] A. Kaidarova, M. Marengo, G. Marinaro, et al. (2018), "Flexible and biofouling independent salinity sensor", *Advanced Materials Interfaces*, **5**, DOI: 10.1002/admi.201801110.
- [41] A. Kaidarova, M. Marengo, G. Marinaro, et al. (2019a), "Flexible, four-electrode conductivity cell for biologging applications", *Results in Materials*, **1**, DOI: 10.1016/j.rinma.2019.100009.
- [42] D. Shi, N. Huang, L. Liu, et al. (2020), "Nanostructured boron-doped diamond electrode for seawater salinity detection", *Applied Surface Science*, **512**, DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145652.
- [43] Z. Liao, J. Jing, R. Gao, et al. (2022), "A direct-reading MEMS conductivity sensor with a parallel-symmetric four-electrode configuration", *Micromachines*, **13**(7), DOI: 10.3390/mi13071153.
- [44] A. Hyldgård, D. Mortensen, K. Birkelund, et al. (2008), "Autonomous multi-sensor micro-system for measurement of ocean water salinity", *Sensors and Actuators A: Physical*, **147**(2), pp.474-484, DOI: 10.1016/j.sna.2008.06.004.
- [45] A.J. Skinner, M.F. Lambert (2011), "An automatic soil pore-water salinity sensor based on a wetting-front detector", *IEEE Sensors Journal*, **11**(1), pp.245-254, DOI: 10.1109/JSEN.2010.2051325.
- [46] M. Sophocleous, J.K. Atkinson (2015), "A novel thick-film electrical conductivity sensor suitable for liquid and soil conductivity measurements", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **213**, pp.417-422, DOI: 10.1016/j.snb.2015.02.110.
- [47] O.L. Bo, E. Nyfors (2002), "Application of microwave spectroscopy for the detection of water fraction and water salinity in water/oil/gas pipe flow", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **305**, pp.345-353, DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01130-4.
- [48] J.S. Daniels, N. Pourmand (2007), "Label-free impedance biosensors: Opportunities and challenges", *Electroanalysis*, **19**, pp.1239-1257, DOI: 10.1002/ELAN.200603855.
- [49] P. Kubáň, P.C. Hauser (2009), "Ten years of axial capacitively coupled contactless conductivity detection for CZE - a review", *Electrophoresis*, **30**, pp.176-188, DOI: 10.1002/ELPS.200800478.
- [50] I. Hussain, M. Das, K.U. Ahamad, et al. (2017), "Water salinity detection using a smartphone", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **239**, pp.1042-1050, DOI: 10.1016/J.SNB.2016.08.102.
- [51] V. Urdanoz, E. Amezketa, I. Claveria, et al. (2008), "Mobile and georeferenced electromagnetic sensors and applications for salinity assessment", *Spanish Journal of Agricultural Research*, **6**(3), pp.469-478, DOI: 10.5424/SJAR/2008063-339.
- [52] W.C. Lin, K. Brondum, C.W. Monroe, et al. (2017), "Multifunctional water sensors for pH, ORP, and conductivity using only microfabricated platinum electrodes", *Sensors*, **17**, DOI: 10.3390/S17071655.
- [53] C. Wu, W. Gao, J. Zou, et al. (2020), "Design and batch microfabrication of a high precision conductivity and temperature sensor for marine measurement", *IEEE Sensors Journal*, **20**, pp.10179-10186, DOI: 10.1109/JSEN.2020.2992730.
- [54] A. Kaidarova, M. Marengo, N.R. Gerdali, et al. (2019b), "Flexible conductivity, temperature, and depth sensor for marine environment monitoring", *Proceedings of IEEE Sensors*, pp.1-4, DOI: 10.1109/SENSOR43011.2019.8956824.
- [55] R. Feistel, D.G. Wright, K. Miyagawa, et al. (2008), "Mutually consistent thermodynamic potentials for fluid water, ice and seawater: A new standard for oceanography", *Ocean Science*, **4**, pp.275-291, DOI: 10.5194/OS-4-275-2008.
- [56] S. Seitz, R. Feistel, D.G. Wright, et al. (2011), "Metrological traceability of oceanographic salinity measurement results", *Ocean Science*, **7**, pp.45-62, DOI: 10.5194/OS-7-45-2011.
- [57] J.D. Rhoades (1996), "Chapter 14: Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids", *Methods of Soil Analysis, Part 3: Chemical Methods*, pp.417-435, DOI: 10.2136/SSSABOOKSER5.3.C14.
- [58] N. Singh, Y. Gautam, M. Balakrishnan, et al. (2021), "Separation of lignin from pulp and paper mill wastewater using forward osmosis process", *Materials Today: Proceedings*, **47**, pp.1423-1429, DOI: 10.1016/J.MATPR.2021.03.215.
- [59] P. Tripathi, V. Kumar, G. Joshi, et al. (2013), "A comparative study on physico-chemical properties of pulp and paper mill effluent", *Journal of Engineering Research and Applications*, **3**(6), pp.811-818.
- [60] M.L. Menn, P.A.G. Albo, S. Lago, et al. (2019), "The absolute salinity of seawater and its measurands", *Metrologia*, **56**(1), DOI: 10.1088/1681-7575/AAEA92.

Nâng cao vận tốc gió tới hạn cho cầu nhịp lớn bằng cách lắp các tấm mỏng lên các dây cáp về một phía của dầm cầu

Trần Ngọc An*, Vũ Thị Khánh Chi, Nguyễn Thiện Thành

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam, 484 Lạch Tray, phường Lê Chân, TP Hải Phòng, Việt Nam

Ngày nhận bài 24/3/2025; ngày chuyển phản biện 26/3/2025; ngày nhận phản biện 15/4/2025; ngày chấp nhận đăng 21/4/2025

Tóm tắt:

Việc nâng cao vận tốc gió tới hạn cho cầu nhịp lớn bằng phương pháp khí động nhận được sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu. Khác với biện pháp cơ học, biện pháp khí động được thực hiện với sự thay đổi lực gió tác dụng lên cầu, từ đó nâng cao ổn định khí động của cầu tương ứng. Để thay đổi lực gió tác dụng lên cầu, có thể lắp các tấm mỏng vào một phía của dầm cầu hoặc vào dây cáp. Bài báo này tập trung trình bày việc nâng cao ổn định khí động của dầm cầu khi lắp các tấm mỏng vào dây cáp, có xét đến việc bố trí về phía thượng lưu và hạ lưu so với hướng gió. Số lượng các tấm mỏng lắp trên một nhánh dây cũng được khảo sát. Phương pháp bước lắp hiệu chỉnh (RSBS) được sử dụng để tính toán vận tốc gió flutter tới hạn. Các kết quả mô phỏng số cho thấy, việc lắp các tấm mỏng về phía hạ lưu luồng gió cho hiệu quả rõ rệt. Hiệu quả nâng cao vận tốc gió tới hạn sẽ tăng lên khi số lượng các tấm mỏng trên một nhánh dây tăng. Hướng nghiên cứu của bài báo có thể áp dụng cho các cầu trong thực tế tại Việt Nam và các tính toán có thể mở rộng cho trường hợp mô hình toàn cầu.

Từ khóa: dây cáp, điều khiển thụ động, hiện tượng flutter, mặt cắt dầm cầu, phương pháp bước lắp hiệu chỉnh, tấm mỏng.

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.8, 2.1

Improving the critical flutter wind speed of long-span bridges by installing flaps on one side of the hangers

Ngoc An Tran*, Thi Khanh Chi Vu, Thien Thanh Nguyen

Vietnam Maritime University, 484 Lach Tray Street, Le Chan Ward, Hai Phong City, Vietnam

Received 24 March 2025; revised 15 April 2025; accepted 21 April 2025

Abstract:

Improving the critical flutter wind speed for long-span bridges through aerodynamic methods has attracted significant research interest. Unlike mechanical methods, aerodynamic solutions aim to modify the wind forces acting on the bridge, thereby enhancing its aerodynamic stability. These modifications can be achieved by installing flaps either on the bridge deck or on the hangers. This article focuses on improving the aerodynamic stability of the bridge deck by installing flaps on the hangers, considering installation on the upstream and downstream sides relative to the wind direction. The number of flaps installed on a suspender is also investigated. The revised step-by-step method is used to calculate the critical flutter wind speed. Numerical simulation results show that installing the flaps on the downstream side of the wind flow yields a significant improvement. The efficiency of enhancing the critical flutter wind speed increases as the number of flaps on the suspender increases. The computational approach presented in this article can be extended to full-bridge models. The research direction of the paper can be applied to bridges in practice in Vietnam.

Keywords: bridge deck section, flaps, flutter, hangers, passive vibration control, revised step-by-step method.

Classification numbers: 1.3, 1.8, 2.1

*Tác giả liên hệ: Email: antn.ctt@vimaru.edu.vn

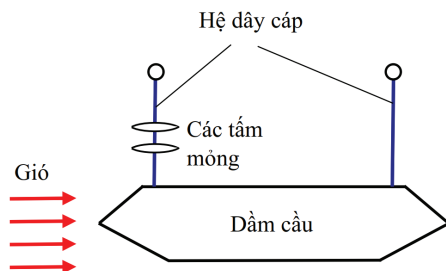
1. Đặt vấn đề

Bên cạnh biện pháp cơ học, việc sử dụng các biện pháp khí động để nâng cao vận tốc gió tới hạn đã được thực hiện trong nhiều nghiên cứu. Ban đầu, biện pháp khí động bằng cách lắp các tấm mỏng được áp dụng trong lý thuyết cánh [1, 2], sau đó được mở rộng áp dụng cho trường hợp dầm cầu chịu tác dụng của gió. Trong nghiên cứu của D.C.D. Arco và cs (1999) [3], các tác giả đề xuất bố trí các tấm mỏng nổi cứng vào dầm cầu hoặc dây cáp, các kết quả mô phỏng số được thực hiện với cầu Great Belt. Việc bố trí các tấm mỏng ở hai bên dầm cầu đã được đề cập và tiến hành mô phỏng số với mô hình mặt cắt [4, 5] và mô hình toàn cầu [6, 7]. Trong nghiên cứu của P.D. Huynh và cs (2013) [8], các tác giả tiếp tục phát triển hướng nghiên cứu bố trí các tấm mỏng ở hai bên dầm cầu, các kết quả mô phỏng số cũng như thực nghiệm cho thấy hiệu quả với cả hiện tượng dao động uốn xoắn với luồng gió thổi đều (flutter) và dao động với luồng gió rối (buffeting). Trong nghiên cứu của T. Huynh và cs (2001) [9], các tác giả đưa ra giải pháp bố trí các tấm mỏng ở phía dưới dầm cầu, biện pháp điều khiển là chủ động. Một số nghiên cứu đã cho thấy sự hiệu quả khi lắp các tấm mỏng nổi cứng vào dầm cầu, sự hiệu quả nâng cao ổn định khí động sẽ tăng lên khi bố trí độ lệch tâm tăng [10, 11].

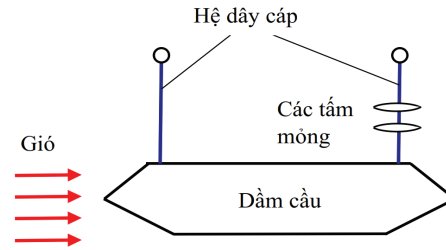
Trong nội dung bài báo này, các tác giả đề xuất một hướng tiếp cận khác, đó là bố trí các tấm mỏng vào hệ dây cáp nhưng chỉ bố trí về một phía. Việc bố trí về một phía sẽ làm giảm số lượng các tấm mỏng phải lắp trên cầu. Vị trí bố trí của các tấm mỏng ở phía thượng lưu và hạ lưu của luồng gió cũng được đề cập. Phương pháp tính toán được sử dụng là phương pháp bước lặp hiệu chỉnh (Revised step-by-step method - RSBS) [12]. Các kết quả tính toán sẽ được áp dụng mô phỏng số cho cầu Great Belt.

2. Mô hình tính toán

Xét mô hình mặt cắt dầm cầu với hai bậc tự do [13, 14]. Dầm cầu có khối lượng và momen quán tính khối trên một đơn vị dài là m và I . Độ cứng chống uốn và chống xoắn của dầm cầu lần lượt là k_h và k_a . Độ cản uốn và độ cản xoắn lần lượt là c_h và c_a . Các chuyển vị của dầm cầu theo phương uốn và xoắn là h và α . Bố trí các tấm mỏng lên dây cáp ở phía thượng lưu (hình 1) và hạ lưu (hình 2) của luồng gió. Các tấm mỏng có bề rộng B_p , khối lượng m_p , số lượng các tấm mỏng bố trí trên một nhánh dây là n . Khoảng cách từ tấm mỏng đến khối tâm dầm cầu là e .



Hình 1. Bố trí các tấm mỏng lên dây cáp ở phía thượng lưu của luồng gió (mô hình A).



Hình 2. Bố trí các tấm mỏng lên dây cáp ở phía hạ lưu của luồng gió (mô hình B).

Để thiết lập hệ phương trình chuyển động của dầm cầu dưới tác dụng của gió khi lắp các tấm mỏng, trong bài báo này sử dụng phương pháp Lagrange.

Đối với mô hình A, hệ phương trình chuyển động có dạng

$$(m + m_f)\ddot{h} + c_h\dot{h} + k_h h = L_h + nL_f \quad (1a)$$

$$[I + m_f e^2]\ddot{\alpha} = -k_a \alpha - c_a \dot{\alpha} + M_a + nM_f - n e L_f \quad (1b)$$

Đối với mô hình B, hệ phương trình chuyển động có dạng

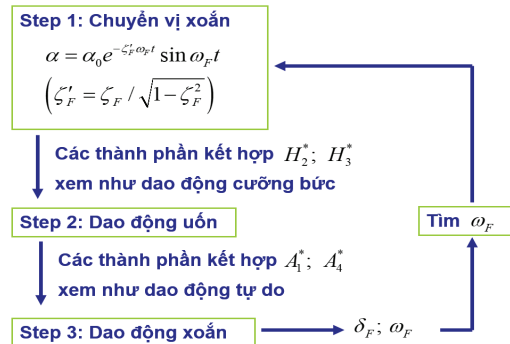
$$(m + m_f)\ddot{h} + c_h\dot{h} + k_h h = L_h + nL_f \quad (2a)$$

$$[I + m_f e^2]\ddot{\alpha} = -k_a \alpha - c_a \dot{\alpha} + M_a + nM_f + n e L_f \quad (2b)$$

trong đó: L_h và M_a là lực nâng và momen do gió tác dụng lên dầm cầu. Phương trình của L_h và M_a được trình bày trong một số nghiên cứu trước đây [13, 14]. Các hệ số lực gió thông thường được xác định bằng thực nghiệm. Đối với cầu Great Belt, các hệ số này được tính xấp xỉ đa thức như nghiên cứu của N.V. Khang và cs (2016) [15]. Lực nâng và momen khí động tác dụng lên một tấm mỏng được ký hiệu là L_f và M_f và được tính toán như nghiên cứu của U. Starossek (1992) [16].

3. Phương pháp bước lặp hiệu chỉnh

Để tính toán vận tốc gió flutter tới hạn, có ba phương pháp mạnh là phân tích trị riêng phức [13, 14], ký hiệu số phức [16] và bước lặp hiệu chỉnh RSBS [12]. Trong nội dung bài báo này sử dụng phương pháp bước lặp hiệu chỉnh do ưu điểm có thể khảo sát được tần số flutter và độ cản Loga trên toàn miền vận tốc gió. Sơ đồ phương pháp RSBS được trình bày như ở hình 3.



Hình 3. Sơ đồ phương pháp Revised step-by-step method. Step: Bước.

Sử dụng phương pháp bước lặp RSBS, ta xây dựng được hai phương trình đại số phi tuyến tương ứng với ba ẩn số là vận tốc gió U , độ cân Loga δ_F và tần số flutter ω_F . Với mỗi giá trị vận tốc gió U ta tìm được δ_F và ω_F tương ứng.

4. Kết quả và bàn luận

Xét mặt cắt cầu Great Belt với các thông số cho như trên bảng 1. Vận tốc gió flutter tới hạn khi không lắp các tấm mỏng là 40,1 m/s [15].

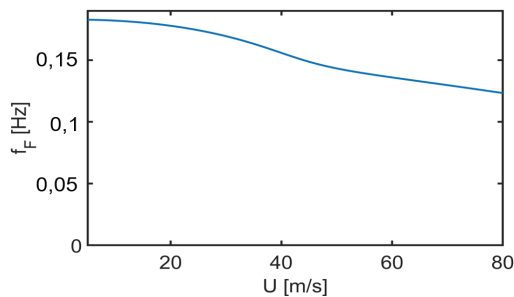
Bảng 1. Các thông số của cầu Great Belt [15].

Thứ tự	Các thông số	Ký hiệu	Giá trị	Đơn vị
1	Bề rộng dầm cầu	B	31	m
2	Độ lệch tâm	e	13,5	m
3	Khối lượng trên một đơn vị dài	m	$17,8 \times 10^3$	kg/m
4	Momen quán tính khối trên một đơn vị dài	I	$2,173 \times 10^6$	kgm ² /m
5	Tần số dao động uốn	ω_h	0,62	rad/s
6	Tần số dao động xoắn	ω_a	1,17	rad/s
7	Độ cân Lehr uốn	ζ_h	0	
8	Độ cân Lehr xoắn	ζ_a	0	

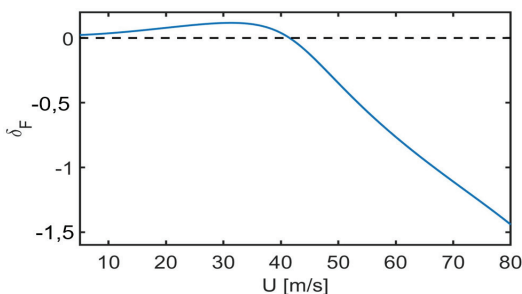
Bố trí các tấm mỏng với bề rộng $B_f=0,1B$ như nghiên cứu của D.C.D. Arco và cs (1999) [3]. Sự hiệu quả của việc lắp các tấm mỏng lên dây cáp ở phía thượng lưu và hạ lưu luồng gió được trình bày trong mục tiếp theo.

4.1. Các tấm mỏng lắp lên dây cáp phía thượng lưu luồng gió - mô hình A

Xét lắp tấm mỏng với số lượng $n=1$. Sự biến thiên tần số flutter và độ cân Loga được thể hiện như trên hình 4 và 5. Vận tốc gió tới hạn là 41,5 m/s. Hiệu quả nâng cao vận tốc gió tới hạn là 3,49%.

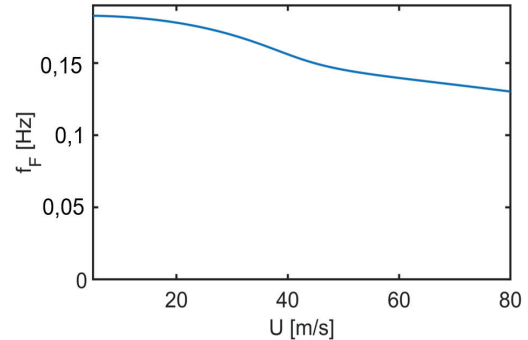


Hình 4. Biến thiên tần số flutter f_F theo vận tốc gió U . Mô hình A ($n=1$).

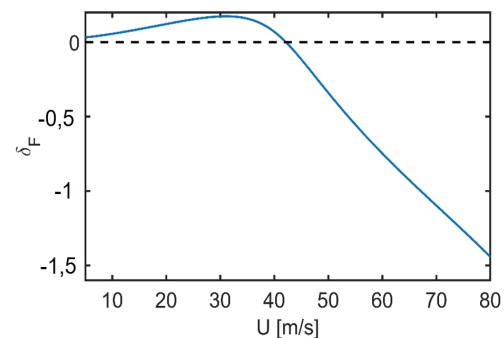


Hình 5. Biến thiên độ cân Loga δ_F theo vận tốc gió U . Mô hình A ($n=1$).

Tiếp tục xét lắp tấm mỏng với số lượng $n=2$. Sự biến thiên tần số flutter và độ cân Loga được thể hiện như trên hình 6 và 7. Vận tốc gió tới hạn là 42,1 m/s. Hiệu quả nâng cao vận tốc gió tới hạn là 4,99%.



Hình 6. Biến thiên tần số flutter f_F theo vận tốc gió U . Mô hình A ($n=2$).

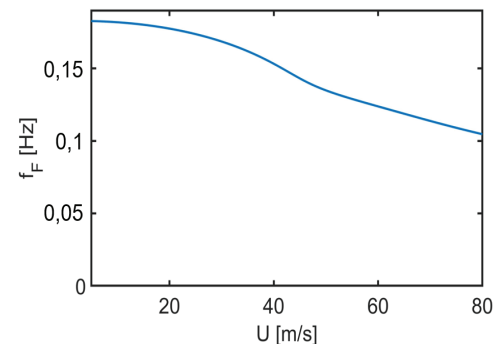


Hình 7. Biến thiên độ cân Loga δ_F theo vận tốc gió U . Mô hình A ($n=2$).

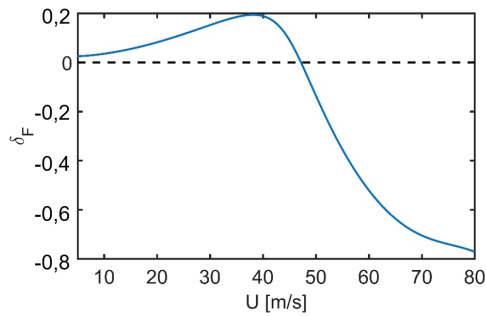
Như vậy, có thể nhận thấy rằng, việc bố trí các tấm mỏng lên dây cáp về phía thượng lưu của luồng gió là không có hiệu quả cao.

4.2. Các tấm mỏng lắp lên dây cáp phía hạ lưu luồng gió - mô hình B

Xét lắp tấm mỏng với số lượng $n=1$. Sự biến thiên tần số flutter và độ cân Loga được thể hiện như trên hình 8 và 9. Vận tốc gió tới hạn là 47,1 m/s. Hiệu quả nâng cao vận tốc gió tới hạn là 17,46%.

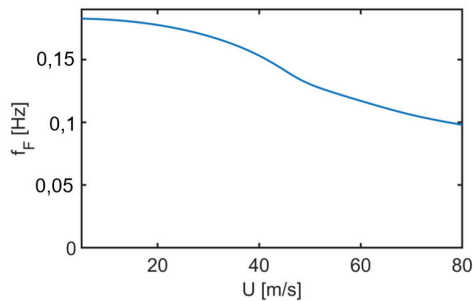


Hình 8. Biến thiên tần số flutter f_F theo vận tốc gió U . Mô hình B ($n=1$).

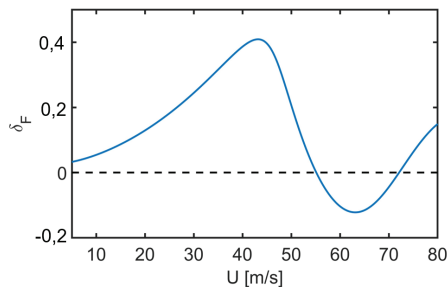


Hình 9. Biến thiên độ cản Loga δ_F theo vận tốc gió U . Mô hình B ($n=1$).

Tiếp tục xét lắp tấm mỏng với số lượng $n=2$. Sự biến thiên tần số flutter và độ cản Loga được thể hiện như trên hình 10 và 11. Vận tốc gió tới hạn là 55,1 m/s. Hiệu quả nâng cao vận tốc gió tới hạn là 37,41%.



Hình 10. Biến thiên tần số flutter f_F theo vận tốc gió U . Mô hình B ($n=2$).



Hình 11. Biến thiên độ cản Loga δ_F theo vận tốc gió U . Mô hình B ($n=2$).

5. Kết luận

Bài báo đã trình bày một cách bố trí mới nhằm nâng cao vận tốc gió flutter tới hạn, đó là lắp các tấm mỏng lên dây cáp về một phía của dầm cầu. Các kết quả mô phỏng số cho thấy việc lắp các tấm mỏng lên dây cáp về phía thượng lưu của luồng gió là không hiệu quả. Trong khi đó, lắp các tấm mỏng lên các dây cáp về phía hạ lưu của luồng gió đem lại hiệu quả rõ rệt. Việc lắp các tấm mỏng về một bên sẽ là một giải pháp hữu ích khi số lượng các tấm mỏng bố trí lên dây cáp không quá nhiều. Các nghiên cứu trong bài báo có thể mở rộng áp dụng cho mô hình toàn cầu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số DT24-25.93. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Y.C. Fung (1995), *An Introduction to The Theory of Aeroelasticity*, Dover Publications, Inc., New York, 512pp.
- [2] R.L. Bisplinghoff, H. Ashley, R.L. Halfman (1995), *Aeroelasticity*, Dover Publications, Inc., 880pp.
- [3] D.C.D. Arco, A.C. Aparicio (1999), "Improving suspension bridge wind stability with aerodynamic appendages", *Journal of Structural Engineering*, **125**(12), pp.1367-1375, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9445(1999)125:12(1367).
- [4] P. Omenzetter, K. Wilde, Y. Fujino (2000a), "Suppression of wind-induced instabilities of a long span bridge by a passive deck-flaps control system: Part I: Formulation", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **87**(1), pp.61-79, DOI: 10.1016/S0167-6105(00)00016-7.
- [5] P. Omenzetter, K. Wilde, Y. Fujino (2000b), "Suppression of wind-induced instabilities of a long span bridge by a passive deck-flaps control system: Part II: Numerical simulations", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **87**(1), pp.80-91, DOI: 10.1016/S0167-6105(00)00016-7.
- [6] P. Omenzetter, K. Wilde, Y. Fujino (2002a), "Study of passive deck-flaps flutter control system of full bridge model. I: Theory", *Journal of Engineering Mechanics*, **128**(3), pp.264-279, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(2002)128:3(264).
- [7] P. Omenzetter, K. Wilde, Y. Fujino (2002b), "Study of passive deck-flaps flutter control system of full bridge model. II: Results", *Journal of Engineering Mechanics*, **128**(3), pp.280-286, DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9399(2002)128:3(264).
- [8] P.D. Huynh, N.N. Trung (2013), "Flutter and buffeting control of long-span suspension bridge by passive flaps: Experiment and numerical simulation", *International Journal of Aeronautical and Space Sciences*, **14**(1), pp.46-57, DOI: 10.5139/IJASS.2013.14.1.46.
- [9] T. Huynh, P.T. Christensen (2001), "Suspension bridge flutter for girders with separate control flaps", *Journal of Bridge Engineering*, **6**(3), pp.168-175, DOI: 10.1061/(ASCE)1084-0702(2001)6:3(168).
- [10] U. Starossek, R.T. Starossek (2021), "Parametric flutter analysis of bridges stabilized with eccentric wings", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **211**, DOI: 10.1016/j.jweia.2021.104566.
- [11] U. Starossek, T. Ferenczi, J. Priebe (2018), "Eccentric-wing flutter stabiliser for bridges - Analysis, tests, design, and costs", *Engineering Structures*, **172**(1), pp.1073-1080, DOI: 10.1016/j.engstruct.2018.06.056.
- [12] M. Matsumoto, H. Matsumiya, S. Fujiwara, et al. (2010), "New consideration on flutter properties based on step-by-step analysis", *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, **98**(8-9), pp.429-437, DOI: 10.1016/j.jweia.2010.02.001.
- [13] E. Simiu, R.H. Scanlan (1996), *Wind Effects on Structures*, John Wiley & Sons, 3rd Edition, 704pp.
- [14] C. Dyrbye, S.O. Hansen (1999), *Wind Loads on Structures*, John Wiley & Sons, 244pp.
- [15] N.V. Khang, A. Seils, T.N. An, et al. (2016), "An improvement of the step-by-step analysis method for study on passive flutter control of a bridge deck", *Archive of Applied Mechanics*, **86**, pp.557-573, DOI: 10.1007/s00419-015-1046-z.
- [16] U. Starossek (1992), *Brückendynamik-Winderregte Schwingungen von Seilbrücken*, Braunschweig, Wiesbaden, Vieweg, 262pp.

Tính toán trao đổi nhiệt từ các hạt đến bề mặt trao đổi nhiệt trong công đoạn làm nguội của sấy đường tinh luyện bằng phương pháp tầng sôi xung khí

Phạm Quang Phú¹, Bùi Trung Thành^{1*}, Lê Anh Đức²

¹Khoa Công nghệ Nhiệt lạnh, Trường Đại học Công nghiệp TP Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bao, phường Hạnh Thông, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Cơ khí Công nghệ, Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh, khu phố 33, phường Linh Trung, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 4/5/2024; ngày chuyển phản biện 6/5/2024; ngày nhận phản biện 16/5/2024; ngày chấp nhận đăng 20/5/2024

Tóm tắt:

Trong quy trình sấy khô vật liệu, sau khi vật liệu sấy đạt đến độ ẩm mong muốn, bước tiếp theo là phải làm mát vật liệu về nhiệt độ môi trường bảo quản. Trong thực tế, có nhiều giải pháp làm mát vật liệu, nhưng phương pháp sử dụng ống trao đổi nhiệt có chứa môi chất làm mát được coi là một giải pháp hiệu quả. Bài báo trình bày tính toán truyền nhiệt từ lớp hạt đường tinh luyện (RS) trạng thái hóa sôi tối thiểu đến bề mặt trao đổi nhiệt. Nghiên cứu đã làm sáng tỏ mối quan hệ giữa hệ số trao đổi nhiệt đối lưu của hạt sấy nóng với bề mặt trao đổi nhiệt cũng như mối tương quan của nó với kích thước hạt. Cụ thể, đối với hạt đường RS có kích thước $\leq 0,8$ mm thì hệ số trao đổi nhiệt đối lưu được xác định là $251,17 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Ngược lại, đối với các hạt có kích thước khoảng 1,0 mm thì hệ số trao đổi nhiệt đối lưu được xác định là $172,66 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hệ số trao đổi nhiệt đối lưu phụ thuộc vào kích thước hạt. Các hạt nhỏ hơn có hệ số trao đổi nhiệt đối lưu lớn hơn. Cụ thể với hạt đường RS, kích thước các hạt nhỏ hơn 20% so với mẫu chuẩn thì hệ số trao đổi nhiệt đối lưu cao hơn 45%.

Từ khóa: đường kính hạt, hệ số trao đổi nhiệt đối lưu, tầng sôi xung khí, truyền nhiệt.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5, 2.10

Calculation on heat transfer from the particles to the heat exchange surface during the cooling stage of refined standard sugar drying using the pulsed fluidised bed

Quang Phu Pham¹, Trung Thanh Bui^{1*}, Anh Duc Le²

¹Faculty of Heat and Refrigeration Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City, 12 Nguyen Van Bao Street, Hanh Thong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Faculty of Engineering and Technology, Nong Lam University Ho Chi Minh City, Quarter 33, Linh Trung Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 4 May 2024; revised 16 May 2024; accepted 20 May 2024

Abstract:

During material drying, after the material has been dried to the desired moisture content, the next step in the drying process is to cool the dried materials to the storage temperature. In practice, there are many solutions for cooling the material, but the method of using a heat exchange tube containing a cooling medium is considered an effective solution. The article presents the calculation of heat transfer from the refined standard (RS) sugar granule layers in the minimum pulsed fluidised state to the heat exchange surface. The study has clarified the relationship between the convection heat transfer coefficient of the hot-dried granules and the heat exchange surface, as well as its correlation with the particle size. Specifically, for RS sugar granules with a size equal to or less than 0.8 mm, the convection heat transfer coefficient is determined to be $251.17 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Conversely, for particles with a size of about 1.0 mm, the heat transfer coefficient is determined to be $172.66 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. The study results showed that the convective heat transfer coefficient depends on the particle size. Smaller particles have larger convective heat transfer coefficients. Specifically, with RS sugar particles, the particle diameter is 20% smaller but the convective heat transfer coefficient is 45% higher.

Keywords: convective heat transfer coefficient, heat transfer, particle diameter, pulsed fluidised bed.

Classification numbers: 1.3, 2.5, 2.10

*Tác giả liên hệ: Email: buitrungthanh@iuh.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Phương pháp làm mát sản phẩm đối với sấy tầng sôi sau quá trình sấy, hiệu quả và tiết kiệm diện tích lắp đặt là sử dụng các bề mặt truyền nhiệt (BMTN) đặt bên trong buồng sấy. Quá trình truyền nhiệt diễn ra trong vùng hòa trộn giữa hạt đã được sấy và không khí làm mát thổi vào và bề mặt truyền nhiệt có nhiệt độ thấp [1]. Nghiên cứu của J.C. Chen (2003) [1] đã đưa ra một phương trình xác định hệ số trao đổi nhiệt giữa các hạt và BMTN theo công thức sau:

$$\alpha_{bs} = \frac{q}{a_s (T_b - T_s)} \quad (1)$$

trong đó: α_{bs} là hệ số trao đổi nhiệt giữa các hạt và BMTN, W/(m².K); q là dòng nhiệt, W; a_s là diện tích bề mặt tiếp xúc, m²; T_s là nhiệt độ của bề mặt truyền nhiệt, K; T_b là nhiệt độ của lớp hạt, K. Trong phương trình này, giả thiết rằng không có sự chênh lệch nhiệt độ đáng kể giữa không khí và các hạt vật liệu.

Vấn đề truyền nhiệt từ lớp hạt sang BMTN cũng đã nhận được sự chú ý đáng kể từ các nhà nghiên cứu khác. Theo J.S.M. Botterill (1975) [2] và S.N. Oka và cs (2004) [3], các khía cạnh chính của hệ số trao đổi nhiệt (HSTN) giữa các hạt rắn và BMTN đã được làm sáng tỏ: HSTN (α_{bs}) lớn hơn nhiều lần so với hệ số trao đổi nhiệt đối lưu giữa pha hạt và pha khí. HSTN tăng tuyến tính với vận tốc khí làm giả lỏng các hạt và đạt giá trị cực đại ở vận tốc khí cao nhất trong lớp hạt. Hơn nữa, độ lớn của HSTN này bị ảnh hưởng bởi kích thước của các hạt, giá trị này giảm khi kích thước hạt tăng.

Theo J.R. Howard (1989) [4], có sự truyền nhiệt nhanh chóng xảy ra giữa lớp hạt khô nóng và không khí làm mát, dẫn đến giảm nhiệt độ của các hạt vật liệu. Điều này dẫn đến các hạt được làm nguội đi một cách nhanh chóng. Công suất truyền nhiệt từ các hạt vật liệu nóng đến thiết bị trao đổi nhiệt làm mát phụ thuộc vào diện tích BMTN cần thiết.

Nghiên cứu này nhằm mục đích làm sáng tỏ sự truyền nhiệt giữa lớp hạt đường RS tầng sôi xung khí với BMTN, ứng dụng trong làm mát và ngay cả trong sấy đường.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

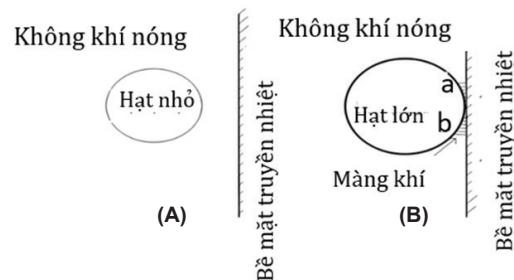
Hệ số trao đổi nhiệt giữa các hạt rắn giả lỏng và BMTN tiếp xúc với các hạt (α_{bs}) gồm 3 thành phần cơ bản [4]: (i) Sự trao đổi nhiệt xảy ra khi các hạt vật liệu gặp BMTN (các hạt tiếp xúc ở đây và ngay lập tức được thay thế bằng các hạt mới). Thành phần trao đổi nhiệt này được gọi là “hệ số trao đổi nhiệt đối lưu pha hạt” (α_{pc}); (ii) Trao đổi nhiệt diễn ra giữa không khí nóng và bề mặt nhận nhiệt tương ứng, được gọi là “hệ số trao đổi nhiệt đối lưu pha khí” (α_{gc}); (iii) Trao đổi nhiệt bức xạ với hệ số trao đổi nhiệt bức xạ tương ứng (α_{rad}). Do đó, hệ số trao đổi nhiệt từ các hạt sấy đến BMTN (α_{bs}) được biểu thị theo công thức:

$$\alpha_{bs} = \alpha_{pc} + \alpha_{gc} + \alpha_{rad} \quad (2)$$

Mối quan hệ giữa hệ số trao đổi nhiệt và các thông số công nghệ phụ thuộc vào loại hạt cụ thể, tính chất nhiệt của khí, chế độ hoạt động của lớp hạt và trạng thái của lớp hạt [1]. Để làm rõ cơ chế truyền nhiệt, từng thành phần này cần được kiểm tra riêng biệt.

2.1. Thành phần đối lưu pha hạt

Cơ chế truyền nhiệt đối lưu được mô tả ở hình 1.



Hình 1. Mô tả một hạt nóng tiếp xúc với bề mặt lạnh. (A) Các hạt ở xa bề mặt, bỏ qua sự truyền nhiệt; **(B)** Hạt tiếp xúc tại bề mặt, hầu hết nhiệt truyền qua lớp khí mỏng gần đường cong A-B.

Thực hiện xem xét một hạt riêng biệt, ban đầu ở nhiệt độ cao, tiếp xúc nhanh với bề mặt được làm mát trước khi di chuyển ra xa. Quá trình này lặp lại liên tục với các hạt khác. Sự tương tác giữa các hạt rắn và bề mặt xảy ra trong một khoảng cách khi các hạt tiếp xúc. N.A. Decker và cs (1981) [5] đã làm sáng tỏ dòng nhiệt truyền từ lớp hạt sang BMTN, xảy ra thông qua lớp khí ngăn cách hạt với bề mặt. Quá trình truyền nhiệt này ngừng lại ngay khi một hạt di chuyển ra xa cho đến khi một hạt mới tiếp cận bề mặt. Lượng nhiệt nhận được tại BMTN bị ảnh hưởng bởi các yếu tố [4]:

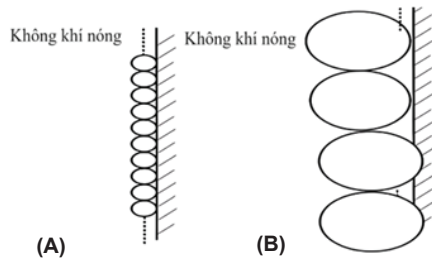
(i) Thời gian tiếp xúc hạt (τ_p) và tần suất tiếp xúc (f_p): Thời gian tiếp xúc càng ngắn và tần suất tiếp xúc của các hạt với bề mặt càng cao thì thời gian trung bình để đạt được chênh lệch nhiệt độ ΔT giữa các hạt và bề mặt càng lớn.

(ii) Hệ số dẫn nhiệt của pha khí: Khí có hệ số dẫn nhiệt cao hơn cho phép nhiệt truyền nhanh hơn. Hệ số dẫn nhiệt của chất khí thấp hơn chất rắn. Đây cũng là yếu tố hạn chế trong quá trình truyền nhiệt.

(iii) Nhiệt dung riêng của các hạt: Nhiệt dung riêng của các hạt càng lớn thì nhiệt độ của chúng càng giảm trong quá trình tiếp xúc. Do đó, thời gian để đạt được chênh lệch nhiệt độ trung bình đáng kể giữa các hạt và bề mặt dài hơn.

(iv) Kích thước của các hạt và số lượng hạt tiếp xúc trên một đơn vị diện tích bề mặt: Diện tích BMTN tiếp xúc với các hạt càng lớn thì lượng nhiệt nhận được từ bề mặt truyền nhiệt càng lớn. Ngoài ra, nếu các hạt tiếp cận và rời khỏi bề mặt truyền nhiệt theo cụm hoặc dưới dạng các hạt tĩnh (hình 2), các hạt nhỏ hơn có mật độ tiếp xúc cao hơn và đường truyền nhiệt qua lớp khí mỏng gần bề mặt sẽ ngắn hơn. Do đó, để tăng cường truyền nhiệt giữa lớp hạt và bề mặt, cần phải có các hạt tĩnh với mật độ cao nhất và kích thước hạt nhỏ nhất.

Điều này sẽ dẫn đến thời gian tiếp xúc ngắn nhất và tần suất tiếp xúc cao nhất, kết hợp với chất khí có độ dẫn nhiệt tốt nhất. Hình 2A minh họa các hạt nhỏ với nhiều điểm tiếp xúc, với hầu hết bề mặt hạt tiếp xúc với bề mặt phẳng. Hình 2B cho thấy, các hạt lớn với ít điểm tiếp xúc hơn và ít hạt tiếp xúc với bề mặt phẳng hơn.



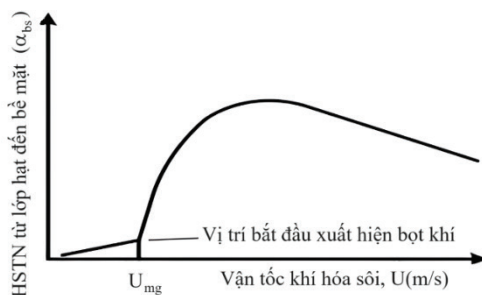
Hình 2. Minh họa ảnh hưởng của kích thước hạt đến số điểm tiếp xúc và lớp khí dày xuất hiện giữa các hạt và bề mặt tiếp xúc [4]. (A) Các hạt nhỏ với nhiều điểm tiếp xúc; (B) Các hạt lớn với ít điểm tiếp xúc.

Một số mô hình toán học đã được đề xuất để mô tả quá trình trao đổi nhiệt đối lưu liên quan đến các hạt. Tuy nhiên, nghiên cứu của S.N. Oka và cs (2004) [3] chỉ ra rằng, các mô hình này không hiệu quả do thiếu thông tin về các điều kiện gần bề mặt truyền nhiệt và các thông số chính, chẳng hạn như thời gian lưu riêng của các hạt và tần suất tiếp xúc.

Khi lớp hạt chuyển từ trạng thái tĩnh sang trạng thái sôi bọt thì tỷ lệ $U/U_{mg} = 1$ (U là vận tốc khí và U_{mg} là vận tốc hóa sôi tối thiểu) và hệ số trao đổi nhiệt tăng lên, vì các hạt di chuyển trong lớp khí (các hạt di động hơn). Sự hình thành bong bóng khí thúc đẩy sự hòa trộn các hạt trên khắp lớp hạt và làm cho các hạt di chuyển về phía BMTN.

Khi vận tốc khí tạo ra một lớp hạt sôi, hệ số trao đổi nhiệt tăng và đạt giá trị tối đa ở vận tốc khí U/U_{mg} trong khoảng 1,5 đến 2 [4].

Sau đó, hệ số truyền nhiệt giảm dần do dòng chảy của bọt khí ngày càng tăng, bao phủ BMTN. Hiệu ứng này là kết quả của việc khí làm cho lớp hạt lỏng ra, chống lại việc giảm thời gian lưu trú của hạt do hiện tượng sôi bọt mạnh.



Hình 3. Mối quan hệ giữa hệ số truyền nhiệt từ lớp hạt đến bề mặt truyền nhiệt và vận tốc khí để giả lỏng các hạt nhóm B trong phân loại Geldart [4].

Theo S.S. Zabrodsky và cs (1976) [6], những hiện tượng này liên quan đến sự tham gia của thành phần trao đổi nhiệt đối lưu của pha khí ảnh hưởng đến hệ số trao đổi nhiệt từ lớp hạt sôi bọt đến BMTN. Nói chung, rất khó để tách thành phần khí đối lưu khỏi thành phần hạt đối lưu, nhưng sự tương tác này bị ảnh hưởng bởi các hạt nhóm B (hình 3), hạt nhóm B được mô tả bởi D. Geldart (1972) [7]. Mối tương quan gần đúng của S.S. Zabrodsky và cs (1976) [6] đối với giá trị lớn nhất của hệ số trao đổi nhiệt từ lớp hạt đến bề mặt ($\alpha_{hs,max}$) trong điều kiện hạt nhóm B được thể hiện trong (phương trình 2) cho nhiệt độ lớp hạt dưới 600°C , tiêu chuẩn Reynolds ở vận tốc hóa sôi tối thiểu là hơn khoảng 12,5 ($Re_{mg} > 12,5$) và tiêu chuẩn Archimedes cũng nhỏ hơn khoảng ($Ar < 26000$). Nghiên cứu của S.S. Zabrodsky và cs (1976) [6] nhận ra 600°C là nhiệt độ mà trên đó thành phần truyền nhiệt bức xạ bắt đầu trở nên đáng kể.

Theo các thí nghiệm được thực hiện bởi J.S.M. Botterill và cs (1982) [8] trong điều kiện hoạt động hợp lý, giá trị thực tế của hệ số trao đổi nhiệt xấp xỉ 70% giá trị được tính bằng phương trình (3).

$$\alpha_{hs,max} = 35,8 \rho_p^{0,2} \lambda_g^{0,6} d_p^{-0,36} \quad (3)$$

trong đó: α là hệ số trao đổi nhiệt đối lưu, $\text{W}/(\text{m}^2.\text{K})$; ρ_p là khối lượng riêng của hạt, kg/m^3 ; λ_g là hệ số dẫn nhiệt của khí, $\text{W}/(\text{m.K})$; d_p là đường kính của hạt hình cầu, m.

Đối với các lớp hạt có tính chất như nhóm D trong phân loại của D. Geldart (1973) [9], với Reynolds, Re_{mg} vượt quá 12,5 và Archimedes, Ar lớn hơn 26000. Nghiên cứu của A.O.O. Denloye và cs (1987) [10] đã cung cấp một phương trình để tính giá trị lớn nhất của hệ số trao đổi nhiệt từ lớp hạt sôi tối thiểu đến BMTN ($\alpha_{pc,max}$):

$$\alpha_{pc,max} = 0,843 Ar^{0,15} \lambda_g / d_p \quad (4)$$

Trong (4), yêu cầu đường kính hình cầu của các hạt vật liệu phải lớn hơn 0,8 mm và nhiệt độ của lớp hạt không được vượt quá 600°C , Re_{mg} phải lớn hơn 12,5 và Ar phải lớn hơn khoảng 26000.

2.2. Thành phần đối lưu pha khí

Thành phần truyền nhiệt pha khí đối lưu (α_{gc}) đến BMTN trở nên quan trọng khi kích thước trung bình của lớp hạt lớn hơn 0,8 mm. Hơn nữa, nó trở nên quan trọng khi áp suất tĩnh của pha khí tăng lên, dẫn đến trạng thái dòng khí xung quanh các hạt thay đổi từ chảy tầng sang chảy chuyển tiếp hoặc chảy rối. Nghiên cứu của A.O.O. Deloye và cs (1978) [10] đã cung cấp các tương quan thực nghiệm theo phương trình 5.

$$\alpha_{gc} (d_p)^{0,5} = 0,86 \lambda_g Ar^{0,39} \quad (5)$$

Theo nghiên cứu của J.S.M. Botterill và cs (1984) [11], phương trình 5 cần được sử dụng một cách thận trọng vì nó dựa trên kết quả thí nghiệm từ một phạm vi kích thước tương đối hẹp và sự hiện diện của các hạt mịn có xu hướng

hạn chế dòng chảy hỗn loạn trong dòng khí thổi lên. Điều này giúp giải thích những phát hiện của L.P. Golan và cs (1979) [12] trong bối cảnh sử dụng một nhóm các hạt có kích thước lớn khác nhau. Sự thay đổi kích thước hạt có tác động nhỏ đến truyền nhiệt.

2.3. Thành phần bức xạ

Theo V.A. Borodulya và cs (1983) [13], truyền nhiệt do bức xạ trở nên đáng kể ở nhiệt độ 600°C. Việc đánh giá hệ số truyền nhiệt bức xạ (α_{rad}) có thể đạt được bằng cách kết hợp hai phương trình tỏa nhiệt cơ bản gồm phương trình (6) và (7).

$$q_{cv} = \alpha (t_g - t_p) \quad (6)$$

trong đó: q_{cv} là mật độ dòng nhiệt đối lưu (W/m^2), t_g là nhiệt độ không khí nóng (°C), t_p là nhiệt độ hạt (°C).

$$q_{rad} = \varepsilon \sigma (T_g^4 - T_s^4) \quad (7)$$

trong đó: ε là hệ số bức xạ phụ thuộc vào tính chất bức xạ của bề mặt và hình dạng hình học của nó; σ là hằng số Stefan-Boltzmann, $\sigma = 5,67.10^{-8} W/(m^2.K^4)$; T_s là nhiệt độ bề mặt, °C.

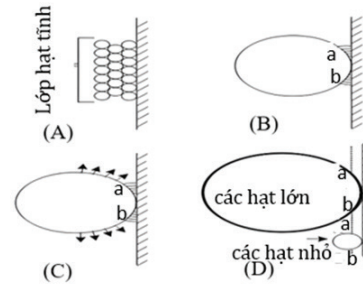
Ngoài ra, theo J.R. Howard (1989) [4] có một công thức để tính hệ số trao đổi nhiệt bức xạ khác:

$$\alpha_{rad} = \frac{\varepsilon_m \sigma}{T_b - T_s} (T_b^4 - T_s^4) \quad (8)$$

trong đó: ε_m là hệ số bức xạ của bề mặt, lấy xấp xỉ 0,6 [4]; T_s là nhiệt độ của BMTN, K.

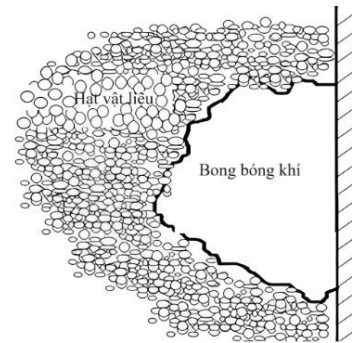
V.A. Borodulya và cs (1983) [13] đã chứng minh rằng, 2 thành phần này không hoàn toàn độc lập, không giống như truyền nhiệt bức xạ, một phần nhiệt bị mất vào trao đổi nhiệt đối lưu của lớp hạt và các hạt lớn hơn bị ảnh hưởng nhiều hơn so với các hạt nhỏ hơn.

Trong trường hợp truyền nhiệt phức tạp (hình 4), mô tả một khối các hạt đứng yên tiếp xúc với bề mặt làm mát. Nếu bề mặt của các hạt này có độ phát xạ bằng 0 (không bức xạ), có nghĩa là không có thành phần truyền nhiệt bức xạ, toàn bộ sự truyền nhiệt được thực hiện thông qua lớp khí giữa điểm (a) và điểm (b) của bề mặt bất kỳ hạt nào tiếp xúc với tấm phẳng (hình 4B). Tuy nhiên, khi bức xạ trên bề mặt của các hạt tăng lên, các hạt này trở nên “nhìn thấy được” trên bề mặt và bắt đầu truyền nhiệt lên vách thông qua truyền nhiệt bức xạ. Do đó, nhiệt độ của các hạt này bắt đầu giảm trong khi nhiệt độ của các hạt trong lớp hạt không thay đổi. Hơn nữa, nếu chúng ta xem xét một hạt tiếp xúc với vách một lần nữa (hình 4C), toàn bộ bề mặt của hạt sẽ bao gồm cả truyền nhiệt bức xạ và dẫn nhiệt qua lớp khí mỏng ngay bên cạnh điểm a và điểm b, dẫn đến nhiệt độ bề mặt thấp hơn và phân bố khác nhau (hình 4B). Do đó, mặc dù tốc độ truyền nhiệt tổng từ các hạt tăng lên, nhưng chỉ một phần nhỏ nhiệt được truyền qua lớp khí mỏng. Tóm lại, vì toàn bộ diện tích bề mặt của các hạt đang bức xạ, các hạt càng lớn thì phần diện tích bề mặt nơi nhiệt được dẫn qua khí trong khu vực điểm a và điểm b càng nhỏ (hình 4D).



Hình 4. Minh họa ảnh hưởng của truyền nhiệt bức xạ giữa hạt và bề mặt truyền nhiệt. (A) Vị trí các hạt nhỏ trạng thái tĩnh; **(B)** Các hạt lớn trạng thái tĩnh; **(C)** Các hạt lớn có truyền nhiệt dẫn nhiệt và truyền nhiệt bức xạ; **(D)** Hạt lớn và hạt nhỏ đan xen nhau.

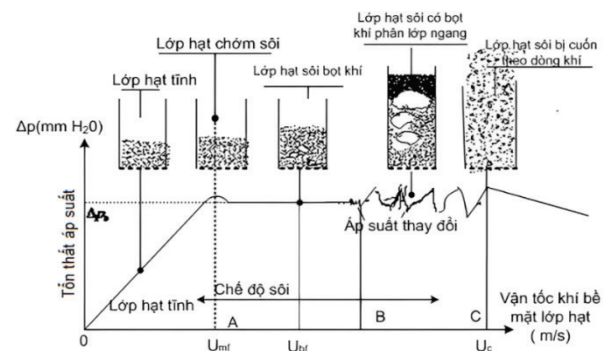
Do đó, các hạt lớn có ảnh hưởng lớn hơn đến cơ chế truyền nhiệt bức xạ qua khe hở khí. Độ phức tạp tăng thêm khi có một bong bóng khí liền kề với vách (hình 5), trong đó BMTN hoạt động như một diện tích bề mặt cho các hạt lớn hơn so với khi các hạt được sắp xếp tiếp xúc với vách như trong hình 4A, nhưng bong bóng khí đã bao phủ các hạt đối lưu. Tất cả những hiệu ứng này làm cho việc định lượng và tách các hạt, bong bóng khí trở nên khó khăn khi giải quyết theo định luật nhiệt động lực học thứ nhất.



Hình 5. Ảnh hưởng của bong bóng khí lên bề mặt hạt [4].

2.4. Sự sôi hóa của các hạt và vận tốc lưu động tối thiểu

Khi một dòng tác nhân khí thổi qua một lớp hạt theo hướng vuông góc từ dưới lên, trong trường hợp vận tốc khí và áp suất thấp, lớp hạt vẫn ở trạng thái tĩnh (được giải thích trong đoạn OA trong hình 6).



Hình 6. Biểu đồ thể hiện các trạng thái khác nhau của tầng sôi liên tục [4].

Vận tốc khí tại điểm này là (U_0). Khi vận tốc dòng khí tăng dần, lớp hạt rắn bắt đầu giãn nở, thể tích của lớp hạt tăng lên và các hạt lân cận bắt đầu di chuyển xa nhau. Tại thời điểm này, lực ma sát giữa các hạt và lực của dòng khí cân bằng với lực hấp dẫn tác dụng lên các hạt. Thành phần thẳng đứng của lực nén giữa các hạt cách đều nhau biến mất. Lớp hạt này được gọi là lớp sôi tối thiểu (U_{mg}), có nghĩa là lớp hạt ở giai đoạn này có tính chất giống như chất lỏng. Vận tốc khí đi qua lớp hạt tại thời điểm này được gọi là vận tốc sôi tối thiểu (U_{mg}), mô tả tại điểm A trong hình 6. Theo S. Ergun và cs (1949) [14], khi dòng khí thổi qua một lớp hạt có hình dạng bất kỳ (không cầu) thì:

$$\frac{\Delta P}{H_{mg}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mg})^2}{\varepsilon_{mg}^3} \frac{\mu_g U_{mg}}{(\phi d_m)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_{mg})}{\varepsilon_{mg}^3} \frac{\rho_g U_{mg}^2}{\phi d_m} \quad (9)$$

và

$$\Delta P = (1 - \varepsilon_{mg})(\rho_p - \rho_g)gH_{mg} \quad (10)$$

trong đó: d_m là đường kính trung bình của hạt, m; ϕ là cầu tính của hạt; ΔP là tổn thất áp suất dòng khí qua lớp hạt, N/m²; H_{mg} là độ cao lớp hạt trạng thái sôi tối thiểu, m; ε_{mg} là độ rỗng khối hạt trạng thái sôi tối thiểu; ρ_g là khối lượng riêng của không khí, kg/m³; μ_g là độ nhớt động lực học của khí qua lớp hạt, m²/s; ρ_p là khối lượng riêng của hạt, kg/m³.

2.5. Mối tương quan của Re_{mg} và Archimedes (Ar)

Khi dòng khí đi qua một khối hạt có hình dạng không cầu, tiêu chuẩn Reynolds (Re_{mg}) ở trạng thái lớp hạt sôi tối thiểu được xác định theo công thức:

$$Re_{mg} = \frac{\rho_g U_{mg} \phi d_m}{\mu_g} \quad (11)$$

Phương trình 12 mô tả mối tương quan giữa tiêu chuẩn Archimedes và Reynolds theo độ rỗng của lớp hạt (ε_{mg}) ở vận tốc sôi tối thiểu (U_{mg}) đối với hạt không hình cầu [4].

$$Ar = 150 \frac{(1 - \varepsilon_{mg})}{\phi^2 \varepsilon_{mg}^3} Re_{mg} + \frac{1,75}{\phi \varepsilon_{mg}^3} Re_{mg}^2 \quad (12)$$

Bên cạnh đó, phương trình 13 xác định tiêu chuẩn Archimedes cho hạt có hình dạng bất kỳ:

$$Ar = \frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g) (\phi d_m)^3}{\mu_g^2} \quad (13)$$

Mặt khác, C.Y. Wen và cs (1966) [15] đã cung cấp một công thức thực nghiệm để tính toán độ rỗng của các hạt ở trạng thái lớp hạt sôi tối thiểu khi biết cầu tính của hạt:

$$\frac{1 - \varepsilon_{mg}}{\phi^2 \varepsilon_{mg}^3} = 11 \text{ và } \frac{1}{\phi^2 \varepsilon_{mg}^3} = 14 \quad (14)$$

Thông qua các phép biến đổi được trình bày trong [16], phương trình 15 đã được thiết lập. Phương trình 15 là một phương trình thực nghiệm biểu diễn mối quan hệ giữa Re_{mg} và Ar đối với các hạt có kích thước trung bình lớn hơn 100 μm [4].

$$Re_{mg} = (33,7^2 + 0,0408 Ar)^{0,5} - 33,7 \quad (15)$$

Ngoài ra, J. Baeyens và cs (1976) [17] cũng cung cấp cơ sở để xác định (Ar) cho các hạt có kích thước lớn hơn 100 μm trong phương trình 16:

$$Ar = 1650 Re_{mg} + 24,5 Re_{mg}^2 \quad (16)$$

Về lý thuyết, nếu các giá trị (ε_{mg}) và (d_m) được xác định thì PT9, PT10 và PT11 có thể được sử dụng để tính U_{mg} bằng mối quan hệ giữa Ar và Re_{mg} .

3. Kết quả và bàn luận

Phần trước đã giới thiệu cơ sở lý thuyết và thảo luận về các đặc tính truyền nhiệt trong lớp hạt, bao gồm các hạt khô và không khí nóng, hướng tới BMTN tiếp xúc với nhiệt độ làm mát. Trọng tâm của phần này tập trung vào ứng dụng thực tế của cơ sở lý thuyết này để tiến hành tính toán trong quá trình sấy tầng sôi xung khí với đường RS, cụ thể là xác định hệ số trao đổi nhiệt giữa lớp hạt sấy và BMTN (α_{bs}). Kết quả phân tích số liệu thực nghiệm liên quan đến sự phân bố kích thước ban đầu của hạt đường RS sau quá trình ly tâm liên tục tại Nhà máy CASUCO (Cần Thơ) được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Phân bố kích thước hạt đường tinh luyện tự nhiên thu được sau quá trình ly tâm liên tục của Nhà máy CASUCO (Cần Thơ).

Kích thước sàng (μm)	Mẫu 1		Mẫu 2		Mẫu 3	
	Khối lượng (g)	Tỷ lệ (%)	Khối lượng (g)	Tỷ lệ (%)	Khối lượng (g)	Tỷ lệ (%)
1500	0		0		0	
1200	2,141	2,1	2,098	2,1	1,997	2
1000	20,572	20,5	21,201	21,2	18,105	18,1
800	63,944	64	62,199	62,2	63,004	63
600	11,646	11,6	11,51	11,5	13,917	13,9
400	1,035	1	2,408	2,4	2,836	2,8
300	0	0	0	0	0	0
Tổng	99,339	99,2	99,419	99,4	99,860	99,8

Lưu ý: Kết quả trên sử dụng cân phân tích của Kern ADB 200-4 (Đức) với thông số kỹ thuật trọng lượng đo tối đa 220 g, độ tuyến tính $\pm 0,4$ mg, sai số $\pm 0,0001$ g, thời gian ổn định 3,0 giây.

Bảng 1 cho thấy, sự phân bố của phạm vi kích thước hạt đường RS tự nhiên trải dài từ 400 đến 1.200 μm . Các thông số hình học, nhiệt vật lý của đường RS và không khí nóng được trình bày trong bảng 2 [18-20].

Với các thông số này, hệ số trao đổi nhiệt trong tầng sôi xung khí đối với đường RS được tính toán như sau:

Bảng 2. Thông số không khí và vật liệu sấy.

Không khí		Đường kính luyên	
Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
t_g (°C)	80	d_m (μm)	892
ρ (kg/m ³)	0,994	ε_{mg}	0,488
μ (kg/m.s)	$2,096.10^{-5}$	ρ_p (kg/m ³)	1596,8
λ (W/m.K)	$2,953.10^{-2}$	ρ_b (kg/m ³)	889
C_p (kJ/kg.K)	1,008	ϕ	0,85
		U_{mg} (m/s)	0,54

Đầu tiên, cần kiểm tra xem tiêu chuẩn Reynolds ở điều kiện hóa sôi tối thiểu có lớn hơn 12,5 và tiêu chuẩn Archimedes có nhỏ hơn 26000, như đã thảo luận trong phần 2.5 hay không. Thay thế các giá trị đường kính trung bình của hạt RS ($d_m = 892.10^{-6}$ m), cầu tính của hạt RS ($\phi = 0,85$) và các thông số không khí nóng từ bảng 2 vào phương trình 13 để tìm giá trị Ar:

$$Ar = \frac{0,994(1596,8 - 0,994)9,81(0,85.892.10^{-6})^3}{(2,096.10^{-5})^2} = 15438,5$$

Thay giá trị của $Ar = 15438,5$ vừa được tìm thấy trong phương trình 16 để xác định Re_{mg} từ nghiệm của phương trình bậc hai: $24,5Re_{mg}^2 + 1650Re_{mg} - 15438,5 = 0$. Kết quả là, $Re_{mg} = 56,12$. Giá trị này đáp ứng điều kiện [6] đã nêu trong phần trước.

Ngoài ra, có thể tính Re_{mg} bằng cách sử dụng mối tương quan thực nghiệm của Baeyens và Geldart trong phương trình 11 và phương trình 16.

$$Re_{mg} = \frac{\rho_g U_{mg} d_m \phi}{\mu_g} = \frac{0,994.0,54.889.10^{-6}.0,85}{(2,096.10^{-5})} = 19,35$$

Thay thế giá trị $Re_{mg} = 19,35$ được tìm thấy từ phương trình 11, có thể xác định được giá trị Ar từ phương trình 16:

$$Ar = 1650.19,35 + 24,5.19,35^2 = 4110,85$$

So sánh với các điều kiện được áp dụng trong phương trình tính hệ số trao đổi nhiệt từ lớp hạt đến BMTN (α_{bsmax}) cho các hạt đường RS thuộc nhóm B theo phân loại của Geldart như được trình bày trong phương trình (1) và phương trình (2), các điều kiện $Re_{mg} > 12,5$ và $Ar > 26000$ được đáp ứng.

Kết quả tính toán (Re_{mg}) và (Ar) thu được cho trường hợp tính toán sấy đường RS trong sấy tầng sôi đường RS với kích thước hạt trong bảng 1, đường kính khoảng 0,8 mm (chiếm 62% khối lượng hạt), cho phép tính giá trị α_{bsmax} từ phương trình 3':

$$\alpha_{bsmax} = 35,8\rho_p^{0,2}\lambda_g^{0,6}\phi d_m^{-0,36} \quad (3')$$

$$\alpha_{bsmax} = 35,8.1596,8^{0,2}.0,02953^{0,6}.(0,85.892.10^{-6})^{-0,36} = 251,17 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$$

Ngoài ra, theo J.S.M. Botterill và cs (1982) [8], hệ số trao đổi nhiệt riêng có giá trị bằng 70% hệ số trao đổi nhiệt tối đa (α_{bsmax}). Vì vậy, trong trường hợp này, giá trị $\alpha_{bs} = 0,7.251,17 = 175,82 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$.

Lưu ý: Các thành phần trao đổi nhiệt đối lưu pha hạt và pha khí không được tách ra, do đó, trong trường hợp tính toán cụ thể, giá trị của thành phần (α_{bsmax} được đề cập ở trên thực sự là thành phần α_{bs} nhưng không có thành phần truyền nhiệt bức xạ).

Ngoài ra, theo kết quả phân loại kích thước hạt của các hạt đường RS để sấy khô (bảng 1), người ta chỉ ra rằng các hạt có kích thước lớn hơn 0,8 mm (thuộc nhóm D của D. Geldart (1972) [7]) xấp xỉ 24%. Do đó, tiếp tục tính toán hệ số trao đổi nhiệt cho các hạt nhóm D. Tương tự như trường hợp tính toán cho các hạt nhóm B ở trên, chúng ta tìm thấy các giá trị của Re_{mg} và Ar , với vận tốc hóa sôi tối thiểu $U_{mg} = 0,54$ m/s, đường kính hạt trung bình $d_m = 1,0$ mm và cầu tính $\phi = 0,85$, chúng ta sử dụng (PT11), để tính giá trị của Re_{mg} .

$$Re_{mg} = \frac{0,994.0,54.889.10^{-6}.0,85}{(2,096.10^{-5})} = 21,76$$

Giá trị Ar được tính từ phương trình 13:

$$Ar = \frac{0,994(1596,8 - 0,994)9,81(0,85.1.0.10^{-3})^3}{(2,096.10^{-5})^2} = 21752,5$$

So sánh với các điều kiện áp dụng cho các hạt Nhóm D và theo tương quan thực nghiệm α_{bsmax} của Zabrodsky, có thể tính được giá trị hệ số trao đổi nhiệt của pha hạt (α_{pcmax}) theo phương trình 4', trong đó các giá trị của đường kính trung bình (d_m) và cầu tính của hạt đường RS (ϕ) là 1,0 mm và 0,85:

$$\alpha_{pcmax} = 0,843 Ar^{0,15} \lambda_g / \phi d_m \quad (4')$$

$$\alpha_{pcmax} = \frac{0,843 (21752,5^{0,15})(2,953.10^{-2})}{0,85(1,0.10^{-3})} = 131,01 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$$

Hệ số trao đổi nhiệt pha khí (α_{gc}) được tính theo phương trình 5' với cầu tính là 0,85 thì thu được kết quả như sau:

$$\alpha_{gc} (\phi d_m)^{0,5} = 0,86 \lambda_g Ar^{0,39} \quad (5')$$

$$\alpha_{gc} = \frac{0,86(2,953.10^{-2})(21752,5)^{0,39}}{(0,85(1,0.10^{-3}))^{0,5}} = 41,65 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$$

Do nhiệt độ khí và nhiệt độ hạt thấp nên bỏ qua thành phần trao đổi nhiệt bức xạ. Khi đó, hệ số trao đổi nhiệt (α_{bs}) cho nhóm D của các hạt đường RS có giá trị trong phương trình 1 là:

$$\alpha_{bs} = \alpha_{pc} + \alpha_{gc} = 131,01 + 41,65 = 172,66 \text{ W/(m}^2\text{.K)}$$

4. Kết luận

Nghiên cứu đã sử dụng các phương trình truyền nhiệt cơ bản được công bố để áp dụng cho tính toán truyền nhiệt từ lớp hạt nóng khô sang bề mặt trao đổi nhiệt của giai đoạn làm mát của quá trình sấy tầng sôi xung đường RS. Các kết quả tính toán mang lại những kết quả sau đây:

Hệ số trao đổi nhiệt giữa tầng sôi xung khí và bề mặt trao đổi nhiệt cho các hạt đường RS có kích thước $\leq 0,8$ mm được tìm thấy là $251,17 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$.

Đối với các hạt đường RS có kích thước xấp xỉ $1,0$ mm, hệ số trao đổi nhiệt trong tầng sôi xung khí giữa lớp hạt và bề mặt trao đổi nhiệt có giá trị $172,66 \text{ W/(m}^2\cdot\text{K)}$.

Hệ số trao đổi nhiệt giữa các hạt hóa sôi xung khí và bề mặt trao đổi nhiệt phụ thuộc nhiều vào đường kính hạt.

Trong nghiên cứu này, thành phần trao đổi nhiệt bức xạ được bỏ qua.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.C. Chen (2003), *Heat Transfer, Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Taylor & Francis Group LLC, pp.352-380.
- [2] J.S.M. Botterill (1975), *Fluid-Bed Heat Transfer: Gas-Fluidized Bed Behavior and Its Influence on Bed Thermal Properties*, Academic Press, pp.251-276.
- [3] S.N. Oka, E.J. Anthony (2004), *Fluidized Bed Combustion*, Mechanical Engineering A Series of Textbooks and Reference Books, Marcel Dekker, Inc., pp.171-180.
- [4] J.R. Howard (1989), *Fluidized Bed Technology: Principles and Application*, Taylor & Francis Group, pp.71-77.
- [5] N.A. Decker, L.R. Glicksman (1981), "Conduction heat transfer at the surface of bodies immersed in gas-fluidized bed of spherical particles", *AIChE Symposium*, **77(208)**, pp.339-490.
- [6] S.S. Zabrodsky, S.S. Antonishin (1976), "On fluidized bed to surface heat transfer", *Chemical Engineering*, **54**, pp.52-58, DOI: 10.1002/cjce.5450540107.
- [7] D. Geldart (1972), "The effect of particle size and size distribution on the behavior of gas-fluidized bed", *Powder Technology*, **6(4)**, pp.201-215.
- [8] J.S.M. Botterill, Y. Teoman, K.R. Yüregir (1982), "The effect of operating temperature on the velocity of minimum fluidization, bed voidage, and general behavior", *Powder Technology*, **31**, pp.101-110.
- [9] D. Geldart (1973), "Types of gas fluidization", *Powder Technology*, **7(5)**, pp.285-292, DOI: 10.1016/0032-5910(73)80037-3.
- [10] A.O.O. Denloye, J.S.M. Botterill (1978), "Bed to surface heat transfer in a fluidized bed of large particles", *Powder Technology*, **19(2)**, pp.197-203.
- [11] J.S.M. Botterill, Y. Teoman, K.R. Yüregir (1984), "Factors affecting heat transfer between gas-fluidized beds and immersed surfaces", *Powder Technology*, **39(2)**, pp.177-189.
- [12] L.P. Golan, D.C. Cherrington, R. Diener, et al. (1979), "Particle size effects in fluidized bed combustion", *Chem. Eng. Progress*, **75**, pp.63-72.
- [13] V.A. Borodulya, V.I. Kovensky (1983), "Radiative heat transfer between a fluidized bed and a surface", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **26(2)**, pp.277-287, DOI: 10.1016/S0017-9310(83)80032-5.
- [14] S. Ergun, A.A. Orning (1949), "Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds", *Ind. Eng. Chem.*, **41(6)**, pp.1179-1184, DOI: 10.1021/ie50474a011.
- [15] C.Y. Wen, Y.H. Yu (1966), "A generalized method for predicting the minimum fluidized velocity", *AIChE Journal*, **12**, pp.610-612.
- [16] B.T. Thanh, L.A. Duc (2020), "Determination of fluidization velocity types of continuous refined salt fluidized bed drying", *Current Drying Processes, InTechOpen*, pp.85-107, DOI: 10.5772/intechopen.92077.
- [17] J. Baeyens, D. Geldart (1974), "An investigation into slugging fluidized beds", *Chemical Engineering Science*, **29(1)**, pp.255-265.
- [18] P.Q. Phu, B.T. Thanh, L.A. Duc (2022), "Experimental study to determine the geometrical parameters of RS sugar cane particles to apply in designing a pulsed fluidized bed dryer", *Journal of Science and Technology-University of Da Nang*, **20(10.2)**, pp.44-47 (in Vietnamese).
- [19] P.Q. Phu, B.T. Thanh, L.A. Duc (2023), "Determination of the basic physical parameters of RS sugar cane particle for application of pulsed fluidized bed drying calculations", *Journal of Science and Technology-University of Da Nang*, **21(7)**, pp.58-62 (in Vietnamese).
- [20] L.H. Long, P.Q. Phu, B.T. Thanh (2020), "Experimental study on influence determination of temperature region of hot air to the refined sugar drying on the model of pulsed continuous fluidized bed dryer", *Journal of Science Education and Technology*, **57**, pp.100-108 (in Vietnamese).

Tổng hợp copolymer cấu trúc phân nhánh trên cơ sở đơn vị dithienopyrrole và triphenylamine bằng phương pháp ghép đôi trực tiếp trong điều kiện aerobic

Trần Đức Châu¹, Trần Lê Hải², Nguyễn Quốc Việt³, Lưu Hoàng Tâm¹, Nguyễn Hữu Tâm³, Nguyễn Trần Hà^{1,3*}

¹Khoa Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Điện Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Điện Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia Vật liệu Polymer và Composite, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường Điện Hồng, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/2/2024; ngày chuyển phản biện 1/3/2024; ngày nhận phản biện 20/3/2024; ngày chấp nhận đăng 25/3/2024

Tóm tắt:

Copolymer liên hợp cấu trúc phân nhánh dựa trên các đơn vị monome dithienopyrrole và triphenylamine đã được tổng hợp thành công với trọng lượng phân tử khoảng 6.242 g/mol và độ đa phân tán là 2,12 bằng phương pháp trùng ngưng ghép đôi aryl trực tiếp ở điều kiện aerobic trong đó sử dụng dung môi dimethylformamide (DMF) tại 165°C và sử dụng hệ xúc tác Pd(OAc)₂ và axit pivalic trong môi trường không khí bình thường. Copolymer phân nhánh tổng hợp được phân tích cấu trúc hóa học bằng các phương pháp phân tích phổ bao gồm: quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), cộng hưởng từ hạt nhân proton (¹H NMR). Khối lượng phân tử của copolymer phân nhánh được xác định bằng phương pháp đo sắc ký gel (GPC). Tính chất quang học của copolymer phân nhánh được đánh giá qua phương pháp phân tích phổ tử ngoại - khả kiến (UV-Vis) và phổ phát huỳnh quang nhằm xác định giá trị vùng cấm của copolymer. Ngoài ra, tính toán lý thuyết hàm mật độ (DFT) cũng được áp dụng nhằm nghiên cứu mức năng lượng orbital và sự tương tác giữa các phân tử trong copolymer phân nhánh.

Từ khóa: cảm biến huỳnh quang, copolymer, polymer dẫn điện.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.5

Synthesis of branched copolymer based on dithienopyrrole and triphenylamine units by direct coupling method under aerobic conditions

Duc Chau Tran¹, Le Hai Tran², Quoc Viet Nguyen³, Hoang Tam Luu¹, Huu Tam Nguyen³, Tran Ha Nguyen^{1,3*}

¹Department of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Department of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

³National Key Laboratory of Polymer and Composite Materials, Ho Chi Minh City University of Technology, Vietnam National University, Ho Chi Minh City, 268 Ly Thuong Kiet Street, Dien Hong Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 28 February 2024; revised 20 March 2024; accepted 25 March 2024

Abstract:

The hyperbranched conjugated copolymer based on dithienopyrrole (DTP) and triphenylamine (TPA) moieties was successfully synthesised with an average molecular weight of 6242 g/mol and a polydispersity index of 2.12 via an aerobic direct arylation cross-coupling polycondensation using DMF as the solvent at 165°C and using the Pd(OAc)₂ and pivalic acid (PivOH) as a catalyst system in air. The obtained hyperbranched conjugated copolymer has been characterised by its chemical structure via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The average molecular weight of the hyperbranched conjugated copolymer was estimated by the gel permeation chromatography method (GPC). The optical properties of the hyperbranched conjugated copolymer have been evaluated via ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and fluorescence spectroscopy to identify the optical bandgap of the copolymers. In addition, the density functional theory (DFT) calculations were also applied to study the orbital energy levels, molecular structure of the hyperbranched conjugated copolymer, as well as the interaction between units in the copolymer.

Keywords: conductive polymer, copolymer, fluorescent sensor.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.5

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

1. Giới thiệu

Hiện nay, vẫn còn hàng triệu bãi mìn rải rác khắp nơi tại hơn 60 quốc gia và vùng lãnh thổ trên toàn thế giới [1]. Các chất nổ chứa các hợp chất họ nitroaromatic như 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), nitrobenzene (NB), axit picric (PA)... Trong đó, có PA - một loại axit hữu cơ mạnh, được sử dụng để làm thuốc nổ như các hợp chất nitroaromatic khác (NACs - nitroaromatic compounds). Nó thậm chí còn dễ gây nổ hơn cả TNT - loại chất nổ được dùng nhiều nhất trong Thế chiến I. Ngoài ra, với khả năng tan tốt trong nước, PA gây ra mối lo ngại về ô nhiễm nước ngầm. Nó được ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp nhuộm, chế tạo nhiên liệu cho tên lửa cũng như ngành dược phẩm. Bên cạnh nguy cơ gây nổ, PA cũng đem lại mối đe dọa lớn đối với sức khỏe cộng đồng, bao gồm thiếu máu, gây ung thư, suy giảm chức năng gan thông qua quá trình tiếp xúc ngắn hạn cũng như dài hạn [2].

Các phương pháp phân tích khác nhau đã được phát triển để phát hiện các hợp chất nitroaromatic dựa trên sắc ký [3], ampe kế [4], quang phổ Raman tăng cường bề mặt [5]... Mặc dù các phương pháp này có độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp nhưng lại yêu cầu thiết bị đắt tiền, vận hành phức tạp, thời gian phân tích dài và tính di động kém. Cảm biến dựa trên hiện tượng dập tắt huỳnh quang đơn giản hơn nhiều. Do đó, thiết kế và tổng hợp các vật liệu huỳnh quang hữu cơ mới nhằm phát hiện chất nổ họ nitroaromatic nhận được nhiều sự quan tâm [6]. Một số chất huỳnh quang hữu cơ đã được nghiên cứu để phát hiện NACs bằng phương pháp dập tắt huỳnh quang. Các phân tử giàu electron khác nhau như benzo[k]fluoranthene [7], tris-imidazolium salt [8] với nhóm chức anthracene đã được báo cáo là có khả năng nhận biết PA một cách chọn lọc. Ngoài ra, khả năng phát hiện pha hơi của PA đã thu được kết quả với PFMI-NP, một dạng polymer liên hợp cấu trúc nano [9]. Gần đây, các phức hợp boron dựa trên imidazole có nhóm chức bậc ba đã được báo cáo có thể phát hiện có chọn lọc PA [10]. Cảm biến huỳnh quang ở dạng polymer rắn cũng mang lại kết quả đầy hứa hẹn trong điều kiện sử dụng hơi của hợp chất nitrobenzen tương tác với vật liệu polymer bán dẫn huỳnh quang dẫn đến giảm khả năng dập tắt huỳnh quang của polymer [11].

Các polymer liên hợp với đặc tính tạo màng tốt, dễ chế tạo thông qua lớp phủ quay cùng đặc tính phát quang có thể tối ưu hóa cũng được coi là vật liệu tiên tiến quan trọng trong những năm gần đây vì tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực cảm biến, màn hình phát sáng, tế bào quang điện... Polymer siêu phân nhánh, với cấu trúc bất đối xứng, có thể được coi là cấu trúc chuyển tiếp của dendrimer (các phân tử cấu trúc đuôi gai) và polymer mạch thẳng. Chúng đạt được các ưu điểm như: dễ tổng hợp, độ hòa tan tốt, độ nhớt thấp, cấu trúc ba chiều [12]. Do đó, các polymer siêu phân nhánh được coi là sản phẩm phù hợp cho ứng dụng quy mô lớn. Như vậy, polymer liên hợp cấu trúc siêu phân

nhánh, kết hợp đặc tính bán dẫn linh hoạt với các đặc tính độc đáo của cấu trúc siêu phân nhánh, có được khả năng cho electron mạnh liệt nhờ trạng thái kích thích tái tổ hợp, từ đó tạo nên hiệu ứng chuỗi phân tử, tăng sự tương tác giữa polymer và chất phân tích, trở thành ứng cử viên nặng ký cho một loạt ứng dụng công nghệ cao như: điốt phát quang polymer (PLED), tế bào quang điện polymer và đặc biệt là cảm biến huỳnh quang, phát hiện chất nổ họ nitroaromatic [13].

Triphenylamine (TPA), do liên kết đơn C-C có thể xoay và cấu trúc không gian ba chiều liên hợp giàu electron không phẳng, cùng xu hướng định vị điện tích cation tốt, nên được coi là chất vận chuyển electron hoàn hảo [14]. Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole, với các đơn vị thiophene giàu electron để cung cấp cho chất phân tích. Ngoài ra, các phân tử thiophene hoạt động như một nhóm liên kết thuận lợi, làm giảm trở ngại không gian giữa các đơn vị cho và nhận điện tử, giúp tăng cường sự định vị của các điện tử dọc theo toàn bộ mạch polymer liên hợp. Do đó, các tác giả tiến hành nghiên cứu và phát triển copolymer liên hợp cấu trúc siêu phân nhánh mới dựa trên DTP và TPA. Copolymer tạo thành, với tính chất giàu electron, sẽ tạo được tương tác mạnh mẽ với chất nhận nghèo electron, đặt nền tảng cho các cảm biến phát hiện NACs nói chung và PA nói riêng.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu

4-(2-ethylhexyl)-4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole (EH-DTP) được tổng hợp sẵn, 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzene (TPA, 98%) có xuất xứ Fisher (Mỹ). Dimethylformamide (DMF, 99%), tetrahydrofuran (THF; 99,5%), ethyl acetate (EtOAc; 99%), toluene (99,5%), n-hexane (99,5%), chloroform (CHCl₃; 99,5%), methanol (99,8%), acetone (99%) có xuất xứ Fisher (Mỹ). Pd(OAc)₂ (98%), P(2-MeOC₆H₄)₃ (98%) có xuất xứ AKSci (Mỹ); K₂CO₃ (99%) có xuất xứ Acros (Bi).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp sắc ký bản mỏng được dùng để định tính, xác định số lượng cấu tử trong mẫu phân tích. Sắc ký thẩm gel (GPC - Gel permeation chromatography) được dùng để xác định khối lượng phân tử của polymer. Trọng lượng phân tử của polymer được đo bằng máy Polymer PL-GPC 50 của Hãng Polymerlab, máy Polymer PL-GPC 50 có một đầu dò RI (Refractive index), sử dụng dung môi CHCl₃ với tốc độ bơm 1 ml/phút đo ở 25°C. Trọng lượng phân tử của polymer phân tích được so sánh với chất chuẩn polystyrene. NMR là một phương pháp phân tích quang phổ nhận biết được cấu trúc hoá học của polymer. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H NMR được đo bằng máy Bruker Avance AM500 NMR (Đức) tại Phòng Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mẫu được hoà tan hoàn toàn trong dung môi cần đo

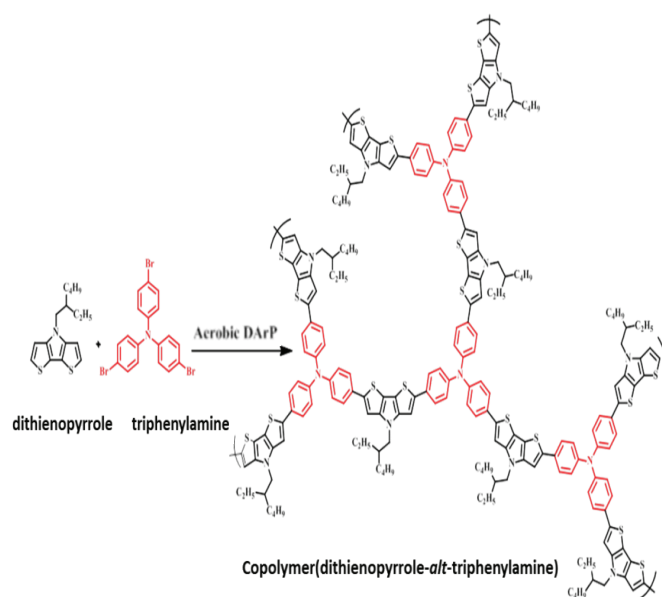
(CDCl₃) với chất chuẩn tetramethylsilane (TMS) được đo ở 25°C, tần số 500 MHz. Phổ hồng ngoại được đo bằng máy FT-IR Bruker Tensor 27 (Đức) tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm quốc gia Vật liệu Polymer và Composite. Mẫu dạng bột được trộn với KBr đo với tần số quét là 256 scans với phân giải 4 cm⁻¹, vùng bước sóng khảo sát là 400-4000 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng. Phổ tử ngoại khả kiến được đo bằng máy Agilent 8453 UV-Vis, phổ của mẫu polymer được ghi nhận ở dạng dung dịch có nồng độ 10⁻⁵ mol/l và dạng màng phim. Việc phân tích được tiến hành ở nhiệt độ phòng (25°C), dải sóng quét từ 190 đến 1100 nm. Quang phổ huỳnh quang (Photoluminescence) được đo bằng thiết bị đo Cary Eclipse (Mỹ), phổ của mẫu polymer được ghi nhận ở dạng dung dịch có nồng độ 10⁻⁵ mol/l và dạng phim ở nhiệt độ phòng (25°C), dải sóng quét từ 400 đến 900 nm.

2.3. Phản ứng tổng hợp polymer bán dẫn phân nhánh trên cơ sở dithienopyrrole và triphenylamine (HCP(DTP-TPA))

Điều kiện tổng hợp HCP(DTP-TPA) được tham khảo và tối ưu hóa dựa trên nghiên cứu về tổng hợp polymer dựa trên N-phenylene phenoxazine với hiệu suất phản ứng 62% trong thời gian 24 giờ [15-17]. Tổng hợp HCP(DTP-TPA) theo con đường DArP ở điều kiện aerobic. 2 monomer được sử dụng với tỷ lệ EH-DTP : TPA = 2:1, phản ứng được thực hiện trong hệ xúc tác Pd(OAc)₂ (0,05 đương lượng), P(2-MeOC₆H₄)₃ (0,1 đương lượng) kết hợp với PivOH (1 đương lượng) và sử dụng base K₂CO₃ với 20 đương lượng để tăng tốc độ phản ứng, dung môi DMF ở 165°C, điều kiện aerobic trong 3 giờ. Chuẩn bị bình cầu 100 ml gắn với hệ hoàn lưu, thực hiện quá trình hút chân không - khô bình - bơm khí N₂. Cho lần lượt các chất sau vào: TPA (96,402 mg, 0,2 mmol), DTP (116,588 mg, 0,4 mmol), K₂CO₃ (552,84 mg, 4 mmol), PivOH (20,43 mg, 0,2 mmol), Pd(OAc)₂ (2,24 mg, 0,01 mmol), P(2-MeOC₆H₄)₃ (7,05 mg, 0,02 mmol) và 5 ml dung môi DMF. Hỗn hợp được đun hồi lưu trong bể dầu ở 165°C trong 3 giờ. Khi đã đủ thời gian phản ứng, dừng gia nhiệt và để nguội đến nhiệt độ phòng. Hòa tan hỗn hợp với chloroform, sau đó đem đi rửa trong methanol lạnh, lọc chân không và rửa phần rắn qua các dung môi: methanol, acetone, hexane. Cuối cùng, sấy chân không sản phẩm trong 3 ngày, thu được chất rắn màu nâu.

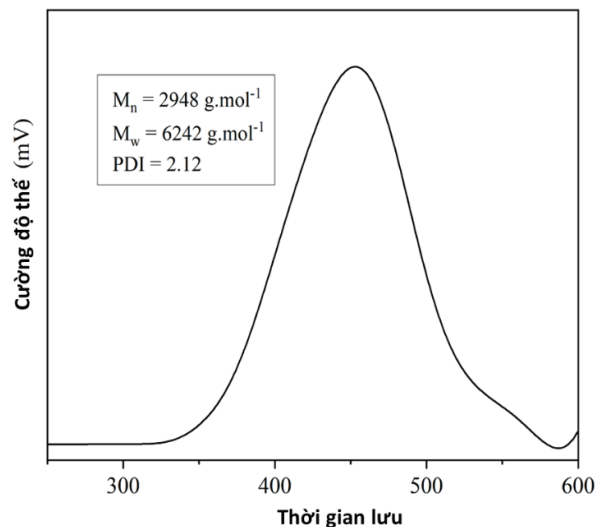
3. Kết quả và bàn luận

Dưới điều kiện aerobic và hệ phản ứng DArP từ 2 monomer ban đầu là dithienopyrrole và triphenylamine, phản ứng ghi nhận hiện tượng đổi màu dung dịch, quá trình đổi màu diễn ra nhanh, chỉ sau một khoảng thời gian ngắn khoảng 10 phút kể từ lúc bắt đầu phản ứng, hệ phản ứng từ màu nâu vàng lúc đầu dần chuyển sang nâu đậm. Sau các bước làm sạch và tinh chế, thu được 96,7 mg sản phẩm màu nâu đất với hiệu suất đạt 58,66%. Sơ đồ tổng hợp copolymer HCP(DTP-TPA) được trình bày ở sơ đồ 1.



Sơ đồ 1. Phản ứng tổng hợp copolymer HCP(DTP-TPA).

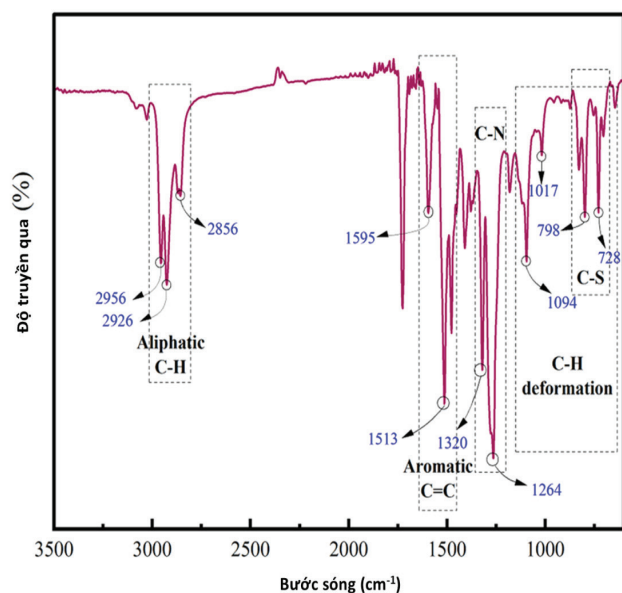
Trọng lượng phân tử của polymer được đánh giá bằng phương pháp sắc ký gel sử dụng thiết bị PL-GPC 50. Mẫu được chuẩn bị ở nồng độ 1 g/l với dung môi giải ly là THF, tốc độ bơm 1 ml/phút ở 25°C, trọng lượng phân tử của polymer phân tích được so sánh với chất chuẩn polystyrene. Kết quả đo sắc ký gel được trình bày ở hình 1. Polymer cấu trúc liên hợp phân nhánh (HCP(DTP-TPA)) thu được có trọng lượng phân tử là 6242 g/mol với độ đa phân tán (PDI) là 2,12.



Hình 1. Giản đồ phương pháp đo sắc ký gel của polymer HCP(DTP-TPA).

Các nhóm chức đặc trưng của HCP(DTP-TPA) được xác định qua phổ FT-IR, mẫu được đo ở dạng bột trộn với KBr, đo với tần số quét là 256 scans, độ phân giải 4 cm⁻¹, vùng bước sóng khảo sát từ 400-4000 cm⁻¹ ở nhiệt độ phòng (hình 2).

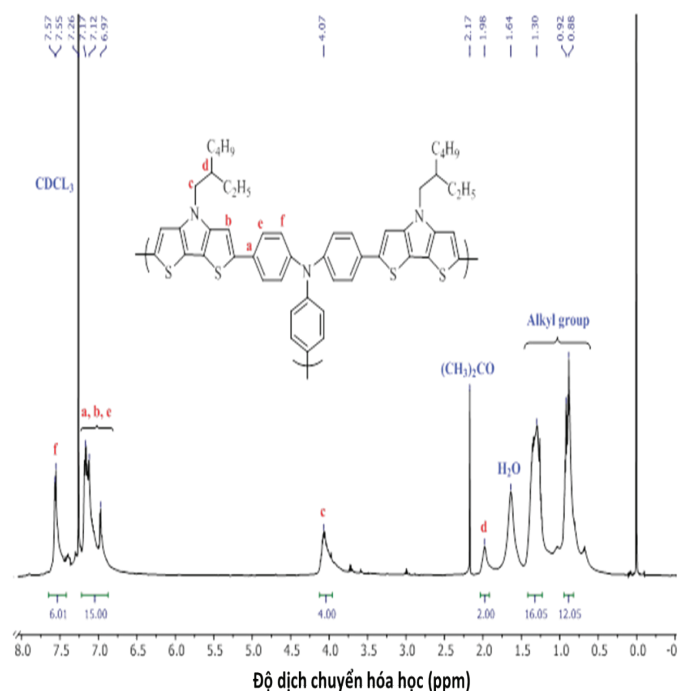
Phổ FTIR của polymer HCP(DTP-TPA) có các mũi phổ tại vị trí 2856-2956 cm^{-1} đặc trưng cho dao động mạch nhánh alkyl. Các mũi phổ tại 1496-1595 cm^{-1} đặc trưng cho dao động liên kết C=C trong vòng aromatic. Các mũi phổ từ 1264-1320 cm^{-1} đặc trưng cho dao động C-N của vòng pyrrole. Ngoài ra, các mũi phổ tại 728 và 798 cm^{-1} biểu hiện cho liên kết C-S-C. Kết quả đo phổ FT-IR cho thấy, có sự hiện diện của nhóm chức vòng benzene, vòng pyrrole, vòng thiophene và mạch alkyl phù hợp với các nhóm chức đặc trưng có trong phân tử. Từ kết quả này, nghiên cứu tiếp tục phân tích và xác định cấu trúc phân tử HCP(DTP-TPA) thông qua phổ ^1H NMR.



Hình 2. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của polymer HCP(DTP-TPA).

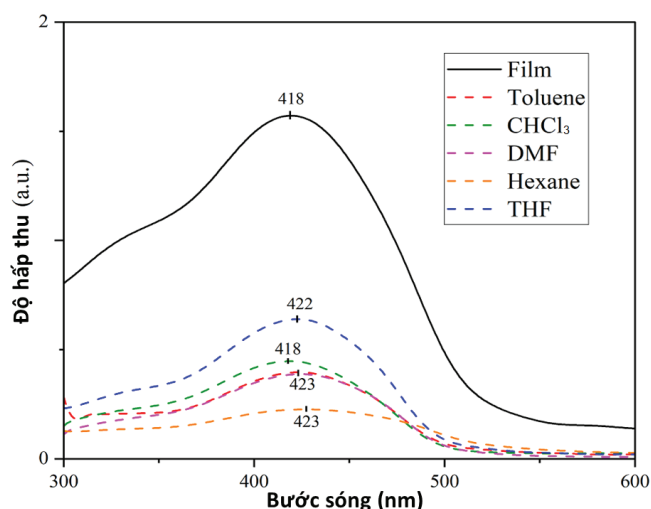
Phổ ^1H NMR của polymer được phân tích phù hợp với cấu trúc hóa học của polymer HCP(DTP-TPA). Độ dịch chuyển các mũi phổ cùng giá trị tích phân của từng mũi phổ phù hợp với số proton trong công thức cấu tạo của polymer HCP(DTP-TPA). Trong phổ ^1H NMR của HCP(DTP-TPA), mũi phổ “a” đặc trưng cho proton nằm trên C thuộc vòng benzene liên kết trực tiếp với C thuộc vòng thiophene. Mũi phổ “b” đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí β thuộc vòng thiophene. Mũi phổ “c” ($\delta=4,07$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C bậc 2 (liên kết trực tiếp với N). Mũi phổ “d” ($\delta=1,98$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C bậc 3 của mạch nhánh alkyl. Mũi phổ “e” đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí ortho thuộc vòng benzene. Mũi phổ “f” ($\delta=7,55$ ppm) đặc trưng cho proton nằm trên C ở vị trí meta thuộc vòng benzene. Còn lại là vùng mũi phổ mạch nhánh alkyl group, trong đó vùng có giá trị tích phân 16,05 tương ứng với 8 nhóm CH_2 của mạch nhánh, vùng có giá trị tích phân 12,05 tương ứng với 4 nhóm CH_3 cuối mạch của mạch

nhánh. Tỷ lệ đóng góp của các monomer trong HCP(DTP-TPA) là 2:1, tương ứng với tỷ lệ tích phân của mũi phổ “c” ($\delta=4,07$ ppm) và “f” ($\delta=7,55$ ppm). Kết quả này cho thấy, tỷ lệ giữa 2 monomer là chính xác so với thiết kế, chứng tỏ cả 2 monomer đã liên kết đúng ở vị trí mong muốn, cũng như quá trình polymer ghép đôi được thực hiện thành công trong điều kiện aerobic. Phổ ^1H NMR của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trong hình 3.



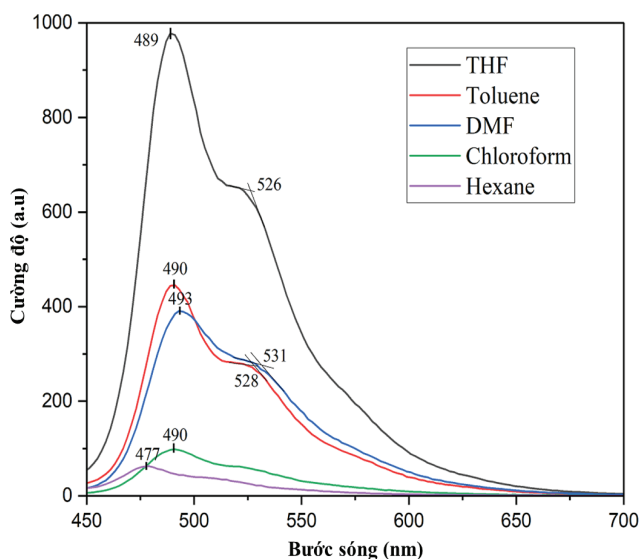
Hình 3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của proton của polymer HCP(DTP-TPA).

Tính chất quang học của polymer HCP(DTP-TPA) được đánh giá bằng phương pháp UV-Vis trong các dung môi khác nhau (nồng độ khoảng 10^{-5} M trong dung môi CHCl_3 , hexane, toluene, THF và DMF). Ngoài ra, polymer HCP(DTP-TPA) được khảo sát tính hấp thụ UV-Vis dưới dạng màng phim (pha dung dịch có nồng độ polymer là 3 g.l^{-1} trong dung môi CHCl_3). Kết quả phổ UV-Vis của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trong hình 4. Từ phổ UV-Vis, có thể thấy xuất hiện vùng hấp thụ rộng từ 300 đến 600 nm, được cho là từ sự chuyển dịch $\pi-\pi^*$ của mạch liên hợp. Hiện tượng red-shift ở dạng dung dịch là không rõ ràng khi thay đổi độ phân cực của các dung môi. Cường độ hấp thụ lẫn và vùng hấp thụ của copolymer ở dạng màng phim cao hơn cường độ và vùng hấp thụ của copolymer trong dung dịch, nguyên nhân là khi ở dạng màng phim các phân tử polymer sắp xếp chặt khít với nhau hơn và hiệu ứng $\pi-\pi$ stacking trong mạch copolymer. Giá trị độ rộng vùng cấm (E_g) của polymer HCP(DTP-TPA) được xác định là 2,38 eV.



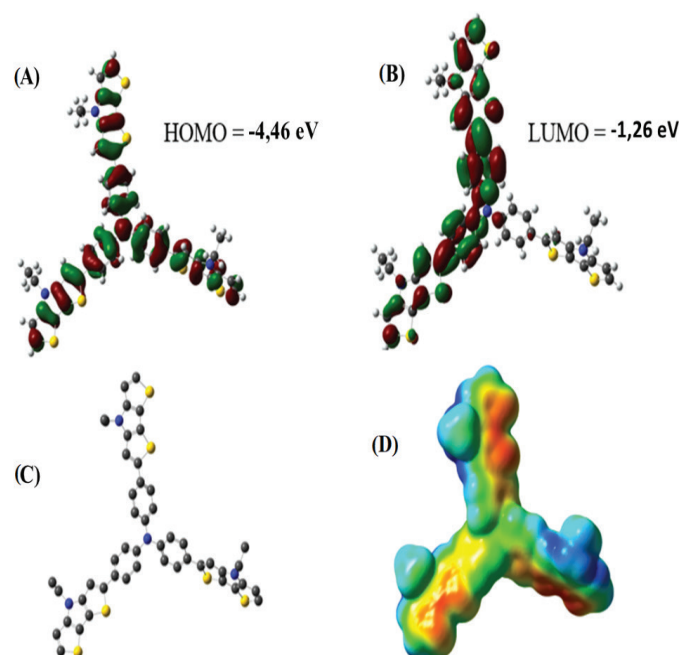
Hình 4. Phổ hấp thụ từ ngoại khả kiến của polymer HCP(DTP-TPA).

Tính chất huỳnh quang của polymer được phân tích bằng phổ quang phát xạ (PL - Photoluminescence spectroscopy) ở dạng dung dịch (nồng độ 10^{-5} M trong các dung môi CHCl_3 , hexane, toluene, THF và DMF), dưới bước sóng quét 300-900 nm, bước sóng kích thích là 365 nm. Phổ quang phát xạ của polymer HCP(DTP-TPA) được trình bày trên hình 5. Polymer phát quang mạnh (xanh dạ quang) trong dung môi THF > Toluene > DMF, đạt đỉnh tại khoảng bước sóng 489 nm, ngoài ra còn xuất hiện vùng đỉnh vai tại khoảng bước sóng 521 nm, được cho là ảnh hưởng của ICT và khả tương đồng với nhau trong các dung dịch. Ngược lại, khả năng phát quang trong dung môi CHCl_3 và hexane không hiệu quả.



Hình 5. Phổ quang phát xạ của polymer HCP(DTP-TPA) ở dạng dung dịch.

Để hiểu rõ sự ảnh hưởng của cấu trúc polymer đến tính chất quang của chúng, tính toán tối ưu hóa cấu trúc phân tử HCP(DTP-TPA) được tiến hành thông qua phần mềm Gaussian, thực hiện tính toán trên cơ sở lý thuyết hàm mật độ (density functional theory - DFT) với hàm B3LYP và 6-31G(d,p). Tối ưu hóa cấu trúc phân tử sử dụng DFT giúp ước tính trước mức HOMO và LUMO của các copolymer, dự đoán trước các góc liên diện giữa DTP và TPA, từ đó có cơ sở để giải thích và so sánh với các kết quả phân tích thực tế.



Hình 6. Kết quả tính toán lý thuyết hàm mật độ. (A) Mô hình orbital phân tử ở HOMO; (B) Mô hình orbital phân tử ở LUMO; (C) Mô hình chuẩn hóa cấu trúc; (D) Mô hình phân bố điện thế tính điện bề mặt.

Kết quả hình 6 cho thấy, ở trạng thái HOMO, mật độ electron phân bố đều trên các đơn vị DTP và TPA, sau khi được kích thích lên mức LUMO, các electron dần chuyển sang tập trung chủ yếu trên các đơn vị DTP. Bên cạnh đó, hình 6D cho thấy điện thế tại các đơn vị vòng thiophene (đặc trưng cho DTP) là cao hơn, từ đó, có thể thấy rằng cả 2 đơn vị DTP và TPA đều đóng vai trò donor, trong đó DTP sẽ chiếm ưu thế hơn trong vai trò truyền tải điện tử trong mạch polymer.

Góc liên diện giữa DTP và TPA là $24,48^\circ$, nhìn vào hình 6C có thể thấy được sự xoắn nhẹ của DTP, lệch ra khỏi mặt phẳng của TPA. Từ đó, ta dự đoán được copolymer tạo thành có cấu trúc không phẳng, hiệu ứng π - π stacking thấp, làm cho khả năng truyền tải điện tử liên phân tử không được tốt, nhưng ngược lại quá trình phát triển mạch sẽ ít bị hạn chế.

4. Kết luận

Tổng hợp thành công polymer HCP(DTP-TPA) liên hợp phân nhánh cấu trúc mới với hiệu suất đạt được gần 60% bằng phương pháp DArP đơn giản và thời gian phản ứng nhanh trong 3 giờ. Kết quả đo sắc ký gel cho thấy, quá trình tổng hợp ghép đôi tạo polymer thành công với trọng lượng phân tử polymer đạt 6200 g/mol. Kết quả FT-IR, ¹H-NMR cho thấy, rằng polymer tổng hợp có cấu trúc từ các đơn vị monomer và độ sạch trên 99%. Ngoài ra, phân tích tính chất quang nhờ UV-Vis và PL, tính chất điện hóa CV cũng cho thấy tiềm năng ứng dụng của nó trong OLED cũng như cảm biến ion và pin năng lượng mặt trời hữu cơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo đề tài số 104.02-2023.102. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.E. Germain, M.J. Knapp (2009), "Optical explosives detection: From color changes to fluorescence turn-on", *Chemical Society Reviews*, **38**(9), pp.2543-2555, DOI: 10.1039/B809631G.
- [2] W. Lu, J. Zhang, Y. Huang, et al. (2017), "Self-diffusion driven ultrafast detection of ppm-level nitroaromatic pollutants in aqueous media using a hydrophilic fluorescent paper sensor", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**(28), pp.23884-23893, DOI: 10.1021/acsami.7b08826.
- [3] C.G. Bailey, C. Yan (1998), "Separation of explosives using capillary electrochromatography", *Analytical Chemistry*, **70**(15), pp.3275-3279, DOI: 10.1021/ac980042u.
- [4] A. Hilmi, J.H. Luong (2000), "Electrochemical detectors prepared by electroless deposition for microfabricated electrophoresis chips", *Analytical Chemistry*, **72**(19), pp.4677-4682, DOI: 10.1021/ac000524h.
- [5] J.M. Sylvia, J.A. Janni, J.D. Klein, et al. (2000), "Surface-enhanced Raman detection of 2, 4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines", *Analytical Chemistry*, **72**(23), pp.5834-5840, DOI: 10.1021/ac0006573.
- [6] B. Roy, A.K. Bar, B. Gole, et al. (2013), "Fluorescent tris-imidazolium sensors for picric acid explosive", *The Journal of Organic Chemistry*, **78**(3), pp.1306-1310, DOI: 10.1021/jo302585a.
- [7] S. Shanmugaraju, P.S. Mukherjee (2015), "Self-assembled discrete molecules for sensing nitroaromatics", *Chemistry-A European Journal*, **21**(18), pp.6656-6666, DOI: 10.1002/chem.201406092.
- [8] D. Patra, A.K. Mishra (2001), "Fluorescence quenching of benzo[k]fluoranthene in poly (vinyl alcohol) film: A possible optical sensor for nitro aromatic compounds", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **80**(3), pp.278-282, DOI: 10.1016/S0925-4005(01)00919-4.
- [9] A.H. Malik, S. Hussain, A. Kalita, et al. (2015), "Conjugated polymer nanoparticles for the amplified detection of nitro-explosive picric acid on multiple platforms", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**(48), pp.26968-26976, DOI: 10.1021/acsami.5b08068.
- [10] K. Dhanunjayarao, V. Mukundam, K. Venkatasubbaiah (2016), "Tetracoordinate imidazole-based boron complexes for the selective detection of picric acid", *Inorganic Chemistry*, **55**(21), pp.11153-11159, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01767.
- [11] A.I. Costa, H.D. Pinto, L.F. Ferreira, et al. (2012), "Solid-state sensory properties of CALIX-poly(phenylene ethynylene)s toward nitroaromatic explosives", *Sensors and Actuators B: Chemical*, **161**(1), pp.702-713, DOI: 10.1016/j.snb.2011.11.017.
- [12] D. Yan, C. Gao, H. Frey (2011), *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, 480pp.
- [13] A.S. Tanwar, R. Parui, R. Garai, et al. (2021), "Dual 'static and dynamic' fluorescence quenching mechanisms based detection of TNT via a cationic conjugated polymer", *ACS Measurement Science Au*, **2**(1), pp.23-30, DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.1c00023.
- [14] P.B. Pati, S.S. Zade (2014), "Highly emissive triphenylamine based fluorophores for detection of picric acid", *Tetrahedron Letters*, **55**(38), pp.5290-5293, DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.07.098.
- [15] L. Ye, B.C. Thompson (2022), "Improving the efficiency and sustainability of catalysts for direct arylation polymerization (DArP)", *Journal of Polymer Science*, **60**(3), pp.393-428, DOI: 10.1002/pol.20210524.
- [16] C.H. Nguyen, T.H. Nguyen, T.P. Nguyen, et al. (2023), "Aerobic direct arylation polycondensation of *N*-perylene phenoxazine-based fluorescent conjugated polymers for highly sensitive and selective TNT explosives detection", *Dyes and Pigments*, **219**, DOI: 10.1016/j.dyepig.2023.111613.
- [17] A. Mishra, R. Dheepika, P.A. Parvathy, et al. (2021), "Fluorescence quenching based detection of nitroaromatics using luminescent triphenylamine carboxylic acids", *Scientific Reports*, **11**(1), DOI: 10.1038/s41598-021-97832-0.

Nghiên cứu khả năng loại bỏ bụi mịn và vi khuẩn trong không khí bằng thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến

Mai Thị Xuân¹, Nguyễn Thị Nhiệm¹, Đoàn Thị Hải¹, Phạm Thị Hồng¹, Trần Quang Vinh^{1,2*}

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 23/3/2024; ngày chuyển phản biện 26/3/2024; ngày nhận phản biện 19/4/2024; ngày chấp nhận đăng 21/4/2024

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, khả năng lọc bụi mịn PM và vi khuẩn từ không khí trên thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến, bao gồm các mô đun venturi được bổ sung các đầu cấp lỏng dạng phun sương, xyclon và lõi lọc polypropylen phủ nano bạc với kích thước mắt lọc 0,5 μm đã được khảo sát tối ưu. Dung dịch nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp khử hoá học với nồng độ bạc lên tới 1006 ppm, kích thước hạt nano bạc khoảng 10-25 nm. Các thông số đầu vào bao gồm: số lượng và vị trí các đầu phun sương trong ống venturi; nồng độ và kích thước bụi mịn; nồng độ vi khuẩn ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của thiết bị đã được khảo sát. Kết quả thu được cho thấy, thiết bị lọc không khí kiểu ướt có khả năng loại bỏ bụi mịn PM và tổng vi khuẩn về dưới mức cho phép đối với không khí sạch. Thiết bị tạo ra có khả năng ứng dụng xử lý các nguồn không khí có hàm lượng bụi mịn PM và vi khuẩn ô nhiễm ở mức cao.

Từ khóa: bụi mịn, thiết bị lọc không khí kiểu ướt, venturi, vi khuẩn, xyclon.

Chỉ số phân loại: 1.4, 2.4, 2.7

Elimination of fine dust and airborne bacteria using an improved wet-type air purifier

Thi Xuan Mai¹, Thi Nhiem Nguyen¹, Thi Hai Doan¹, Thi Hong Pham¹, Quang Vinh Tran^{1,2*}

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

²Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 23 March 2024; revised 19 April 2024; accepted 21 April 2024

Abstract:

In this study, the ability to filter fine particulate matter (PM) and bacteria from the air of an improved wet-type air purifier, which incorporates a venturi module supplemented with mist spray nozzles, cyclone, and nano silver-coated polypropylene filter media with a filtration pore size of 0.5 μm , was optimally investigated. A nano-silver solution was synthesised using a chemical reduction method, achieving a silver concentration of up to 1006 ppm and nano-silver particle sizes ranging from 10 to 25 nm. Key parameters such as the number and positioning of mist spray nozzles in the venturi tube, concentration and size of fine dust particles, and bacterial concentration affecting the device's performance were thoroughly examined. The results obtained demonstrate that the wet-type air purifier device is capable of removing fine PM dust and total bacteria to below the permissible levels for clean air. The resulting device can exhibit potential applications in treating air sources with high levels of PM dust and bacterial pollution.

Keywords: bacteria, cyclone, fine dust, venturi, wet-type air purifier.

Classification numbers: 1.4, 2.4, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: vinhqt79@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Các tác nhân gây ô nhiễm không khí trong nhà rất đa dạng và phức tạp, thường được phân loại thành ba loại chính: bụi mịn, chất hữu cơ dễ bay hơi và các vi sinh vật gây hại như nấm mốc, vi khuẩn và virus. Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để đánh giá khả năng xử lý của các công nghệ lọc không khí đa dạng đối với những tác nhân gây ô nhiễm này, bao gồm công nghệ màng lọc, công nghệ màng lọc kết hợp với lọc tĩnh điện, công nghệ xúc tác quang, công nghệ plasma, công nghệ hấp phụ và công nghệ lọc bụi ướt [1-7]. Với sự đa dạng của các tác nhân ô nhiễm không khí, việc sử dụng một công nghệ lọc không khí đơn lẻ có thể không đủ. Mỗi công nghệ đều có những hạn chế riêng, ví dụ, công nghệ màng lọc không khả năng loại bỏ chất hữu cơ bay hơi, yêu cầu thay thế màng lọc định kỳ; công nghệ xúc tác quang có quá trình xử lý chậm và có thể tạo ra các chất gây ô nhiễm phụ; công nghệ hấp phụ bằng than hoạt tính không thể loại bỏ các hạt bụi nhỏ và phải thay than định kỳ; công nghệ plasma có chi phí cao và không thể phân hủy triệt để các chất ô nhiễm [3-5, 8].

Trong các công nghệ trên, công nghệ màng lọc chủ yếu được sử dụng nhiều nhất ở quy mô gia đình và công nghệ lọc bụi ướt được sử dụng chủ yếu ở quy mô công nghiệp. Công nghệ màng lọc được sử dụng rộng rãi trong các máy lọc không khí quy mô gia đình. Tuy nhiên, đối với môi trường không khí có hàm lượng bụi mịn cao, công nghệ này không phù hợp do nhanh chóng gây tắc màng lọc. Trong công nghiệp, thiết bị làm sạch không khí kiểu ướt đã được áp dụng rộng rãi, sử dụng nhiều nguyên lý hoạt động khác nhau. Một trong số đó là nguyên lý kết hợp thiết bị lọc khí kiểu ướt dạng venturi truyền thống với thiết bị tách lỏng kiểu xyclon truyền thống, phổ biến trong công nghiệp để loại bỏ bụi trong không khí [9, 10]. Mặc dù phương pháp này không sử dụng màng lọc và có thể áp dụng ở những nơi có hàm lượng bụi cao mà không gặp vấn đề tắc nghẽn, nhưng hiệu quả loại bỏ bụi mịn PM lại không cao do cấu trúc chưa tối ưu của thiết bị ở phần cung cấp lỏng sử dụng các đầu phun tia lỏng có kích thước lớn, do đó, hiệu quả tiếp xúc giữa chất lỏng và bụi trong không khí còn thấp.

Để cải thiện hiệu suất loại bỏ ô nhiễm không khí liên quan đến bụi mịn và vi khuẩn, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành cải tiến thiết bị làm sạch không khí kiểu ướt dựa trên nguyên lý sử dụng ống venturi truyền thống bằng cách tích hợp các đầu phun lỏng dạng sương tại các vị trí khác nhau trên ống venturi và sử dụng kết hợp lõi lọc polypropylene 0,5 μm gắn nano bạc để khử khuẩn. Kết quả là một hệ thống làm sạch không khí có khả năng loại bỏ ô nhiễm bụi mịn PM một cách triệt để hơn, đồng thời cũng có khả năng khử khuẩn, tạo ra môi trường không khí trong sạch.

2. Nguyên vật liệu và phương pháp thực nghiệm

2.1. Tổng hợp dung dịch nano bạc

Hóa chất sử dụng để tổng hợp dung dịch nano bạc gồm có: nước cất, muối bạc AgNO_3 (PA, Shanghai Chemical Co, Trung Quốc), chất ổn định PVP (Khối lượng phân tử 400.000, Sigma-Aldrich), chất khử NaBH_4 (Sigma-Aldrich), cồn tuyệt đối (99,99%, Trung Quốc).

Quy trình tổng hợp dung dịch nano bạc: Nhỏ từ từ dung dịch A (0,8 g AgNO_3 hòa tan trong 50 ml H_2O) vào dung dịch B (9,25 g PVP hòa tan trong 100 ml nước và 20 ml cồn) trong điều kiện siêu âm (máy siêu âm đầu dò, công suất 250 W, tần số siêu âm 20 khz) trong 30 phút, thu được dung dịch C. Nhỏ từ từ dung dịch khử D (0,37 g NaBH_4 hòa tan trong 330 ml H_2O) vào dung dịch C ở trên và tiếp tục siêu âm thêm 5 phút. Dung dịch tạo thành được khuấy trên máy khuấy từ trong 30 phút (tốc độ 400 vòng/phút) để quá trình khử bạc ion tạo thành nano bạc diễn ra hoàn toàn. Dung dịch nano bạc thu được có màu nâu đậm và có nồng độ nano bạc theo tính toán là 1000 ppm.

2.2. Chế tạo lõi lọc polypropylene gắn nano bạc

Lõi lọc polypropylene (PP) gắn nano bạc được chế tạo từ lõi lọc cận polypropylene được sử dụng trong các máy lọc nước gia đình, có kích thước mắt lọc là 0,5 micromet, chiều cao lõi 10 inches (xuất xứ từ máy lọc nước Aqua, Hàn Quốc). Nano bạc được gắn lên lõi lọc polypropylene bằng cách bơm tuần hoàn 1 lít dung dịch nano bạc đã tổng hợp ở trên qua cốc lọc chứa lõi lọc polypropylene, đến khi dung dịch nano bạc hoàn toàn bị mất màu. Lõi lọc polypropylene đã gắn nano bạc được lấy ra khỏi cốc lọc, để ráo nước tự nhiên trong 24 giờ và sấy khô ở 80°C trong 24 giờ. Nồng độ nano bạc còn lại trong dung dịch nano bạc được phân tích theo các khoảng thời gian 0, 15, 30 và 60 phút bơm tuần hoàn để xác định lượng nano bạc đã được gắn lên lõi lọc PP.

2.3. Thí nghiệm lọc không khí

Các thông số kỹ thuật chính của thiết bị lọc không khí kiểu ướt: Thiết bị lọc không khí kiểu ướt được thiết kế và chế tạo với các thông số kỹ thuật chính sau đây:

Công suất lọc khí (thực tế): 50 m³/giờ.

Quạt hút gió cao áp: model CL40HS (Italia), công suất cực đại 1,1 kW, tự động điều chỉnh áp suất và tốc độ thổi gió theo mức độ tổn thất áp suất của hệ thống (từ 0 đến 300 mbar).

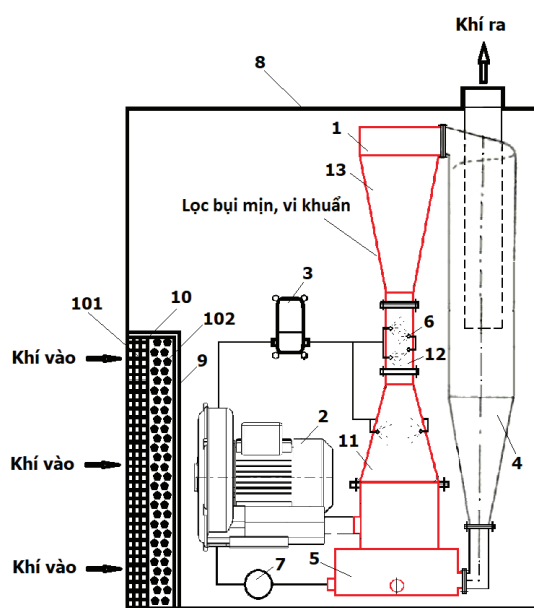
Tổn thất áp suất của thiết bị lọc không khí kiểu ướt: 27,83 mbar.

Bơm tăng áp: Headon, HF-9200, Đài Loan (Trung Quốc).

Đầu phun sương: 6 béc phun sương số 7 (TW8010).

Mô tả cấu tạo thiết bị lọc không khí kiểu ướt: Thí nghiệm xử lý bụi mịn và vi khuẩn được thực hiện trên thiết bị lọc không khí kiểu ướt trong hình 1, công suất 50 m³/giờ, gồm hai cụm xử lý chính. Cụm xử lý thứ nhất là hộp chứa tám lọc (10), gồm 1 tấm lọc thô (101) và 1 lớp lọc than hoạt tính để hấp phụ các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOCs). Khả năng xử lý VOCs không được đánh giá trong khuôn khổ nghiên cứu này.

Cụm thứ hai là mô-đun thiết bị venturi và xyclon có chức năng giữ lại bụi và vi khuẩn từ không khí, gồm hai phần chính: venturi và xyclon tách khí - lỏng. Hệ thống phun sương được sử dụng để tạo ra chất lỏng dạng sương trong thiết bị, bao gồm 1 bơm tăng áp (3), 6 đầu phun sương (6) được bố trí ở 6 vị



Hình 1. Bản vẽ mô tả thiết bị lọc không khí kiểu ướt. 1: Ống nối venturi và xyclon; 2: Quạt hút gió cao áp; 3: Bơm tăng áp; 4: xyclon; 5: Bể chứa nước tuần hoàn; 6: Đầu phun sương; 7: Lõi lọc polypropylene gắn nano bạc; 8: Vỏ máy; 9: Hộp chứa tấm lọc liên vỏ máy; 10: Hộp chứa vật liệu lọc/tấm lọc; 101: Lưới lọc thô; 102: Than hoạt tính dạng hạt; 11: Bộ phận nón thu venturi; 12: Ống thắt venturi; 13: Bộ phận nón mở venturi.

trí như hình vẽ, đảm bảo khả năng tiếp xúc tốt nhất giữa bụi, vi khuẩn và không khí trong mô-đun thiết bị venturi và 1 cốc lọc chứa lõi lọc polypropylene (7) có kích thước mắt lọc 0,5 micromet gắn vật liệu khử khuẩn nano bạc. Các bộ phận được kết nối với nhau bằng hệ ống dẫn chất lỏng. Hệ thống phun sương kết nối với thiết bị lọc không khí kiểu ướt bằng cách kết nối bơm tăng áp (7) với bộ phận chứa chất lỏng (5) và kết nối các đầu phun sương (6) với thiết bị venturi. Mô-đun thiết bị xyclon tách bụi ướt có chức năng tách lỏng và khí nhằm thu lại chất lỏng chứa bụi và vi khuẩn, đồng thời giải phóng khí sạch.

Quy trình hoạt động của thiết bị lọc không khí kiểu ướt: Không khí chứa bụi và vi khuẩn được đưa vào thiết bị lọc không khí kiểu ướt sử dụng quạt hút gió cao áp (2). Trước tiên, không khí được qua lưới lọc thô (101) và lớp vật liệu than hoạt tính (102) được bố trí gắn với bộ phận chứa (10) trên thân vỏ máy để loại bỏ các dị vật, các loại sợi bông, vải, lông động vật có kích thước lớn và loại bỏ VOCs.

Không khí chứa bụi và vi khuẩn sau khi loại bỏ VOCs tiếp tục đi vào mô-đun thiết bị venturi. Tại đây bụi mịn và vi khuẩn sẽ tiếp xúc và bị giữ lại bởi các giọt sương được tạo ra từ hệ thống phun sương. Chất lỏng chứa bụi và vi khuẩn được tách khỏi dòng khí ở mô-đun thiết bị xyclon, cuốn xuống dưới đáy xyclon và vào bể chứa chất lỏng (5) bố trí bên dưới thiết bị venturi. Không khí sạch sau khi tách lỏng được đẩy ra ngoài.

Buồng thử nghiệm có thể tích 1 m³, được lưu thông không khí bằng quạt trộn công suất 0,6 m³/phút. Thiết bị lọc không khí kiểu ướt được đặt trong buồng. Các bước hoạt động gồm:

(i) bật quạt trộn trong 5 phút, (ii) bật máy bơm phun sương, (iii) bật quạt hút cao áp. Quy trình thí nghiệm đối chứng không sử dụng máy lọc không khí được thực hiện tương tự như quy trình thí nghiệm có sử dụng máy lọc không khí, bỏ qua bước (ii).

Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng: Khả năng xử lý bụi mịn PM và vi khuẩn của thiết bị lọc không khí kiểu ướt được tối ưu qua nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng gồm: (i) lượng lỏng cung cấp vào thiết bị thông qua hệ phun sương và vị trí của các đầu phun sương, (ii) nồng độ và kích thước bụi mịn và (iii) nồng độ vi khuẩn trong không khí.

Các thí nghiệm thay đổi lượng lỏng cung cấp, vị trí cấp lỏng qua các đầu phun sương được thực hiện bằng cách sử dụng đầy đủ hoặc cô lập một số đầu phun sương theo mục đích thí nghiệm. Các thí nghiệm khảo sát nồng độ bụi mịn và vi khuẩn khác nhau được thực hiện bằng cách sử dụng không khí thực ngoài trời và thực hiện ở các thời gian khác nhau. Thí nghiệm lọc vi khuẩn theo thời gian xử lý khác nhau được thực hiện độc lập (mỗi thời gian xử lý là một thí nghiệm độc lập) trong cùng một khoảng thời gian trong ngày (sáng hoặc chiều), đảm bảo nồng độ vi khuẩn ban đầu trong không khí thay đổi không đáng kể.

2.4. Các phương pháp đặc trưng

Hình thái và kích thước hạt nano bạc được đặc trưng bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM, thực hiện trên máy đo Jeol JSM-7500F) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, thực hiện trên máy đo JEM 1010). Nồng độ nano bạc trong dung dịch được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS, thực hiện trên thiết bị Agilent 280Z AAS).

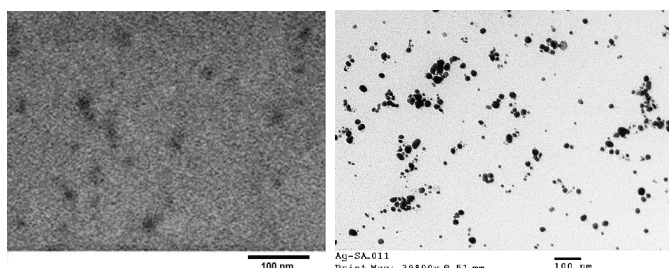
Tốc độ lọc không khí bằng máy đo tốc độ thổi khí TENMAR TM-4001, Đà Loan (Trung Quốc). Chỉ số bụi mịn PM được phân tích theo thời gian thực với 3 loại bụi mịn PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{1.0} bằng máy TSI 9306-V2, Mỹ. Nồng độ vi khuẩn trong buồng thử nghiệm được phân tích theo phương pháp hút không khí (thiết bị lấy mẫu không khí Flora-100) đẩy qua màng lọc đã có sẵn môi trường nuôi cấy (plate count agar). Thời gian hút mẫu là 45 phút. Số lượng vi khuẩn trên màng lọc được phân tích bằng phương pháp đếm khuẩn lạc.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả chế tạo lõi lọc polypropylene có khả năng diệt khuẩn

Kết quả ảnh FE-SEM và ảnh TEM của dung dịch nano bạc sử dụng để gắn các hạt nano bạc lên lõi lọc polypropylene được thể hiện trên hình 2. Ảnh FE-SEM và TEM cho thấy sự tồn tại các hạt nano Ag kích thước nano trung bình khoảng 10-25 nm và phân tán tương đối đồng đều trong dung dịch chứa nano bạc.

Màu xám của lõi lọc polypropylene 0,5 μm gắn vật liệu khử khuẩn nano bạc trong hình 3 cho thấy, nano bạc đã được gắn lên trên bề mặt của vật liệu sợi polypropylene. Hàm lượng nano bạc gắn lên lõi polypropylene được thể hiện qua nồng độ



Hình 2. Ảnh kính hiển vi điện tử quét và kính hiển vi điện tử truyền qua của dung dịch nano bạc.

bạc trong dung dịch ở thời điểm ban đầu và sau các khoảng thời gian của quá trình gắn. Kết quả bảng 1 cho thấy, nồng độ ban đầu của dung dịch nano bạc là 1006 ppm. Trong quá trình chế tạo lõi lọc polypropylene gắn vật liệu khử khuẩn nano bạc, hàm lượng nano bạc trong dung dịch nano bạc giảm dần theo thời gian do nano bạc được gắn lên lõi polypropylene nhờ tương tác giữa polypropylene và PVP (chất ổn định nano bạc) [11]. Sau 30 phút, các hạt nano bạc đã gắn gần như hoàn toàn lên bề mặt của lõi lọc polypropylene, nồng độ nano bạc trong dung dịch chỉ còn 0,074 ppm và giảm không đáng kể (0,064 ppm) ở 60 phút. Đây có thể là nồng độ của ion bạc tự do trong dung dịch. Kết quả này cho thấy, 30 phút là thời gian tối ưu cho quá trình chế tạo lõi lọc polypropylene gắn vật liệu khử khuẩn nano bạc.



Hình 3. Lõi lọc polypropylene 0,5 μm trước (lõi màu trắng) và sau (lõi màu xám) gắn vật liệu khử khuẩn nano bạc.

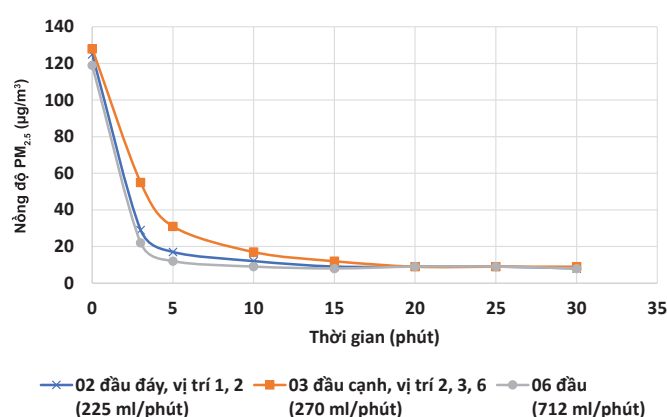
Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng bạc của dung dịch nano bạc.

Thời gian tuần hoàn (phút)	Nồng độ bạc (ppm)
Ban đầu	1006,000
15	23,000
30	0,074
60	0,061

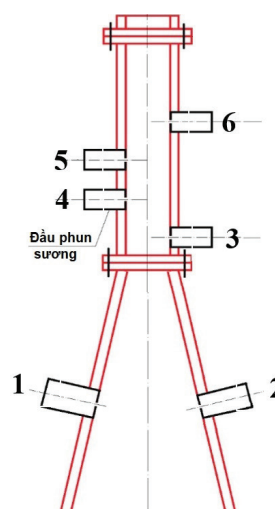
3.2. Kết quả khảo sát khả năng xử lý của thiết bị lọc không khí kiểu ướt theo lưu lượng lồng và vị trí đầu phun sương

Thông số về lưu lượng lồng cấp dưới dạng sương ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất lọc bụi mịn của thiết bị lọc bụi bằng phương pháp ướt sử dụng các thiết bị lọc không khí kiểu ướt. Trong nghiên cứu này số lượng đầu phun sương (liên quan đến lưu lượng lồng cấp vào) và vị trí đầu phun sương trong mô-đun thiết bị venturi được khảo sát.

Kết quả trong hình 4 cho thấy, khi tăng lưu lượng cấp lồng bằng cách sử dụng số lượng đầu phun tăng lên, hiệu suất lọc bụi mịn tăng. Kết quả tốt nhất là trong trường hợp sử dụng cả 6 đầu phun sương được thiết kế trong thiết bị venturi. Tuy nhiên, đối với việc sử dụng 3 đầu phun cạnh (các đầu số 2, 3, 6 trong hình 5), hiệu suất lọc bụi mịn không tốt bằng so với việc sử dụng chỉ 2 đầu phun ở phần đáy venturi (các đầu số 1, 2 trong hình 5), mặc dù lưu lượng lồng cấp khi sử dụng 3 đầu phun cạnh đạt 270 ml/phút, lớn hơn so với lưu lượng lồng cấp khi sử dụng 2 đầu phun đáy, đạt 225 ml/phút. Kết quả này cho thấy, không chỉ lưu lượng cấp lồng có ảnh hưởng đến hiệu suất lọc bụi mà vị trí của các đầu phun sương cũng ảnh hưởng đến hiệu suất lọc bụi.



Hình 4. Kết quả xử lý bụi mịn bằng phương pháp ướt theo số lượng đầu phun sương.

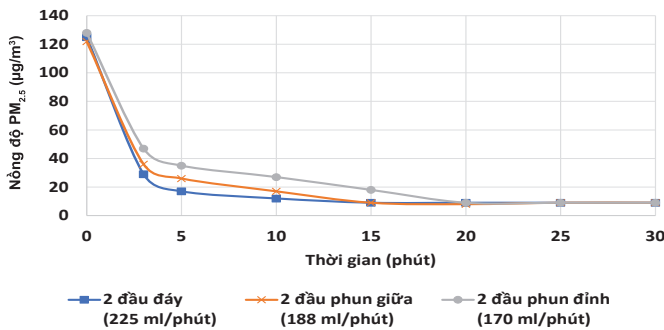


Hình 5. Bố trí các đầu phun sương trên mô-đun thiết bị venturi.

Hai vị trí đầu phun sương ở đáy có ưu điểm tạo ra sương trong vùng thể tích hình nón thu trước khi đi vào ống thắt có đường kính nhỏ. Nhờ thế, các hạt sương tạo ra có thời gian tiếp xúc với dòng khí mang bụi nhiều hơn. Việc thu nhỏ kích thước từ vùng nón vào vùng ống thắt giúp tăng tốc độ của các hạt sương, tăng độ hỗn loạn và làm tăng khả năng tiếp xúc của các hạt sương với bụi mịn. Đối với trường hợp sử dụng 3 đầu cạnh,

vị trí đầu phun sương ở vị trí 3 và 6 nằm dọc về một phía trong ống thất, đặc biệt là đầu phun ở vị trí 6 bố trí ở gần đầu ra của ống thất, do đó các hạt sương tạo ra ở vùng này có thời gian tiếp xúc ngắn với không khí chứa bụi và vi khuẩn, vì thế, có thể đã không hỗ trợ được thêm đáng kể hiệu quả xử lý bụi cho các đầu phun sương ở vị trí 2 và 3.

Kết quả xử lý bụi mịn trong trường hợp chỉ sử dụng hai đầu phun sương ở các vị trí khác nhau trong thiết bị venturi cũng cho thấy rõ kết quả đã biện luận ở phần trên. Theo thông tin trong hình 6, do trở lực của hệ ống phun sương, theo chiều cao, các cặp vị trí phun sương bố trí ở dưới đáy (đầu phun sương ở vị trí 1 và 2) cho lưu lượng lỏng cấp vào ống thất của mô-đun thiết bị venturi lớn hơn so với các cặp đầu phun sương ở giữa (đầu phun sương ở vị trí 3 và 4) và ở đỉnh (đầu phun sương ở vị trí số 5 và 6). Hơn nữa, cặp phun sương ở vị trí đáy sẽ cho khả năng tiếp xúc và thời gian tiếp xúc sương và bụi mịn cao hơn so với cặp ở giữa và cặp ở đỉnh của mô-đun thiết bị venturi, dẫn tới khả năng xử lý bụi mịn khi sử dụng cặp đầu phun sương ở vị trí đáy tốt hơn nhiều so với các cặp phun sương ở hai vị trí giữa và đỉnh của ống thất venturi như quan sát thấy trong hình 6.

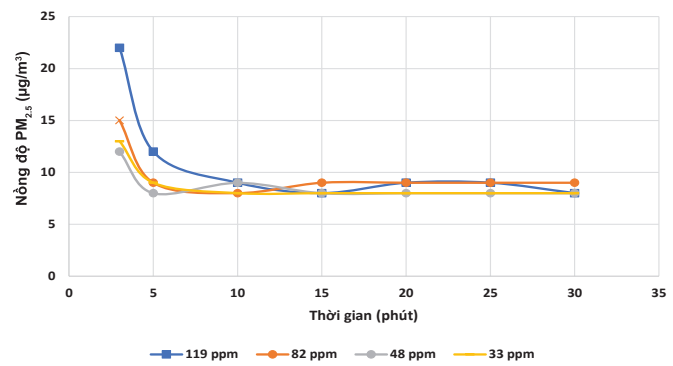


Hình 6. Kết quả xử lý bụi mịn bằng phương pháp ướt theo vị trí đầu phun sương.

Các kết quả nhận được cho thấy, đối với thiết bị lọc không khí kiểu ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi được bố trí với 6 đầu phun sương như trong nghiên cứu này, số lượng đầu phun sương là 6 đầu bố trí dọc theo phần đáy nón thu và ống thất của thiết bị venturi, cho khả năng lọc bụi mịn PM cao nhất. Hiệu quả lọc bụi mịn của thiết bị có thể được cải thiện hơn nữa bằng cách tăng số lượng đầu phun sương bố trí ở dưới đáy nón thu và ở dọc thân ống thất. Chúng tôi tiếp tục các thực nghiệm sử dụng hệ 6 đầu phun này để đánh giá khả năng loại bỏ vi khuẩn không khí bằng phương pháp ướt.

3.3. Kết quả khảo sát khả năng xử lý của thiết bị lọc không khí kiểu ướt theo nồng độ bụi mịn

Để tìm ra khoảng nồng độ bụi mịn phù hợp cho thiết bị lọc không khí kiểu ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi, các thí nghiệm với các nồng độ bụi mịn $PM_{2.5}$ khác nhau đã được nghiên cứu (hình 7). Kết quả thu được cho thấy, nồng độ bụi mịn $PM_{2.5}$ càng cao thì thời gian xử lý sẽ lâu hơn. Tuy nhiên, thời gian xử lý cho các nồng độ bụi mịn $PM_{2.5}$ ban đầu khác nhau về dưới mức yêu cầu đối với không khí sạch ($<35 \mu g/m^3$) là rất ngắn, chỉ dưới 3 phút.



Hình 7. Kết quả lọc bụi mịn $PM_{2.5}$ bằng phương pháp ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi theo nồng độ bụi mịn.

3.4. Kết quả khảo sát khả năng xử lý của thiết bị lọc không khí kiểu ướt theo kích thước bụi mịn

Theo lý thuyết, kích thước hạt bụi mịn PM càng lớn thì khả năng lọc sẽ càng dễ dàng. Kết quả trong bảng 2 cũng cho thấy nhận định này. Đối với loại bụi mịn PM_{10} (kích thước 10 micromet và nhỏ hơn), tốc độ xử lý khi sử dụng hệ lọc bằng phương pháp ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách

Bảng 2. Ảnh hưởng của kích thước bụi mịn đến kết quả lọc bụi mịn bằng phương pháp ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi.

Thời gian (phút)	Loại bụi mịn	Nồng độ bụi mịn ($\mu g/m^3$)					
		Có*			Không**		
0	PM_{10}	152	96	55	42	-	
	$PM_{2.5}$	119	82	48	33	125	
	$PM_{1.0}$	70	51	26	19	-	
3	PM_{10}	27	17	15	15	-	
	$PM_{2.5}$	22	15	12	13	125	
	$PM_{1.0}$	16	9	8	9	-	
5	PM_{10}	13	10	9	10	-	
	$PM_{2.5}$	12	9	8	9	124	
	$PM_{1.0}$	8	6	6	6	-	
10	PM_{10}	10	9	10	9	-	
	$PM_{2.5}$	9	8	9	8	124	
	$PM_{1.0}$	6	6	6	6	-	
15	PM_{10}	9	9	9	9	-	
	$PM_{2.5}$	8	8	8	8	125	
	$PM_{1.0}$	6	6	6	6	-	
20	PM_{10}	9	-	-	-	-	
	$PM_{2.5}$	8	-	-	-	124	
	$PM_{1.0}$	6	-	-	-	-	
30	PM_{10}	9	-	-	-	-	
	$PM_{2.5}$	8	-	-	-	124	
	$PM_{1.0}$	6	-	-	-	-	

*: Có sử dụng; **: Không sử dụng thiết bị lọc không khí kiểu ướt (không bật bơm phun sương).

bụi đều cho tốc độ giảm lớn hơn so với tốc độ xử lý các loại bụi mịn nhỏ hơn ($PM_{2.5}$ và $PM_{1.0}$). Kết quả cũng cho thấy, không chỉ có khả năng xử lý tốt bụi mịn $PM_{2.5}$, thiết bị lọc không khí kiểu ướt sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi có thể xử lý tốt đối với bụi mịn có kích thước nhỏ hơn ($PM_{1.0}$). Đây là một kết quả nghiên cứu rất đáng chú ý của thiết bị lọc không khí kiểu ướt bằng phương pháp sử dụng các thiết bị venturi và xyclon tách bụi đã được lựa chọn trong nghiên cứu này.

3.5. Kết quả khảo sát khả năng xử lý vi khuẩn của thiết bị lọc không khí kiểu ướt theo nồng độ vi khuẩn

Bảng 3. Kết quả loại bỏ vi khuẩn bằng phương pháp ướt.

Thời gian (phút)	Nồng độ vi khuẩn (cfu/m ³)			
	Thí nghiệm 1	Thí nghiệm 2	Thí nghiệm 3	Thí nghiệm đối chứng*
0	1067	869	755	1171
30	232	189	200	1168
60	44	27	35	1173
90	8	5	2	1177

*: Không sử dụng thiết bị lọc không khí kiểu ướt (không bật bơm phun sương).

Kết quả xử lý vi khuẩn theo cả 4 lần thí nghiệm với nồng độ vi khuẩn khác nhau trong bảng 3 cho thấy, sau 30 phút với nồng độ khuẩn khoảng 700-1000 cfu/m³, nồng độ khuẩn trong buồng thử nghiệm giảm xuống rất nhanh, chỉ còn khoảng 20%. Sau 90 phút, vi khuẩn đã bị loại bỏ trên 99%. Vi khuẩn có nhiều hình dạng và kích thước khác nhau, nhìn chung kích thước nằm trong khoảng 0,1-100 micromet tùy chủng loại [12]. Đây là lý do tại sao thiết bị lọc không khí kiểu ướt có thể loại bỏ được vi khuẩn, tương tự như loại bỏ bụi mịn trong không khí. Các kết quả đánh giá, khảo sát cho thấy, thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến đã chế tạo được rất hiệu quả trong việc loại bỏ bụi mịn và các loại vi khuẩn có trong không khí. Đây là kết quả có tính mới so với các nghiên cứu đã biết về các loại máy lọc không khí kiểu ướt đã biết không sử dụng màng lọc đang có trên thị trường trong nước và trên thế giới.

4. Kết luận

Thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến sử dụng các đầu phun sương cấp lỏng đã được khảo sát khả năng xử lý bụi mịn và vi khuẩn trong không khí với hiệu quả xử lý cao. 6 đầu phun sương gắn trên mô-đun thiết bị venturi với khả năng cấp lỏng 712 ml/phút cho thấy khả năng xử lý bụi tốt nhất. Các đầu phun sương bố trí ở phía nón thu, phần đáy và phần giữa của ống thắt venturi cho hiệu quả xử lý bụi tốt hơn so với các đầu phun sương ở phần đỉnh ống thắt venturi do tối ưu thời gian tiếp xúc khí - lỏng. Khả năng xử lý bụi mịn của thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến không phụ thuộc vào nồng độ bụi mịn và có khả năng xử lý bụi mịn có kích thước siêu nhỏ ($PM_{1.0}$). Không những thế, thiết bị lọc không khí kiểu ướt có khả năng xử lý vi khuẩn trong không khí rất hiệu quả, có khả năng loại bỏ vi khuẩn lên tới 80% tổng vi khuẩn sau 30 phút và loại bỏ gần như

hoàn toàn trong 90 phút. Khả năng loại bỏ cả bụi mịn siêu nhỏ $PM_{1.0}$ và vi khuẩn là đặc điểm đáng chú ý của thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến trong nghiên cứu này so với các thiết bị lọc không khí kiểu ướt đã biết.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.P. Brincat, D. Sardella, A. Muscat, et al. (2016), "A review of the state-of-the-art in air filtration technologies as may be applied to cold storage warehouses", *Trends Food Sci. Technol.*, **50**, pp.175-185, DOI: 10.1016/j.tifs.2016.01.015.
- [2] S. Baek, S. Kim, Y. Yoon, et al. (2024), "Development of an air filter to remove fine dust from indoor air using a traditional Korean paper, 'Hanji'", *Sustainability*, **16**(1), DOI: 10.3390/su16010179.
- [3] Y. Zhang, J. Mo, Y. Li, et al. (2011), "Can commonly used fan-driven air cleaning technologies improve indoor air quality? A literature review", *Atmos. Environ.*, **45**(26), pp.4329-4343, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.05.041.
- [4] M. Bahri, F. Haghighat (2014), "Plasma-based indoor air cleaning technologies: State of the art review", *CLEAN-Soil Air Water*, **42**(12), pp.1667-1680, DOI: 10.1002/clen.201300296.
- [5] M. Bahri, F. Haghighat, S. Rohani, et al. (2016), "Impact of design parameters on the performance of non-thermal plasma air purification system", *Chem. Eng. J.*, **302**, pp.204-212, DOI: 10.1016/j.ces.2016.05.035.
- [6] W. Li, S. Shen, H. Li (2016), "Study and optimization of the filtration performance of multi-fiber filter", *Adv. Powder Technol.*, **27**(2), pp.638-645, DOI: 10.1016/j.apt.2016.02.018.
- [7] L. Liu, S. Wang (2000), "The development and applications of air filter", *Filter & Separator*, **10**, pp.8-9.
- [8] G. Liu, M. Xiao, X. Zhang, et al. (2017), "A review of air filtration technologies for sustainable and healthy building ventilation", *Sustain. Cities Soc.*, **32**, pp.375-396, DOI: 10.1016/j.scs.2017.04.011.
- [9] S. Ali, K. Waheed, K. Qureshi, et al. (2020), "Experimental investigation of aerosols removal efficiency through self-priming venturi scrubber", *Nucl. Eng. Technol.*, **52**(10), pp.2230-2237, DOI: 10.1016/j.net.2020.03.019.
- [10] M.A.M. Costa, A.P.R.A. Ribeiro, É.R. Tognetti, et al. (2005), "Performance of a Venturi scrubber in the removal of fine powder from a confined gas stream", *Mater. Res.*, **8**(2), pp.177-179, DOI: 10.1590/S1516-14392005000200016.
- [11] A. Gnatowski, M. Sosnowski (2018), "Effect of PVP and polybond compatibilizers on dynamic properties of polymer blends analyzed with DMTA", *Adv. Sci. Techno. Res. J.*, **12**(1), pp.36-40, DOI: 10.12913/22998624/85628.
- [12] C. Fan, W. Hu, D. Zhang (2022), "Calibration for number size distribution of bacterial cells measured with traditional size-segregated aerosol samplers", *J. Aerosol Sci.*, **166**, DOI: 10.1016/j.jaerosci.2022.106071.

Đánh giá hiện trạng nuôi trồng, tốc độ sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan rong sụn *Kappaphycus alvarezii* (Doty) ở Việt Nam

Lê Thanh Tùng^{1*}, Trần Mai Đức², Đỗ Anh Duy¹, Nguyễn Văn Nguyên¹, Lê Trọng Nghĩa², Trương Văn Tuấn¹, Trần Văn Huỳnh²

¹Viện Nghiên cứu Hải sản, 224 Lê Lai, phường Ngô Quyền, TP Hải Phòng, Việt Nam

²Viện Hải dương học, 1 Cầu Đá, phường Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/3/2024; ngày chuyển phản biện 21/3/2024; ngày nhận phản biện 14/4/2024; ngày chấp nhận đăng 19/4/2024

Tóm tắt:

Nghề trồng rong sụn *Kappaphycus alvarezii* đang phải đối mặt với nhiều vấn đề thực tiễn làm suy giảm diện tích, nguồn giống và sản lượng. Khảo sát năm 2021-2022 cho thấy, diện tích nuôi trồng rong sụn đang dần bị thu hẹp, còn khoảng 345 ha. Tổng sản lượng rong sụn vì vậy giảm đi đáng kể, với khoảng 700 tấn khô/năm. Nguyên nhân suy giảm có thể đến từ sự thiếu quy hoạch, từ chất lượng giống và đầu ra thương phẩm thiếu ổn định. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tốc độ sinh trưởng rong sụn tương đối ổn định, trung bình dao động từ $3,43 \pm 0,36$ đến $3,67 \pm 0,42\%$ ngày. Hàm lượng carrageenan dao động từ $41,56 \pm 2,25$ đến $45,42 \pm 2,10\%$ (khối lượng rong khô sạch), sức đông dao động từ $556,67 \pm 25,17$ đến $591,00 \pm 40,10$ g/cm² và độ nhớt dao động từ $93,10 \pm 17,06$ đến $96,00 \pm 25,51$ cP. Theo nghiên cứu này, hàm lượng và chất lượng rong sụn hiện tại khá tốt, hoàn toàn đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia về yêu cầu kỹ thuật đối với carrageenan dùng trong phụ gia thực phẩm. Nghiên cứu này đồng thời cung cấp thông tin về hiện trạng nuôi trồng, sản lượng rong sụn những năm gần đây, tạo cơ sở khoa học để đánh giá và thiết lập quy hoạch tổng thể nghề nuôi trồng rong sụn tại Việt Nam.

Từ khóa: carrageenan, hàm lượng, hiện trạng trồng, rong sụn *Kappaphycus alvarezii*.

Chỉ số phân loại: 1.6, 4.6

Evaluating the cultivation status, growth rate, carrageenan content and quality of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) in Vietnam

Thanh Tung Le^{1*}, Mai Duc Tran², Anh Duy Do¹, Van Nguyen Nguyen¹, Trong Nghia Le², Van Tuan Truong¹, Van Huynh Tran²

¹Research Institute for Marine Fisheries, 224 Le Lai Street, Ngo Quyen Ward, Hai Phong City, Vietnam

²The Institute of Oceanography, 1 Cau Da Street, Nha Trang Ward, Khanh Hoa Province, Vietnam

Received 19 March 2024; revised 14 April 2024; accepted 19 April 2024

Abstract:

Kappaphycus alvarezii farming in Vietnam is currently facing several practical challenges that have led to a decrease in area, seed availability, and output. The 2021-2022 survey shows that the area dedicated to farming has gradually diminished to approximately 345 hectares. The total production has also significantly decreased to around 700 dry tons per year. The cause of the decrease in farming area can be attributed to the lack of comprehensive planning, poor quality of seaweed seeds, and insufficient stability in commercial output. Research findings indicate that the growth rate of *K. alvarezii* remains relatively stable, with an average range of 3.43 ± 0.36 to $3.67 \pm 0.42\%$ per day. The carrageenan content ranges from 41.56 ± 2.25 to $45.42 \pm 2.10\%$ (based on the weight of clean and dry seaweed), while the gel strength ranges from 556.67 ± 25.17 to 591.00 ± 40.10 g/cm², and viscosity ranges from 93.10 ± 17.06 to 96.00 ± 25.51 cP. The research indicated that the carrageenan content and quality of *K. alvarezii* fully comply with national standards for technical requirements of carrageenan used in food additives. This study also provided an overview of the current status of *K. alvarezii* farming and production in recent years, offering a scientific foundation for evaluating and establishing a comprehensive master plan in Vietnam.

Keywords: carrageenan, content, cultivation status, *Kappaphycus alvarezii*.

Classification numbers: 1.6, 4.6

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

1. Đặt vấn đề

Rong sụn có tên khoa học là *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty ex P.C. Silva, thuộc ngành rong đỏ (Rhodophyta), có hàm lượng k-carrageenan cao được sử dụng làm nguyên liệu chính trong công nghiệp thực phẩm, mỹ phẩm, dược phẩm và phân bón hữu cơ. Rong sụn có tốc độ sinh trưởng, phát triển nhanh, sinh khối có thể tăng gấp đôi trong vòng 15-30 ngày [1]. Thời gian thu hoạch có thể dao động từ 6 đến 12 tuần, tùy thuộc vào điều kiện nuôi trồng. Tuy nhiên, thông thường sau 8 tuần, rong sụn có thể đạt chỉ số tối ưu cao nhất về chất lượng (năng suất sinh khối và carrageenan cũng như độ bền của gel) cho thu hoạch [2]. Hiện nay, nhu cầu về nguyên liệu thô và các sản phẩm chế biến carrageenan đang tăng cao, thúc đẩy quá trình công nghiệp và thương mại hóa loài rong biển này. Ngoài giá trị về kinh tế, rong sụn còn có tác dụng lớn trong việc hấp thụ các yếu tố dinh dưỡng, kim loại nặng và các yếu tố gây ô nhiễm trong môi trường nước biển. Nuôi trồng rong sụn ven biển không chỉ mang lại giá trị kinh tế mà còn góp phần cải thiện đáng kể môi trường.

Trong nghiên cứu này, khái niệm rong sụn được dùng để chỉ loài rong sụn *Kappaphycus alvarezii* ở Việt Nam.

Hệ thống phân loại rong sụn, theo M.D. Guiry và cs (2024) [3]:

Ngành: Rhodophyta, Wettstein

Lớp: Florideophyceae, Cronquist

Bộ: Gigartinales, F. Schmitz

Họ: Solieriaceae, J. Agardh

Chi: *Kappaphycus*, Doty

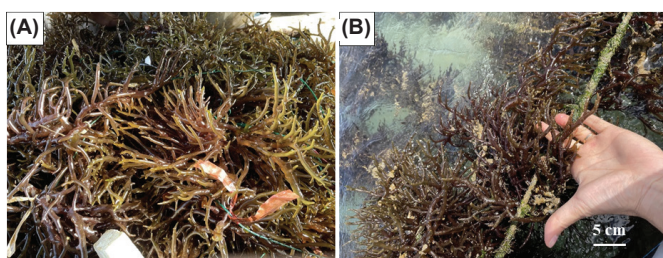
Loài: *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty

ex P.C. Silva, 1996

Tên trước đây: *Eucheuma alvarezii* (Doty, 1985)

Tên thương mại: *Eucheuma cottonii* hay Cottonii

Tên Việt Nam: Rong sụn



Hình 1. Loài rong sụn *Kappaphycus alvarezii* trồng phổ biến ở miền các tỉnh miền Trung, Việt Nam. (A) Rong được sử dụng để nhân giống sinh dưỡng, (B) Rong được nuôi bằng phương pháp dây treo phao nổi trên biển.

Ở Việt Nam, rong sụn được di nhập từ Philippines những năm 1993 về trồng tại một số tỉnh ven biển miền Trung (hình 1) [4]. Rong có cấu trúc tán với thân hình trụ tròn hoặc hơi dẹt và có nhiều nhánh. Rong trơn bóng, phân nhánh từ gốc và phân chia các nhánh phụ thành bụi. Rong thô, giòn như sụn, hơi dẻo, mọc đứng, khoảng cách giữa các đoạn phân nhánh từ 4 đến 10 cm. Màu sắc rong biển đổi nhanh chóng và phụ thuộc

hiều vào điều kiện môi trường. Thân rong thường có màu nâu, đỏ hoặc xanh phụ thuộc vào môi trường sinh thái và điều kiện vùng trồng [5]. Rong có khả năng thích nghi tốt với điều kiện khí hậu ở Việt Nam và hiện đã trở thành một trong những đối tượng nuôi thủy sản chủ lực, tạo sinh kế bền vững cho bà con ngư dân nghèo ven biển trong nhiều thập niên qua. Vùng trồng rong tập trung lớn nhất là các tỉnh ven biển miền Trung như Ninh Thuận, Khánh Hòa và Phú Yên (cũ) [6]. Tuy nhiên, do sự biến động của các yếu tố môi trường, phát triển kinh tế, xã hội, kéo theo sự đô thị hóa nên diện tích nuôi trồng ven biển ngày càng bị thu hẹp. Đời sống dân sinh đi lên, kết hợp với sự khó khăn từ nghề là nguyên nhân làm suy giảm diện tích nuôi trồng rong sụn.

Trên thực tế, Việt Nam hiện có khoảng 10.000 ha mặt nước có thể phát triển thành vùng trồng rong biển trọng điểm làm nguyên liệu phục vụ sản xuất công nghiệp. Nghề trồng rong sụn thực sự có tiềm năng phát triển thành một nghề sản xuất hàng hóa lớn mang lại giá trị lợi nhuận cao bởi nhu cầu tiêu thụ trong nước và thế giới ngày một tăng, sản lượng sản xuất ra có thể hoàn toàn được thu nhận nếu đáp ứng được tiêu chuẩn nguyên liệu. Tuy nhiên, nghề trồng rong sụn trong nước chưa thực sự được quan tâm đúng mức và chưa thể phát triển xứng tầm. Hầu hết các vùng trồng hiện nay đều do hộ cá thể và tự phát. Giá trị cây rong sụn chưa được định mức một cách hợp lý, quy hoạch phát triển nghề trồng rong chưa có hệ thống và đồng bộ. Diện tích trồng rong sụn hiện nay ở Việt Nam còn khá khiêm tốn. Tổng diện tích ước tính khoảng 560 ha [6]. Bên cạnh đó, năng suất sản lượng thấp, đạt 2-3 tấn khô/ha [6]. Bởi vậy, rong sụn thương phẩm phục vụ sản xuất trong nước còn rất thiếu, không đủ nhu cầu tiêu thụ nội địa. Hầu hết các công ty sản xuất sản phẩm từ carrageenan trong nước đều phải nhập khẩu rong nguyên liệu từ các nước khác trong khu vực. Nghiên cứu này được tiến hành nhằm đánh giá hiện trạng trồng và cung cấp dữ liệu về tốc độ sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng cây rong sụn ở Việt Nam giai đoạn gần đây. Từ đó, đưa ra khuyến nghị nhằm phát triển nghề nuôi rong sụn một cách bài bản, có hệ thống và đưa cây rong sụn trở thành một trong những đối tượng thủy sản chủ lực, không chỉ phục vụ nhu cầu sản xuất trong nước mà còn phục vụ xuất khẩu.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp đánh giá hiện trạng nuôi trồng và khai thác rong sụn

Để nghiên cứu hiện trạng nuôi trồng và khai thác rong sụn ở vùng Việt Nam, phương pháp đánh giá nhanh có sự tham gia của người dân (Participatory Rural Assessment, PRA) được sử dụng để thu thập thông tin, dữ liệu. Điều tra, thu mẫu được thực hiện bằng cách chọn lựa ngẫu nhiên và thu thập thông tin theo phiếu điều tra đã thiết kế sẵn theo nội dung nghiên cứu.

Điều tra thu thập dữ liệu thứ cấp:

Do số liệu thống kê về hiện trạng nuôi trồng và khai thác rong sụn (*K. alvarezii*) chưa đồng bộ và đầy đủ, đặc biệt giai

đoạn gần đây đang có những thay đổi đáng kể trong nghề trồng rong biển (2014-nay). Để nắm được bức tranh tổng thể về hiện trạng nuôi trồng và khai thác rong sụn cần thu thập dữ liệu thứ cấp tại các vùng trồng ven biển. Thông tin về diện tích, hiện trạng trồng và khai thác rong sụn được tham khảo từ các Chi cục Thủy sản, các báo cáo, bài báo, dữ liệu khoa học và báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu.

Điều tra thu thập dữ liệu sơ cấp:

Điều tra dữ liệu sơ cấp được tiến hành qua 2 đợt khảo sát thực tế, vào tháng 12 năm 2021 và tháng 12 năm 2022 tại một số vùng trồng rong sụn tập trung như Ghềnh Ráng (Bình Định cũ), đầm Cù Mông (Phú Yên cũ), vịnh Vân Phong và Cam Ranh (Khánh Hòa cũ), Mỹ Hiệp, Khánh Hội, Cà Ná và Sơn Hải (Ninh Thuận cũ). Tại mỗi vùng khảo sát, thông tin về rong sụn được phỏng vấn trực tiếp thông qua bộ câu hỏi điều tra. Thông tin thu thập bao gồm: nguồn giống, hiện trạng trồng và khai thác sản lượng, phương thức thu hoạch, sơ chế, bảo quản, cách thức quản lý và định hướng phát triển nghề rong sụn tại địa phương. Đối tượng phỏng vấn được bắt đầu từ người trồng rong đến người thu mua và doanh nghiệp chế biến, thương mại rong sụn. Phiếu điều tra được thiết lập và tiến hành phỏng vấn sơ bộ để điều chỉnh cho phù hợp trước khi thực hiện.

2.2. Phương pháp đánh giá tốc độ sinh trưởng và chất lượng rong biển

Đánh giá tốc độ sinh trưởng:

Thí nghiệm trồng rong được thiết kế nhằm đánh giá tốc độ sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng rong sụn tại ba vùng trồng là Vân Phong, Cam Ranh (Khánh Hòa cũ) và Khánh Hội (Ninh Thuận cũ), từ tháng 3 đến tháng 4/2021. Rong được nuôi trồng trong các lồng lưới theo phương pháp giàn treo phao nổi để hạn chế hao hụt do sóng gió và cá ăn rong. Lồng lưới dạng hình hộp có các cạnh đáy là 1,5 m và chiều cao 0,8 m làm bằng lưới tấm với mắt lưới 1 cm. Mỗi địa điểm thí nghiệm được bố trí lặp lại 3 lần (3 lồng lưới) với tổng số 90 khóm rong (30 khóm/lồng lưới, có đánh số thứ tự đầu cuối nhằm phục vụ cho việc thu số liệu). Chọn mỗi khóm rong có trọng lượng ban đầu 100 g tươi. Các khóm rong buộc nối tiếp nhau vào dây rong ($\Phi=2$ mm) bằng nylon mềm. Khoảng cách buộc các khóm rong vào dây rong bình quân 20 cm. Các dây rong buộc song song nhau trong ô lồng lưới, khoảng cách các dây rong là 30 cm. Giữ các dây rong cách mặt nước khoảng 30 cm bằng phao xốp. Định kỳ 9 ngày một lần cân khối lượng từng bụi rong sụn để đánh giá tốc độ sinh trưởng.

Tốc độ sinh trưởng về khối lượng (L%/ngày) của rong sụn tại các thí nghiệm được tính theo công thức của C.A. Penniman và cs (1986) [7]:

$$L = [(W_t/W_0)^{1/t} - 1] \times 100$$

trong đó: L là tốc độ tăng trưởng về khối lượng (%/ngày); W_0 là khối lượng rong ban đầu (g); W_t là khối lượng rong sau t ngày trồng (g); t là thời gian nuôi trồng (ngày).

Phân tích hàm lượng carrageenan:

Hàm lượng và chất lượng carrageenan của rong sụn được phân tích vào cuối chu kỳ nuôi để tránh hao hụt rong thí nghiệm. Khi thí nghiệm kết thúc, rong được thu hoạch, phơi khô và tiến hành cho phân tích. Phương pháp xác định hàm lượng carrageenan của rong sụn tuân theo mô tả của S. Istini và cs (1994) [8]. Cụ thể: rong sụn tươi sau khi thu, được rửa sạch bằng nước biển nhằm loại bỏ bùn, sạn cát, các loài rong tạp và sinh vật bám, rồi đem phơi khô. Rong khô được rửa sạch và ngâm rửa nước ngọt nhiều lần để loại bỏ hết muối và đem sấy ở nhiệt độ 60°C đến khi đạt khối lượng không đổi. Lấy 20 g rong sạch muối xử lý trong dung dịch KOH 6%, theo tỷ lệ rong so với dung dịch KOH là 1/20, ở nhiệt độ 80°C trong 3 giờ. Tiếp theo, trung hòa bằng axit H_2SO_4 5% trong vòng 30 phút. Cuối cùng, rửa sạch rong bằng nước máy nhiều lần cho đến môi trường trung tính. Rong xử lý ở trên được nấu chiết trong nước cất theo tỷ lệ rong chiết so với nước cất là 1/50 ở nhiệt độ 95-100°C. Thời gian nấu chiết khoảng 1-1,5 giờ đến khi rong nát và tiến hành lọc lấy dịch. Dịch chiết được cô đặc bằng cách khuấy bay hơi trên nồi cách thủy đến 1/2 thể tích ban đầu. Đưa vào dịch chiết đã cô đặc cồn ethanol 96% với tỷ lệ dịch chiết: cồn = 1:3 và khuấy định kỳ. Tủa carrageenan được tách ra bằng ly tâm và sấy khô. Carrageenan khô được cân, tính hàm lượng carrageenan trong rong sụn theo tỷ lệ rong sạch muối.

Đánh giá chất lượng carrageenan:

Chất lượng carrageenan của rong sụn được phân tích tuân theo TCVN 10372:2014 [9]. Cụ thể, mẫu rong sụn tươi cuối thí nghiệm được tiến hành đo sức đông bằng cách sử dụng dung dịch 1,5% carrageenan trong nước cất có bổ sung 0,2% KCl, ở ngưỡng nhiệt độ ở 20°C. Độ nhớt được đo bằng cách sử dụng dung dịch 1,5% carrageenan trong nước cất, ở ngưỡng nhiệt độ 75°C. Độ nhớt và sức đông đều được tiến hành đo bằng máy RheoMeter, Model CR-500DX, Sun Scientific Co. Ltd. (Nhật Bản).

2.3. Phương pháp phân tích và xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tính toán các giá trị trung bình, độ lệch chuẩn bằng phần mềm Microsoft Excel 2013, so sánh sự khác biệt giữa các thí nghiệm thức theo phương pháp phân tích ANOVA một nhân tố với phép thử Duncan bằng phần mềm thống kê SPSS 22.0 ở mức ý nghĩa ($p < 0,05$).

3. Kết quả

3.1. Hiện trạng trồng và khai thác rong sụn ở Việt Nam

Hiện trạng trồng rong sụn ở Việt Nam:

Kết quả điều tra hiện trạng trồng rong sụn trong năm 2021-2022 tại các tỉnh ven biển miền Trung cho thấy diện tích và sản lượng đang giảm đi một cách rõ rệt. Rong sụn hiện tại chỉ còn trồng tập trung tại vùng ven biển Vân Phong, Khánh Hòa cũ và vùng biển hồ tại các xã ven biển: Cà Ná, Khánh Hội, Phước Diên, Sơn Hải, tỉnh Ninh Thuận cũ. Một số vùng trồng khác

như Ghềnh Ráng (Bình Định cũ), Cù Mông (Phú Yên cũ) hay Cam Ranh (Khánh Hòa cũ) hiện không còn canh tác. Một số nguyên nhân chính dẫn đến sự suy giảm diện tích trồng được cho là thiếu nguồn cung ứng rong giống chất lượng, giá cả thị trường đầu ra rong thương phẩm thấp và thiếu ổn định, được mùa thì mất giá, làm giảm động lực theo đuổi nghề của người dân. Bên cạnh đó, sự phát triển nhanh của các ngành nghề kinh tế khác cũng kéo theo nguồn nhân lực của nghề rong biển. Sự phát triển kinh tế và du lịch cũng làm giảm đáng kể diện tích nuôi trồng rong ven biển.

Những năm 1996-1997, rong sụn được di trồng thử nghiệm ở miền Bắc (Hải Phòng và Quảng Ninh) nhưng hiệu quả không cao nên chưa được nhân rộng [10]. Năm 2020-2022, rong sụn được du nhập trồng tại khu vực đảo Phất Cờ, huyện Vân Đồn, tỉnh Quảng Ninh. Mặc dù, diện tích trồng còn hạn chế nhưng kết quả cho thấy rong sụn thích nghi và cho tiềm năng phát triển tốt tại khu vực này. Kết quả thực nghiệm từ Viện Nghiên cứu Hải sản cho thấy, rong sụn được trồng thành công tại khu vực đảo Phất Cờ, huyện Vân Đồn, tỉnh Quảng Ninh bằng mô hình lồng lưới kết hợp giàn phao nổi HDPE. Rong thích nghi và cho tốc độ phát triển tốt nhất khi thời tiết mát mẻ, thường từ tháng 9 đến tháng 12 và tháng 3 đến tháng 5 hằng năm. Thân rong phát triển lớn, tạo thành các tán dài với nhiều nhánh nhỏ phát sinh, tốc độ sinh trưởng trung bình lên tới 5-7%/ngày, năng suất ước tính đạt 20-30 tấn rong tươi/ha cho một mùa vụ 3-5 tháng. Khi rong phát triển tốt nhất, trọng lượng có thể gấp đôi chỉ sau 20-30 ngày nuôi trồng. Tuy nhiên, vào mùa nắng nóng (cuối tháng 5 đến cuối tháng 8) hoặc mùa lạnh (cuối tháng 12 đến tháng 2), rong khó phát triển và có thể chết hàng loạt.

Tại các tỉnh ven biển miền Trung, rong sụn thích nghi tốt và được sản xuất ổn định theo mùa vụ. Hiệu suất sản lượng thu được hằng năm có sự biến động phụ thuộc nhiều vào điều kiện thời tiết, môi trường nuôi và chất lượng nguồn giống ban đầu. Rong sụn có thể trồng được ở hầu hết các thủy vực ven biển, đầm phá, vũng vịnh và cả các đảo nổi, nơi có độ sâu 0,5-10 m. Rong sụn được trồng phổ biến theo phương pháp dây treo phao nổi tại các vùng ven biển hoặc tại các ao đầm để giữ giống (kết hợp nuôi thương phẩm). Mùa vụ trồng rong biển phụ thuộc nhiều vào vị trí địa lý và đặc trưng khí hậu của khu vực. Tại khu vực vịnh Vân Phong, tỉnh Khánh Hòa cũ nơi có địa hình vụng, vịnh kín, rong biển được lưu giữ và phát triển quanh năm. Tuy nhiên, mùa mát (tháng 10-4 năm sau) vẫn thích hợp nhất để trồng và thu hoạch rong sụn, các tháng còn lại trồng rong Bắp sù và rong sụn gai được trồng phổ biến hơn. Tại tỉnh Ninh Thuận cũ, rong sụn được chia thành hai mùa trồng rõ rệt. Tại vùng Từ Thiện, Sơn Hải, Khánh Nhơn nơi có nước trời và mùa gió trướng, rong sụn được trồng chính vào tháng 5-9 hằng năm. Trong khi đó, tại các vùng khác như Cà Ná, Khánh Hội, Phước Diên, rong thường được trồng vào tháng 10 đến tháng 4 năm sau tại những nơi ít chịu tác động trực tiếp của sóng và gió mùa Đông Bắc.

Diện tích và hình thức nuôi trồng rong sụn:

Theo kết quả thống kê sơ bộ, diện tích tiềm năng cho trồng rong biển khu vực ven biển Vân Đồn (Quảng Ninh) ước tính lên tới 100 ha với khoảng 23 hộ dân nuôi trồng thủy sản có thể tiến hành trồng rong. Năm 2022, khu vực ven đảo Phất Cờ đang có khoảng 2-3 ha do Hợp tác xã Phất Cờ kết hợp với Công ty Cổ phần nhựa Super Trường Phát triển khai thực hiện và có khoảng 8-10 ha phía ngoài đảo tính từ bờ do các hộ dân triển khai nuôi tự phát. Các hộ gia đình nuôi rong chủ yếu kết hợp với nuôi hàu trên giàn phao nổi HDPE. Nếu quy trình nuôi ổn định, tiềm năng phát triển mô hình rong thương phẩm tại khu vực này là rất lớn (hình 2).



Hình 2. Rong sụn được trồng bằng 2 phương pháp. (A) phương pháp giàn phao nổi HDPE tại Vân Đồn, Quảng Ninh, **(B)** phương pháp dây treo phao nổi khu vực Cà Ná, Thuận Nam, Ninh Thuận.

Theo thống kê của D.D. Thu và cs (2014) [4], tổng diện tích trồng rong sụn tại các tỉnh ven biển Việt Nam chỉ còn khoảng 560 ha, các vùng trồng lớn (≥ 100 ha) gồm có vịnh Vân Phong, Cam Ranh (Khánh Hòa cũ) và Sơn Hải (Ninh Thuận cũ). Trong đó vùng trồng có diện tích lớn nhất với khoảng 200 ha tại vịnh Vân Phong và Cam Ranh với khoảng 120 ha (Khánh Hòa cũ). Các vùng nuôi khác có diện tích bé hơn, như Sông Cầu, Phú Yên hay Khánh Hội, chỉ khoảng 10-30 ha. Tuy nhiên, theo số liệu thực tế điều tra hiện trạng nuôi trồng rong sụn trong hai năm 2021-2022 cho thấy, hiện tại vùng trồng rong sụn đang bị thu hẹp, vùng trồng lớn nhất còn duy trì ở hai khu vực chính là các xã ven biển tỉnh Ninh Thuận cũ (Phước Diên, Cà Ná, Sơn Hải, Khánh Hội và Mỹ Hiệp) và khu vực vịnh Vân Phong (Khánh Hòa cũ). Trong đó, khu vực Vân Phong có sự đan xen của các loài rong sụn, rong sụn gai (*Kappaphycus denticulatum*) và rong bắp sù (*Kappaphycus striatus*) theo mùa vụ thích hợp. Loài rong sụn (*K. alvarezii*) chỉ được trồng từ tháng 10 đến tháng 4 năm sau và chiếm khoảng 90% sản lượng vùng trồng. Từ tháng 4

đến tháng 9 chủ yếu trồng rong bắp sủ và rong sụn gai, rong sụn chỉ được trồng một lượng ít (chiếm 2-3% diện tích) với mục đích giữ giống. Các điểm còn lại như Ghềnh Ráng (Bình Định), Sông Cầu (Phú Yên) hay Cam Ranh (Khánh Hòa) hiện không còn nuôi trồng rong sụn. Bà con nông dân tại các khu vực này chuyển sang các mô hình kinh tế khác có thu nhập tốt hơn. Một số bà con chuyển qua đánh bắt thủy sản xa bờ, thu mua hải sản và một số hiện không còn làm nghề thủy sản.

Theo khảo sát, tổng diện tích nuôi trồng sụn tại các tỉnh miền Trung đang bị thu hẹp, ước tính chỉ còn khoảng 345 ha trong những năm gần đây và khoảng 70% sản lượng rong sụn tập trung chủ yếu tại vùng ven biển Ninh Thuận (bảng 1). Do đó, sản lượng rong sụn nuôi trồng thu được thấp, chủ yếu phục vụ nhu cầu thị trường trong nước. Rong sụn khô được thu mua và cung cấp nguyên liệu cho các cơ sở chế biến mứt, kẹo mềm và nước uống từ rong biển tại Ninh Thuận và TP Hồ Chí Minh.

Bảng 1. Diện tích trồng rong sụn (*K. alvarezii*) ước tính tại Việt Nam theo các nghiên cứu và theo khảo sát thực tế trong năm 2021-2022.

Địa phương	Vùng nuôi trồng	Diện tích trồng 2003 (ha)*	Diện tích trồng 2006 (ha)**	Diện tích trồng 2014 (ha)***	Diện tích trồng 2021-2022 (ha)
Quảng Ninh	Vân Đồn				10
Khánh Hòa	Vân Phong		135	200	130
	Cam Ranh	300	160	120	
Ninh Thuận	Mỹ Hiệp	350	100	40	45
	Khánh Hội		80	30	15
	Sơn Hải		290	100	75
	Phước Diêm & Cà Ná		140	60	70
Phú Yên	Sông Cầu	100	100	10	
Bình Định	Ghềnh Ráng		5		
Bình Thuận	Tuy Phong		110		
Kiên Giang	Phú Quốc	30	10		
Tổng cộng		780	1130	560	345

*: H.Q. Nang (2004) [11]; **: H.Q. Nang và cs (2007) [4], ***D.D. Thu và cs (2014) [6].

Hiện nay, chưa có doanh nghiệp trực tiếp thu mua rong sụn, giao dịch chủ yếu thông qua các thương lái nên giá rong sụn khô thường biến động nhiều. Năm được mùa thì giá giảm và năm mất mùa giá có thể tăng cao. Giá thành nguyên liệu rong sụn khô còn thấp, dao động 35.000-45.000 đồng/kg. Với giá thành này, một mùa vụ người nông dân thu hoạch chỉ khoảng 60-80 triệu đồng/ha, thấp hơn nhiều so với việc canh tác các loài rong và thủy sản khác. Điều này ảnh hưởng lớn đến hiệu quả kinh tế và tính cạnh tranh trong sản xuất và trồng rong sụn. Diện tích và sản lượng trồng vì vậy không ổn định, bà con ít canh tác, dẫn đến diện tích và sản lượng rong sụn giảm.

Sản lượng rong sụn sau thu hoạch:

Kết quả điều tra cho thấy, sản lượng rong sụn nguyên liệu thu hoạch tại các tỉnh ven biển miền Trung vào khoảng 700 tấn rong

nguyên liệu khô (tương đương khoảng 56.000 tấn rong tươi) trong những năm 2021-2022 (bảng 2). Theo đó, các tỉnh như Bình Định, Phú Yên cũ, hiện không ghi nhận nuôi trồng rong sụn. Tại khu vực Cam Ranh (Khánh Hòa cũ), với diện tích khoảng 120 ha đã không còn hoạt động, các hộ nuôi rong chuyển sang khai thác hải sản và nuôi một số đối tượng có giá trị kinh tế khác. Sản lượng rong sụn thu hoạch được chủ yếu đến từ các hộ nuôi trồng thuộc vịnh Vân Phong, huyện Vạn Ninh, tỉnh Khánh Hòa cũ (khoảng 210 tấn khô) và các xã ven biển Ninh Thuận (khoảng 490 tấn khô). Khu vực phía Bắc, cụ thể là vùng trồng rong sụn quanh đảo Phất Cờ, Vân Đồn mới chỉ bước đầu triển khai được hai mùa vụ, bởi vậy, sản lượng rong thu hoạch chưa đáng kể với khoảng 2,1 tấn rong khô (tương đương 20-25 tấn rong tươi).

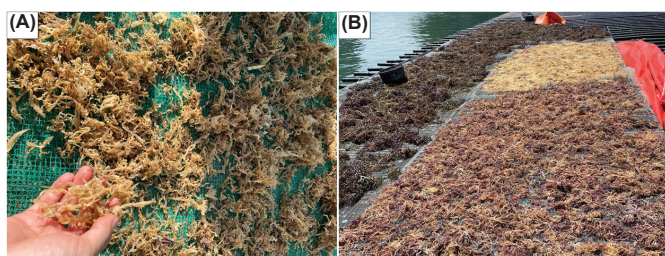
Bảng 2. Tổng sản lượng ước tính rong sụn (*K. alvarezii*) tại Việt Nam theo các nghiên cứu và theo khảo sát thực tế trong năm 2021-2022.

Năm	Số hộ nuôi	Năng suất bình quân (tấn khô/ha/3 tháng)	Tổng sản lượng (tấn rong khô)	Nguồn tham khảo
Năm 2003			1200	H.Q. Nang (2004) [11]
Năm 2006	1500	2,0-3,5	2500	H.Q. Nang và cs (2007) [4]
Năm 2014		2-3	1200	D.D. Thu và cs (2014) [6]
Năm 2021-2022		2-3	700	Số liệu khảo sát

Phương thức thu hoạch, sơ chế và bảo quản:

Thời gian trồng và thu hoạch rong sụn liên quan nhiều đến mùa vụ, vùng trồng và tốc độ sinh trưởng. Trung bình thời gian thu hoạch rong sụn khoảng sau 60 ngày. Người dân thường thu hoạch vào ngày thời tiết tốt, nắng nhiều, không mưa. Rong có thể được tiến hành thu tỉa (thu từng phần) hoặc thu hoàn toàn phụ thuộc vào nhu cầu của người trồng rong. Rong thu hoạch được rửa sạch các chất bám bẩn bằng nước biển, sau đó loại bỏ rong tạp và các tạp chất khác trước khi tiến hành phơi khô. Rong được thu trên các thuyền thúng, vận chuyển vào bờ và phơi trên các bạt nhựa, phơi trên giàn tre, giàn lưới hoặc phơi ngay trên sân xi măng, sân gạch. Bà con ngư dân phơi rong bằng phương pháp truyền thống, chủ yếu bằng ánh nắng mặt trời. Phương pháp đơn giản, dễ thực hiện và có thể tiến hành ở mọi nơi. Độ dày của lớp rong phơi thường ≤ 10 cm, rong được trải đều, không vón và được đảo đều trong quá trình phơi. Thời gian phơi rong tốt nắng thì 3 ngày, yếu nắng thì 4 ngày. Trong quá trình phơi thường trở mặt rong 1-2 lần/ngày. Sau một ngày phơi, rong ngót đi và được dọn lại để lấy diện tích trồng cho lượt phơi rong của ngày hôm sau.

Khi phơi rong không được phơi quá dày, thường khoảng 5-10 cm và thường trở mặt rong để rong khô đều. Trong quá trình phơi rong, thường hạn chế nước mưa hay nước ngọt. Ban đêm, người dân thường dọn thành đống và phủ bạt để che sương, che mưa. Sau khoảng 3 nắng, rong khô và xuất hiện một lớp muối trắng trên bề mặt thân rong. Sau đó, gỡ bỏ các dây buộc, rác, giữ sạch cát, muối rồi cho vào bao đóng thành từng kiện. Rong khô, được thu và cho vào bao tải, để nơi thoáng mát, kê trên kệ gỗ cách nền nhà, cách tường 20 cm để tránh ẩm mốc (hình 3).



Hình 3. Phương thức thu hoạch và phơi rong sụn trên giàn lưới tại khu vực nuôi ven biển: (A) Khánh Hội, Ninh Thuận và tại bè nổi khu vực (B) đảo Phát Cờ, Vân Đồn, Quảng Ninh.

3.2. Tốc độ sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan

Tốc độ sinh trưởng:

Để đánh giá tốc độ sinh trưởng rong sụn, các thí nghiệm được thiết lập tại ba vùng nuôi trọng điểm Vân Phong, Cam Ranh (Khánh Hòa) và Khánh Hội (Ninh Thuận). Tốc độ sinh trưởng được theo dõi với chu kỳ 9 ngày một lần được tiến hành thông qua cách đo về khối lượng của rong sụn tại các địa điểm thí nghiệm (bảng 3). Kết quả nghiên cứu cho thấy, tốc độ tăng trưởng trung bình của rong sụn được nuôi trồng tại ba vùng thí nghiệm không có nhiều khác biệt, biến động cùng xu thế và đạt ngưỡng trung bình lớn hơn 3%/ngày. Tốc độ sinh trưởng cao nhất đạt được ở tuần thứ hai (ngày thứ 10-18), đạt ngưỡng $4,30 \pm 0,46$ đến $4,71 \pm 0,52\%$ /ngày và thấp nhất ở tuần thứ bảy (ngày thứ 37-45), đạt ngưỡng $2,42 \pm 0,24$ đến $2,67 \pm 0,21\%$ /ngày ở cả ba vùng nghiên cứu. Sự phát triển của rong theo từng chu kỳ quan sát là khác biệt và có sự biến động rõ rệt. Tốc độ sinh trưởng của rong sụn tại các điểm nghiên cứu Vân Phong, Cam Ranh và Khánh Hội đều có xu hướng tăng mạnh ở giai đoạn hai tuần đầu (sau 18 ngày) khi rong bắt đầu được nuôi trồng tại các vị trí tiến hành thí nghiệm. Tuy nhiên, ở cuối chu kỳ nuôi (ngày thứ 28-36) rong có xu hướng bình ổn và bắt đầu phát triển chậm lại. Đặc biệt, sau 5 chu kỳ theo dõi (ngày thứ 37-45), rong cho tốc độ sinh trưởng thấp nhất với mức trung bình đạt mức $2,42 \pm 0,24$ đến $2,67 \pm 0,21\%$ /ngày.

Bảng 3. Tốc độ sinh trưởng (%/ngày) tính bằng khối lượng theo thời gian nuôi trồng (mean $\pm$ SD) tại các địa điểm tiến hành thí nghiệm.

Địa điểm	Vân Phong	Cam Ranh	Khánh Hội
Thời gian			
Ngày 1-9	$2,97^b \pm 0,25$	$3,28^b \pm 0,33$	$3,15^b \pm 0,17$
Ngày 10-18	$4,30^a \pm 0,46$	$4,71^a \pm 0,52$	$4,49^a \pm 0,44$
Ngày 19-27	$4,18^a \pm 0,45$	$4,26^a \pm 0,58$	$4,14^a \pm 0,39$
Ngày 28-36	$3,29^b \pm 0,41$	$3,58^b \pm 0,34$	$3,42^b \pm 0,27$
Ngày 37-45	$2,42^c \pm 0,24$	$2,54^c \pm 0,33$	$2,67^c \pm 0,21$
Trung bình	$3,43 \pm 0,36$	$3,67 \pm 0,42$	$3,57 \pm 0,30$

*: Các chữ cái khác nhau (a, b, c) trên cùng một cột thể hiện sự khác biệt thống kê với phép thử Duncan (với $p < 0,05$).

Khi mới di nhập về Việt Nam, rong sụn được trồng tại khu vực nước sâu Sơn Hải, Ninh Phước, Ninh Thuận, vùng nước nông đầm Nai, Ninh Hải, Ninh Thuận và vùng nước nông ven đầm Thủy Triều thuộc các xã Cam Nghĩa, Cam Phúc, Cam Ranh, Khánh Hòa. Tốc độ tăng trưởng của rong sụn dao động 7-9%/ngày vào tháng 6 và dao động 5-6%/ngày vào tháng 1-7, nhưng giảm xuống dưới 4%/ngày vào tháng 8 (mùa nóng) [12]. Tốc độ tăng trưởng cũng được ghi nhận với 6,1%/ngày theo kết quả ghi nhận khi di trồng rong sụn tại một số tỉnh miền Trung những năm sau đó và lên tới 8%/ngày trong mô hình trồng rong sụn *K. alvarezii* luân canh trong ao, địa nuôi tôm ven biển tại khu vực này [13, 14].

Tuy nhiên, ghi nhận thời gian gần đây cho thấy tốc độ sinh trưởng rong sụn nuôi trồng tự nhiên tại vùng ven biển miền Trung có xu thế suy giảm, đạt 2,47%/ngày tại khu vực đầm Báy, Nha Trang, Khánh Hòa cũ với ba đợt trồng tháng 2-5/2012, tháng 6-8 và tháng 9-11/2012 [15]. Tốc độ sinh trưởng rong sụn tại vùng ven biển hồ thôn Khánh Hội, xã Tri Hải, huyện Ninh Hải, tỉnh Ninh Thuận cũ, bình quân chỉ đạt $2,13 \pm 0,34\%$ /ngày [16] trong thời gian trồng từ tháng 11/2010 đến tháng 04/2011 và dao động 3-6,2%/ngày tại các tỉnh ven biển Ninh Thuận, Khánh Hòa cũ trong thời gian thí nghiệm từ tháng 4 đến tháng 5 năm 2014 (hình 4) [6].



Hình 4. Thí nghiệm đánh giá tốc độ tăng trưởng, hàm lượng và chất lượng rong sụn tại vùng ven biển miền Trung, Việt Nam. (A) Thiết kế lồng lưới, (B) Buộc dây treo rong theo từng ô lồng thí nghiệm; (C), (D) Nuôi thả và theo dõi sinh trưởng rong sụn.

Tốc độ sinh trưởng trung bình của rong sụn trong nghiên cứu này thấp hơn nhiều so với giai đoạn đầu di nhập rong sụn về trồng tại Việt Nam. Tuy nhiên, tốc độ sinh trưởng trung bình có phần nhỉnh hơn một số nghiên cứu trong giai đoạn gần đây. Sự khác biệt này đến từ phương pháp tiến hành thí nghiệm. Rong sụn trồng thí nghiệm được bố trí trong ô lồng lưới để hạn chế sự xâm hại từ các đối tượng động vật ăn rong. Bởi vậy, kết quả này hoàn toàn tương

thích với nghiên cứu trước đây, khi tiến hành nuôi rong sụn bằng ô lồng lưới, hạn chế được sự xâm hại từ các loài cá ăn rong tại khu vực vịnh Cam Ranh (Khánh Hòa cũ). Theo kết quả nghiên cứu trước đó, tốc độ sinh trưởng rong sụn tốt nhất, đạt được 3,25%/ngày với lồng lưới có kích thước mắt lưới 2a=5cm. Tốc độ sinh trưởng này cao hơn hẳn so với rong sụn trồng không qua ô lồng lưới, chỉ đạt 2,57%/ngày [17]. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu thiết lập mô hình trồng rong sụn tại khu vực đảo Phú Quý (Bình Thuận cũ), với tốc độ tăng trưởng đạt 3,74±0,19 [18]. Điều này cho thấy, rong sụn trồng cho tốc độ sinh trưởng tốt và ổn định hơn nhiều nếu hạn chế được tác động từ địch hại.

Hàm lượng và chất lượng carrageenan:

Hàm lượng và chất lượng carrageenan được xem là tiêu chí quan trọng để đánh giá chất lượng rong sụn. Trong nghiên cứu này, hàm lượng (tính theo % rong khô sạch), sức đông (g/cm²) và độ nhớt (cP) được phân tích để đánh giá chất lượng rong trồng thương phẩm. Kết quả phân tích cho thấy, vùng trồng có ảnh hưởng đến hàm lượng nhưng không ảnh hưởng đến chất lượng carrageenan. Cụ thể, hàm lượng carrageenan (tính theo % khối lượng rong khô sạch), dao động từ 41,56±2,25% (tại Cam Ranh) đến 45,42±2,10% (Khánh Hội) (bảng 4). Tuy nhiên, sự sai khác về hàm lượng carrageenan là không quá lớn giữa các vùng thí nghiệm.

Bảng 4. Hàm lượng và chất lượng carrageenan rong sụn thương phẩm tại một số vùng nghiên cứu.

Địa điểm	Hàm lượng (%/w rong khô sạch)	Sức đông (g/cm ²)	Độ nhớt (cP)
Vân Phong	43,27 ^{ab} ±1,94	576,67±35,12	91,10 ^a ±17,06
Cam Ranh	41,56 ^b ±2,25	591,00 ^a ±40,10	95,67±12,66
Khánh Hội	45,42 ^a ±2,10	556,67±25,17	97,07±25,51

*: Các chữ cái khác nhau (a, b) trên cùng một cột thể hiện sự khác biệt thống kê với phép thử Duncan (với p<0,05).

Hàm lượng carrageenan rong sụn trong nghiên cứu này có giá trị tương đương với hàm lượng carrageenan của rong sụn trồng tại Khánh Hòa thời gian đầu di nhập, 40,2-51,9% trọng lượng khô sạch và hoàn toàn tương đồng với hàm lượng carrageenan thu được trong nghiên cứu tối ưu hiệu suất tách chiết carrageenan rong sụn trồng tại Ninh Thuận cũ, đạt 48,31% trọng lượng rong khô sạch hay tương đồng với hàm lượng carrageenan của rong sụn trồng tại vùng biển hồ thôn Khánh Hội, xã Tri Hải, huyện Ninh Hải, tỉnh Ninh Thuận cũ, đạt 42,18-44,95% trọng lượng khô sạch [12, 16, 19].

So với một số nghiên cứu về hàm lượng carrageenan rong sụn tại Việt Nam, kết quả nghiên cứu này nằm trong ngưỡng dao động 30-46% trọng lượng rong khô sạch [13]. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu này có phần thấp hơn khi so sánh với nghiên cứu về carrageenan rong sụn tại Khánh Hòa và Ninh Thuận cũ, giai đoạn tháng 4-5, năm 2014, hàm lượng trung bình của carrageenan, dao động 51-56% trọng lượng rong khô sạch [20].

Chất lượng carrageenan thu được thể hiện thông qua sức đông và độ nhớt. Chất lượng carrageenan trong nghiên cứu này có sự biến động so với các nghiên cứu trước đây, cụ thể sức đông dao động từ đến 556,67±25,17 đến 591,00± 40,10 g/cm² và độ nhớt dao động từ 91,10±17,06 đến 97,07±25,66 cP theo các điểm thí nghiệm (bảng 5). Sự sai khác về chất lượng và độ nhớt của carrageenan trong nghiên cứu này so với các nghiên cứu khác có thể đến từ phương pháp tiến hành đo và cách thức phân tích mẫu.

Nhìn chung, hàm lượng và chất lượng carrageenan của rong sụn trong nghiên cứu này khá tốt, đảm bảo theo tiêu chuẩn quốc gia về carrageenan dùng trong phụ gia thực phẩm, với hàm lượng cho phép dao động 15-40% khối lượng chất khô, chất lượng carrageenan không nhỏ hơn 300 g/cm² và độ nhớt không nhỏ hơn 5 cP, theo TCVN 10372:2014 [9].

4. Một số thuận lợi và khó khăn của nghề trồng rong sụn tại Việt Nam

Nghề nuôi trồng rong sụn ở Việt Nam là nghề có triển vọng kinh tế bởi nhu cầu ngày càng tăng các sản phẩm từ rong biển như thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm và phân bón hữu cơ. Nghề nuôi trồng rong sụn thường ít phải đầu tư, kỹ thuật đơn giản nhưng cần nhiều công chăm sóc. Sản lượng rong sụn khô nhiều năm đạt ngưỡng cao, mang lại giá trị kinh tế và cơ hội việc làm cho bà con nông dân và thúc đẩy sự phát triển kinh tế địa phương. Việc nuôi trồng rong biển còn đóng góp vai trò quan trọng trong việc bảo vệ và cải tạo môi trường nước ở các vùng nuôi trồng thủy sản, đặc biệt trong bối cảnh ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu ngày càng gia tăng. Trên thực tế, từ khi di nhập vào Việt Nam, rong sụn (*K. alvarezii*) đã tạo nên một nghề mới, giúp bà con ngư dân vùng ven biển Ninh Thuận và Khánh Hòa và một số địa phương lân cận có được sinh kế bền vững và thoát nghèo.

Những năm gần đây, nuôi trồng rong sụn hiện đang gặp nhiều khó khăn với các tác động từ biến đổi khí hậu và ô nhiễm môi trường, từ suy thoái nguồn rong giống đến thiếu ổn định giá cả thị trường. Điều kiện thời tiết bất lợi, các sinh vật địch hại như cá tạp ăn rong, bão gió, nước lủ có thể cuốn trôi hoặc làm đứt gãy, góp phần làm sản lượng rong thương phẩm bị hao hụt một cách nghiêm trọng. Thời tiết nắng nóng bất thường kéo dài và nhiệt độ cao làm rong kém sinh trưởng, teo thân, tàn lụi và có thể chết trắng. Ô nhiễm môi trường tạo điều kiện cho bệnh rong phát triển, rong bám, rong ký sinh và bệnh nhũn thân. Bên cạnh đó, phương thức canh tác truyền thống bằng cách nhân giống sinh dưỡng liên tục góp phần làm suy giảm năng suất và tốc độ sinh trưởng của cây rong sụn. Nhiều mùa vụ, năng suất ước tính chỉ đạt 7-10 tấn rong khô/ha sau thời gian trồng 6 tháng. Giá rong sụn thương phẩm thấp và phụ thuộc nhiều vào việc thu mua của thương lái cũng là một trong những nguyên nhân làm cho việc cung ứng, sản xuất rong sụn bị thu hẹp. Các hộ nuôi trồng rong biển thường xuyên rơi vào tình trạng được mùa thì mất giá, dẫn đến người dân nuôi trồng rong biển không được đảm bảo hiệu quả kinh tế. Nhiều gia đình

thậm chí chịu thua lỗ hoặc không có vốn để tiếp tục đầu tư, phải tìm kiếm công việc khác để mưu sinh hoặc chuyển đổi sang các đối tượng khác có giá trị kinh tế cao hơn.

5. Kết luận

Rong sụn là đối tượng thủy sản giàu tiềm năng trong phát triển kinh tế, xóa đói giảm nghèo cho nông dân các tỉnh ven biển. Hiện nay, nghề trồng rong sụn hiện đang bị suy giảm mạnh cả về diện tích lẫn sản lượng. Bên cạnh sự tác động của ô nhiễm môi trường và biến đổi khí hậu, nguồn giống di nhập theo thời gian dần bị thoái hóa, dẫn tới tốc độ sinh trưởng và sản lượng thu hoạch ngày càng thấp. Đầu vào và đầu ra sản phẩm thiếu ổn định. Người dân hầu hết canh tác tự phát và có thể bị thua lỗ. Công tác quy hoạch, quản lý và phát triển nhóm loài này chưa được quan tâm đúng mức. Bởi vậy, diện tích và sản lượng nuôi trồng ngày càng bị thu hẹp. Để có thể phát triển và ổn định nghề trồng rong sụn, cần có sự quan tâm, hỗ trợ đúng mức của các đơn vị quản lý, nhà khoa học và người làm chính sách. Cây rong sụn cần được tập trung nghiên cứu phát triển và khai thác tối đa lợi ích.

Theo tinh thần của Quyết định số 339/QĐ-TTg ngày 11/3/2021 [21] của Thủ tướng Chính phủ phê duyệt Chiến lược phát triển thủy sản Việt Nam đến năm 2030, tầm nhìn đến năm 2045, cần thiết phải xây dựng một hệ thống đồng bộ từ công tác định hướng quản lý, sự quan tâm của các doanh nghiệp sản xuất và sự góp sức góp trí tuệ của các nhà khoa học cũng như công sức của người dân lao động. Xây dựng một chiến lược đồng bộ sẽ thúc đẩy phát triển được chuỗi giá trị sản phẩm từ rong biển. Trong đó, giải pháp cung cấp cho người dân nguồn giống chất lượng, hỗ trợ kỹ thuật canh tác, kết nối thông tin, ổn định đầu ra sản phẩm và tối ưu hóa sản xuất sẽ mang lại hiệu quả kinh tế bền vững cho ngành rong biển trong nước.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này là một phần kết quả của đề tài: “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ cao trong sản xuất giống và công nghệ trồng rong cho năng suất, chất lượng carrageenan cao ở miền Trung”, do Viện Nghiên cứu Hải sản tiến hành và được tài trợ kinh phí bởi Bộ Nông nghiệp và Môi trường. Tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Gavino, J. Trono (1992), “*Eucheuma* and *Kappaphycus*: Taxonomy and cultivation”, *Bulletin Marine Science*, **12**, pp.51-65.
- [2] R.D. Villanueva, J.B. Romero, M.N.E. Montano, et al. (2011), “Harvest optimization of four *Kappaphycus* species from the Philippines”, *Biomass and Bioenergy*, **35**, pp.1311-1316. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.12.044.
- [3] M.D. Guiry, G.M. Guiry (2024), “AlgaeBase”, National University of Ireland, Galway, <https://www.marinespecies.org/aphia.php?p=taxdetails&id=371403>, accessed 2 April 2024.
- [4] H.Q. Nang (2007), *Planning Investigation and Proposing Solutions to Develop Sustainable Cultivation of Kappaphycus Alvarezii (Doty) Doty*, Scientific and technical report, The Ministry of Fisheries, 240pp (in Vietnamese).

- [5] L.D. Hung, T. Sato, H. Shibata, et al. (2009), “Biochemical comparison of lectins among three different color strains of the red alga, *Kappaphycus alvarezii*”, *Fisheries Science*, **75**(3), pp.723-730, DOI: 10.1007/s12562-009-0088-y.
- [6] D.D. Thu, N.V. Nguyen, T.M. Duc (2014), “Current status of *Kappaphycus alvarezii* cultivation in Vietnam”, *Science and Technology Journal of Agriculture and Rural Development*, **7**, pp.221-227 (in Vietnamese).
- [7] C.A. Penniman, A.C. Mathieson, C.E. Penniman (1986), “Reproductive phenology and growth of *Gracilaria tikvahiae* McLachlan (Gigartinales, Rhodophyta) in the Great Bay Estuary, New Hampshire”, *Botanica Marina*, **29**, pp.147-154, DOI: 10.1515/botm.1986.29.2.147.
- [8] S. Istini, M. Ohno, H. Kusunose (1994), “Methods of analysis for agar, carrageenan, and alginate in seaweed”, *Bulletin of Marine Sciences and Fisheries, Kochi University*, **14**, pp.49-55.
- [9] Ministry of Science and Technology (2014), *National Standard TCVN 10372:2014 on Carrageenan - Technical Requirements*.
- [10] N.X. Ly, P.T. Nhan (2000), *Research on Resources and Growing Technology and Exploiting Some Seaweed Species*, Final report, The Ministry of Fisheries (in Vietnamese).
- [11] H.Q. Nang (2004), “Results on the production of seaweed in Vietnam, orientation for production research in the future”, *Proceedings of The National Conference on R&D of Science and Technology in Aquaculture*, The Ministry of Fisheries, pp.559-569 (in Vietnamese).
- [12] M. Ohno, Q.N. Huynh, S. Hirase (1996), “Cultivation and carrageenan yield and quality of *Kappaphycus alvarezii* in the waters of Vietnam”, *Journal of Applied Phycology*, **8**, pp.431-437.
- [13] H.Q. Nang, N.H. Dinh (1998), “Results on growing the seaweed *Kappaphycus alvarezii* imported to Vietnamese waters”, *The 4th Proceedings of National Marine Science and Technology*, **4**(2), pp.942-947 (in Vietnamese).
- [14] H.Q. Nang (2005), *Developing an Integrated Seaweed-Shrimp Polyculture Model for Coastal Aquaculture*, Summary report on SUMA program, The Ministry of Fisheries, 109pp (in Vietnamese).
- [15] D.T.H. Yen (2015), “Testing of seaweed growing (*Kappaphycus alvarezii*) in Bay lagoon, Nha Trang, Khanh Hoa”, *Proceedings of National Science on Ecology and Biological Resources*, pp.1818-1833 (in Vietnamese).
- [16] T.M. Duc, T.Q. Thai, N.B. Khoa, et al. (2013), “The model of cultivation for *Kappaphycus alvarezii* Doty in net cage hanging on floating raft”, *Proceedings of The International Conference on “Bien Dong 2012”*, Natural Science and Technology Publishing House, **1**, pp.244-252 (in Vietnamese).
- [17] P.Q. Hung, L.T.H. Mo, P.T. Trung, et al. (2014), “Research on improvement of *Kappaphycus* (*Kappaphycus alvarezii* Doty, 1989) culture production by preventing rabbit fish (*Siganus spp.*)”, *Journal of Fisheries Science and Technology*, **1**, pp.24-30 (in Vietnamese).
- [18] P.V. Gioi, D.A. Duy, B.M. Tuan, et al. (2019), “Cultivation model of seaweed (*Kappaphycus alvarezii*) in net cages in Phu Quy island, Binh Thuan province”, *Bulletin of Marine Fisheries Science and Technology*, **4**, pp.18-24 (in Vietnamese).
- [19] N.T.T. Thuy, L.T.L. Thanh (2015), “A study on the extraction of carrageenan from Ninh Thuan *Kappaphycus alvarezii*”, *Journal of Science and Technology, University of Danang*, **11**(96), pp.114-118 (in Vietnamese).
- [20] D.D. Thu (2017), *Research on Micropropagation of Kappaphycus Alvarezii*, Final report of Research Institute for Marine Fisheries, 225pp (in Vietnamese).
- [21] Vietnamese Government (2021), *Decision No. 339/QĐ-TTg of The Prime Minister: Approving The Strategy for Development of Vietnam's Fisheries by 2030 with Vision Towards 2045*.

Ảnh hưởng của điều kiện sấy đến chất lượng bột từ gạo Huyết Rồng (*Oryza sativa* L.)

Trần Chí Nhân^{1*}, Nguyễn Ngọc Hân¹, Võ Thị Hoàng Oanh¹, Phan Tấn Tài¹, Lê Uyển Nhi¹, Đỗ Thị Tuyền Nhung²

¹Viện Công nghệ Sinh học và Thực phẩm, Đại học Cần Thơ, khu 2, đường 3/2, phường Ninh Kiều, TP Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Đại học Kỹ thuật - Công nghệ Cần Thơ, 256 Nguyễn Văn Cừ, phường Cái Khế, TP Cần Thơ, Việt Nam

Ngày nhận bài 22/3/2024; ngày chuyển phản biện 26/3/2024; ngày nhận phản biện 12/4/2024; ngày chấp nhận đăng 16/4/2024

Tóm tắt:

Gạo Huyết Rồng, còn được biết là gạo đỏ, được đánh giá là một trong những giống gạo có giá trị dinh dưỡng đặc biệt cao. Hiện nay, nhu cầu sử dụng gạo đỏ dưới dạng bột ngày càng gia tăng, đặc biệt nhằm đa dạng hóa sản phẩm và nâng cao giá trị dinh dưỡng. Điểm nổi bật của gạo Huyết Rồng có chứa hoạt chất sinh học anthocyanin với tính chất chống oxy hóa mạnh và tiềm năng trong việc phòng ngừa, hỗ trợ điều trị ung thư, bệnh tim mạch cũng như nhiều bệnh lý khác. Nghiên cứu được thực hiện nhằm xác định nhiệt độ sấy (60-80°C) và độ ẩm dừng (4-12%) trong quá trình chế biến nhằm duy trì hàm lượng anthocyanin cao và chất lượng tốt. Kết quả nghiên cứu cho thấy, bột gạo Huyết Rồng sấy ở 70°C và độ ẩm dừng 8% có khả năng duy trì được khoảng 25% hàm lượng anthocyanin (2,50 mg/100 g chb) so với hàm lượng anthocyanin ban đầu, sự trương nở (6,33 ml/g) và khả năng hòa tan (10,40%) tốt. Nghiên cứu này có ý nghĩa khoa học và thực tiễn quan trọng, góp phần định hướng ứng dụng bột gạo Huyết Rồng trong phát triển các sản phẩm thực phẩm chức năng và thực phẩm giàu giá trị dinh dưỡng.

Từ khóa: anthocyanin, bột gạo, độ ẩm dừng, gạo Huyết Rồng, sấy gạo.

Chỉ số phân loại: 2.10, 4.6

Effects of drying conditions on the quality of powder from Huyet Rong rice (*Oryza sativa* L.)

Chi Nhan Tran^{1*}, Ngoc Han Nguyen¹, Thi Hoang Oanh Vo¹, Tan Tai Phan¹, Uyen Nhi Le¹, Thi Tuyen Nhung Do²

¹Institute of Food and Biotechnology, Can Tho University, Campus 2, 3/2 Street, Ninh Kieu Ward, Can Tho City, Vietnam

²Can Tho University of Technology, 256 Nguyen Van Cu Street, Cai Khe Ward, Can Tho City, Vietnam

Received 22 March 2024; revised 12 April 2024; accepted 16 April 2024

Abstract:

Huyet Rong (blood dragon) rice, also known as red rice, is widely regarded as one of the rice varieties with exceptionally high nutritional value. Currently, there is a rising demand for the use of red rice in powdered form, particularly to diversify and enhance the nutritional profile of food products. What makes Huyet Rong rice especially valuable is its content of bioactive anthocyanins with potent antioxidant properties and potential for the prevention and treatment of cancer, cardiovascular diseases, and other illnesses. This research was conducted to determine the drying temperature (60-80°C) and final moisture content (4-12%) during processing to maintain high levels of anthocyanin and good quality. The results indicated that huyet rong powder, dried at 70°C with a final moisture of 8%, retained about 25% of anthocyanin content (2.50 mg/100 g on a dry weight basis) compared to the initial anthocyanin content, expansion capacity (6.33 ml/g), and high water solubility capacity (10.40%). This study has significant scientific and practical value, contributing to the orientation of Huyet Rong powder application in the development of functional foods and nutritionally rich food products.

Keywords: anthocyanin, drying rice, final moisture, Huyet Rong rice, rice powder.

Classification numbers: 2.10, 4.6

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

1. Đặt vấn đề

Gạo Huyết Rồng là giống lúa đặc sản, sinh trưởng và phát triển tốt tại vùng Đồng Tháp Mười. Gạo Huyết Rồng là loại gạo có giá trị dinh dưỡng cao, hạt màu đỏ nâu, bề ngoài hạt gạo vẫn còn màu hồng bên trong, cơm ngon và có vị thơm [1]. Ngoài các thành phần chính như glucid, lipid và protein, gạo Huyết Rồng còn chứa các vitamin và khoáng chất. Gạo đỏ có nhiều lợi ích sức khỏe do hàm lượng chất xơ cao và đặc tính chống oxy hóa của nó có thể giúp giảm chỉ số đường huyết GI [2]. Đây là nguồn lương thực thay thế phù hợp cho chế độ ăn uống hằng ngày của bệnh nhân tiểu đường loại 2. Kết quả nghiên cứu công bố gần đây ghi nhận gạo Huyết Rồng có chứa 10,03 mg/100 g (cbk) anthocyanin và khi ngâm với nước (tỷ lệ 1:2) sau 12 giờ thì hàm lượng này có thể tăng lên 15,02 mg/100 g (cbk) [3]. Tuy nhiên, anthocyanin là hợp chất không ổn định và rất nhạy cảm với một số yếu tố như pH, nhiệt độ, ánh sáng, oxy, sự hiện diện của enzyme và các ion kim loại. Do đó, các công đoạn chế biến nhiệt như: hấp, sấy, chần..., các sản phẩm từ nguồn nguyên liệu này gặp nhiều khó khăn trong việc duy trì hàm lượng dinh dưỡng, đặc biệt là hàm lượng anthocyanin.

Trong những năm gần đây, người tiêu dùng ngày càng quan tâm đến sản phẩm gạo đỏ nói chung và gạo Huyết Rồng nói riêng, bởi giá trị dinh dưỡng mà loại thực phẩm này mang lại. Trong đó, sản phẩm bột gạo chiếm nhiều sự quan tâm của người tiêu dùng. Tuy nhiên, hiện nay việc sử dụng bột gạo chỉ dừng lại ở việc đa dạng hóa sản phẩm bằng việc kết hợp gạo với các loại bột khác như: hạt sen, yến mạch, đậu xanh... nhưng chưa thật sự quan tâm đến sự biến đổi chất lượng của gạo Huyết Rồng trong từng công đoạn chế biến; trong đó, công đoạn có tác động của nhiệt độ theo thời gian chế biến như quá trình sấy sẽ ảnh hưởng đáng kể đến sự hao hụt về các thành phần chất dinh dưỡng; đặc biệt là hàm lượng anthocyanin [4]. Do đó, hướng nghiên cứu tập trung xác định ảnh hưởng điều kiện sấy đến chất lượng bột từ gạo Huyết Rồng nhằm duy trì chất lượng bột gạo, cải thiện giá trị sản phẩm, đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của người tiêu dùng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Gạo Huyết Rồng (trồng tại tỉnh Đồng Tháp) được thu mua và phân phối tại vừa gạo Nhi Ten, số 5, đường Châu Văn Liêm, phường Ninh Kiều, TP Cần Thơ.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

Gạo Huyết Rồng sau khi thu mua được tiến hành loại bỏ các hạt có màu sắc kém đặc trưng, mọt, vỏ trấu và các tạp chất khác (nếu có).

Quy trình chế biến bột gạo Huyết Rồng: gạo Huyết Rồng → vo sạch → ngâm → làm ráo nước → hấp → sấy → xay mịn (kích thước lỗ rây 80 mesh) → bột gạo Huyết Rồng.

2.2.2. Bố trí thí nghiệm

Thí nghiệm được bố trí ngẫu nhiên với 2 nhân tố và 3 lần lặp lại. Nhân tố nhiệt độ sấy (60-80°C) và nhân tố độ ẩm dừng (4-12%). Tổng số mẫu: $3 \times 3 \times 3 = 27$ mẫu.

Gạo Huyết Rồng sau khi được vo sạch, ngâm với nước (tỷ lệ nguyên liệu:nước=1:2, trong 9 giờ ở nhiệt độ phòng) [3]. Sau khi ngâm gạo được vớt ra, làm ráo và được hấp trong 30 phút. Gạo Huyết Rồng sau khi hấp được trải đều trên 3 vỉ sấy, tiến hành sấy đối lưu (Memmert UF55, 53L, Đức) với 3 mức nhiệt độ 60, 70 và 80°C độ ẩm dừng thay đổi ở 3 mức 4, 8 và 12% ẩm. Theo dõi sau 30 phút, khi đạt độ ẩm khảo sát, tiến hành nghiền thành bột bằng máy nghiền khô Yamafugi 2500. Bột sau xay sẽ được rây qua thiết bị rây bột có kích thước lỗ lưới là 80 mesh. Bột gạo Huyết Rồng được đánh giá chất lượng thông qua các chỉ tiêu: hàm lượng anthocyanin, các thông số màu sắc, sự thoát ẩm, sự trương nở và khả năng hòa tan.

2.3. Phương pháp phân tích

Xác định hàm lượng anthocyanin bằng phương pháp pH vi sai [5].

Sự trương nở dựa trên phương pháp của J.A. Robertson và cs (2000) [6]. Cân 0,2 g mẫu khô (W) được trộn với 10 ml nước cất trong ống ly tâm 15 ml. Sau khi cân bằng ở nhiệt độ phòng trong 18 giờ. Ghi lại thể tích lắng chiếm bởi mẫu (V). Khả năng trương nở được tính theo công thức sau:

$$SC \text{ (ml/g)} = 100$$

Khả năng hòa tan theo phương pháp của R. Dong và cs (2020) [7]. Cân 0,1 g mẫu khô (W) được trộn với 5 ml nước cất trong ống ly tâm 15 ml. Sau đó, hỗn hợp được trộn ở 90°C trong 30 phút trong bể điều nhiệt (trộn 30 giây sau mỗi 5 phút) và ly tâm ở 3.000 vòng/phút trong 20 phút. Phần nổi được thu gom, sấy khô ở 105°C và cân khối lượng (W_1).

$$WS \text{ (%) } = 100$$

Giá trị (L^* , a^* , b^*) được áp dụng theo phương pháp đo màu CIELAB [8].

Độ ẩm dừng được xác định cụ thể như sau, mẫu phân tích được sấy theo nhiệt độ khảo sát, cứ 30 phút lấy mẫu xác định độ ẩm, quá trình lặp lại cho đến khi đạt được độ ẩm mong muốn.

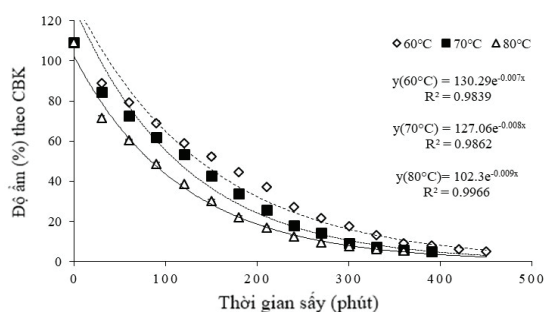
2.4. Phương pháp xử lý số liệu

Thí nghiệm được bố trí ngẫu nhiên với 3 lần lặp lại. Các kết quả được thể hiện dưới dạng trung bình của 3 lần lặp lại $\pm$ độ lệch chuẩn. Kết quả được thống kê, phân tích phương sai, kiểm định LSD ở mức ý nghĩa 5% bằng chương trình Statgraphics Centurion 16.1. Số liệu biểu thị là giá trị trung bình của các nghiệm thức.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự thay đổi ẩm độ của gạo Huyết Rồng theo thời gian sấy

Đường cong giảm ẩm thể hiện trong hình 1 cho thấy, trong cùng một nhiệt độ sấy, thời gian sấy tỷ lệ nghịch với độ ẩm trong vật liệu sấy. Quá trình này có thể được giải thích là do khi sấy trong khoảng 60°C, khả năng di chuyển ẩm trong khối nguyên liệu chậm, khi tăng nhiệt độ sấy khả năng di chuyển ẩm tăng lên do đó tăng khả năng khuếch tán ẩm.



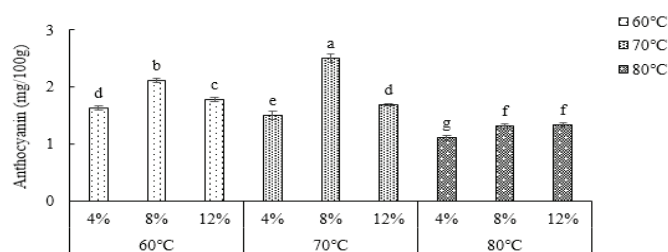
Hình 1. Đường cong sấy đối lưu (60, 70 và 80°C) của gạo Huyết Rồng.

Bên cạnh đó, cùng độ ẩm trong nguyên liệu thì nhiệt độ sấy càng cao sẽ rút ngắn thời gian sấy đáng kể. Kết quả cũng được ghi nhận tương tự khi sấy bột khoai lang ruột vàng [9], bột dinh dưỡng từ khoai lang tím kết hợp chuối xiêm [4]. Trong giai đoạn đầu của quá trình sấy, nước trong nguyên liệu chủ yếu là nước tự do nên dễ bay hơi; càng về cuối quá trình sấy nước trong nguyên liệu chủ yếu là nước liên kết khó bay hơi. Khi sấy sản phẩm ở 60 phút đầu, ẩm bốc hơi nhanh; trung bình khi sấy ở 60, 70 và 80°C có thể tách ẩm lần lượt 8,0; 10,1 và 14,5%. Kết quả được ghi nhận tương tự trong khoảng 200 phút đầu, đây chính là giai đoạn sấy đẳng tốc và độ ẩm giảm nhanh chóng từ 50% xuống gần 15%; giai đoạn sấy tiếp theo là giai đoạn giảm tốc, hàm lượng ẩm tự do còn lại trong nguyên liệu rất thấp, chính vì thế cần rất nhiều thời gian để đưa từ 12% về 4% ẩm; cụ thể, 60°C (150 phút), 70°C (120 phút) và 80°C (110 phút). Để lựa chọn được điều kiện sấy phù hợp (nhiệt độ, thời gian), các chỉ tiêu liên quan đến chất lượng của gạo Huyết Rồng cần được theo dõi.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm dừng đến sự thay đổi anthocyanin của gạo Huyết Rồng

Hàm lượng anthocyanin tại nhiệt độ sấy và độ ẩm dừng khác nhau được trình bày ở hình 2. Nhiệt độ sấy và độ ẩm dừng trong bột gạo Huyết Rồng đều ảnh hưởng trực tiếp đến hàm lượng anthocyanin, nhiệt độ sấy nguyên liệu càng cao thì sự suy giảm anthocyanin càng nhiều. Thông qua kết quả trình bày ở hình 2 cho thấy, sấy 70°C đến độ ẩm dừng 8% là thông số thích hợp để thu được lượng anthocyanin cao nhất (2,505 mg/100 g cbk) và thấp nhất ở 80°C đến 4% ẩm (1,102 mg/100 g). Nhiệt độ sấy thực phẩm phù hợp nhằm duy trì hàm lượng anthocyanin cao là khoảng 60-70°C. Ở nhiệt độ cao hơn, anthocyanin dễ dàng bị phân hủy trong quá trình xử lý nhiệt. Do đó, sự giảm tổng lượng anthocyanin khi tăng nhiệt độ sấy trong khoảng 70-80°C. Ở nhiệt độ 60°C, lượng anthocyanin tổng số thấp hơn ở 70°C. Điều này có thể là kết quả của quá trình xử lý nhiệt kéo dài, vách và màng tế bào bị phá vỡ, polyphenol trong dịch trích tăng thông qua quá trình sấy. Kết quả từ nghiên cứu này tương tự với một số kết quả nghiên cứu trước đây đã ghi nhận nhiệt độ là yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến hàm lượng anthocyanin trong nguyên liệu [10]. Ngoài ra, nghiên cứu của N.D. Tan và cs 2019 [4] cũng xác định sấy bột khoai lang tím ở 70°C duy trì hàm lượng anthocyanin ở mức cao (0,183%).

Ở nhiệt độ sấy không đổi, hàm lượng anthocyanin tăng khi độ ẩm dừng đạt 8% so với độ ẩm dừng 12%. Anthocyanin là hợp chất hòa tan trong nước, vì vậy, có thể một lượng anthocyanin đã được hòa tan trong độ ẩm của mẫu. Do đó, anthocyanin trong bột gạo với độ ẩm thấp hơn có thể được chiết xuất cao hơn nhiều bằng

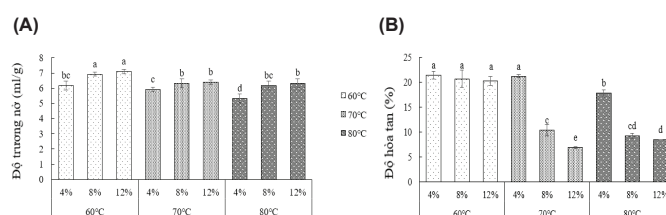


Hình 2. Ảnh hưởng nhiệt độ sấy và độ ẩm dừng đến hàm lượng anthocyanin của bột gạo Huyết Rồng. Dữ liệu được trình bày dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn của 3 lần lặp lại. Các trung bình nghiệm thức có cùng chữ cái đi kèm trong đồ thị thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p \leq 0,05$).

phương pháp trình bày. Độ ẩm nguyên liệu sau sấy 8% ẩm không chỉ thu được hàm lượng anthocyanin cao trong bột mà còn ít tổn thất anthocyanin trong quá trình gia nhiệt khi so với bột có độ ẩm 4 và 12%. Việc giảm độ ẩm nguyên liệu xuống 4% rất khó khăn và phải kéo dài thời gian sấy, anthocyanin sẽ bị phân hủy; đồng thời, năng lượng tiêu tốn tăng, hiệu quả kinh tế giảm.

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm dừng đến độ trương nở và khả năng hòa tan của gạo Huyết Rồng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm bột đến khả năng trương nở trình bày ở hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy và độ ẩm dừng đến độ trương nở (ml/g) (A) và độ hòa tan (%) (B). Dữ liệu được trình bày dưới dạng trung bình ± độ lệch chuẩn của 3 lần lặp lại. Các trung bình nghiệm thức có cùng chữ cái đi kèm trong đồ thị thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p \leq 0,05$).

Kết quả ở hình 3A cho thấy, độ trương nở tăng theo độ ẩm từ 4 đến 12% ẩm tại cùng giá trị nhiệt độ; độ trương nở tăng mạnh từ 6,17 đến 7,08 ml/g (ở 60°C); 5,92 đến 6,40 ml/g (ở 70°C) và 5,33 đến 6,33 ml/g (ở 80°C). Mặt khác, khi tăng nhiệt độ từ 60 đến 80°C tại cùng giá trị độ ẩm dừng thì sự trương nở của bột gạo giảm. Ngoài ra, khả năng trương nở tỷ lệ thuận với chỉ số hấp thụ nước [11]. Nhiệt độ sấy tăng, phản ứng Maillard xảy ra mạnh hơn, hàm lượng chất xơ không hòa tan giảm dẫn đến giảm khả năng hấp thụ nước của mẫu [11], đồng thời khi độ ẩm tăng thì khả năng hấp thụ nước tăng [12].

Khả năng trương nở và độ hòa tan còn bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ amylose/amylopectin và kích thước hạt. Khả năng trương nở tỷ lệ nghịch với hàm lượng amylopectin, trong khi độ hòa tan lại tỷ lệ nghịch với hàm lượng amylose [13]. Bên cạnh đó, hàm lượng amylose tăng theo nhiệt độ sấy [14], như vậy, khi nhiệt độ sấy tăng thì độ hòa tan giảm. Kết quả nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với các nhận định trên. Cụ thể, đối với mẫu có độ ẩm 4%, khi sấy ở 60, 70 và 80°C thì khả năng hòa tan giảm lần lượt là 21,39; 21,16 và 17,78%. Mặt khác, tại cùng một thông số nhiệt độ, khi độ ẩm tăng, độ hòa tan lại giảm.

Mặt khác, hình 3B còn cho thấy, ở độ ẩm thấp (4%) có khả năng hòa tan tốt hơn độ ẩm 12% ở cùng nhiệt độ, có khác biệt ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) so với điều kiện sấy ở nhiệt độ 70 và 80°C. Tuy nhiên, ở nhiệt độ 60°C khả năng hòa tan ở độ ẩm 4% khác biệt không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$) so với độ ẩm 8 và 12%. Cụ thể, khả năng hòa tan đạt giá trị cao nhất 21,39% khi sấy ở nhiệt độ 60°C, độ ẩm dừng là 4% và thấp nhất ở nhiệt độ 70°C, độ ẩm dừng 12% là 6,92%.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm dừng đến các thông số màu sắc của gạo Huyết Rồng theo thời gian sấy

Ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm dừng đến các thông số màu sắc của gạo Huyết Rồng theo thời gian sấy được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và độ ẩm dừng đến màu sắc của bột gạo Huyết Rồng.

Nhiệt độ (°C)	Độ ẩm (%)	L*	a*	b*
60°C	4	69,56±0,15 ^{ab}	9,42±0,11 ^{abc}	8,2±0,15 ^{acd}
	8	67,91±0,27 ^c	9,67±0,09 ^c	8,05±0,07 ^d
	12	67,15±0,49 ^d	10,94±0,05 ^a	9,14±0,10 ^a
70°C	4	72,66±0,20 ^a	9,5±0,21 ^{abc}	8,81±0,20 ^b
	8	69,11±0,36 ^b	9,5±0,20 ^{abc}	8,1±0,10 ^d
	12	66,71±0,15 ^d	10,37±0,11 ^b	8,45±0,37 ^c
80°C	4	72,92±0,21 ^a	9,41±0,08 ^c	8,45±0,19 ^c
	8	69,23±0,49 ^b	9,63±0,10 ^{cd}	8,5±0,16 ^c
	12	64,79±0,24 ^c	10,5±0,08 ^b	8,9±0,04 ^{ab}

Ghi chú: *trung bình±STDEV (n=3). Các giá trị trung bình có cùng chữ cái đi kèm trong cùng một cột thì không khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức 5%.

Kết quả ở bảng 1 đã ghi nhận màu đỏ (giá trị a*) thể hiện tốt ở 12% ẩm tại cả 3 mức nhiệt độ khảo sát, trong đó ở nhiệt độ sấy 60°C đạt giá trị a* cao nhất (10,94). Từ số liệu bảng 1 chỉ ra, khi sấy sản phẩm ở các mức nhiệt độ (60, 70, 80°C) và độ ẩm dừng khác nhau (4, 8, 12%) thì màu sắc (L*, a*, b*) của sản phẩm khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p \leq 0,05$). Nhìn chung, khi độ ẩm dừng càng thấp, thời gian sấy dài thì L*, b* tăng, a* giảm làm sản phẩm sáng màu hơn.

Như vậy, bên cạnh khả năng duy trì các hợp chất có hoạt tính sinh học, đặc tính hóa lý phù hợp của gạo Huyết Rồng sau khi xử lý ở các điều kiện khác nhau, các thông số màu sắc cũng là một trong những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá chất lượng sản phẩm cuối cùng. Ngoài anthocyanin, thì proanthocyanidin thường được quan sát thấy trong trái cây và ngũ cốc có màu từ đỏ hồng đậm đến đỏ nhạt, là chất quyết định chính màu đỏ nâu của sản phẩm bột. Bởi vì, gạo đỏ đặc trưng bởi một lượng lớn procyanidin oligomeric chiếm 60%, còn anthocyanin và các hợp chất khác chiếm lượng ít hơn nhiều ở mức <9% [15], nên sản phẩm mong muốn có khả năng giữ được sắc tố đỏ càng nhiều càng tốt. Tuy nhiên, sắc tố anthocyanin kém bền ở nhiệt độ cao. Nhiệt độ trên 70°C sẽ gây ra sự phân hủy và mất màu anthocyanin nhanh [16]. Đôi khi nhiệt độ tăng còn dẫn đến phản ứng Maillard của các đường (đặc biệt khi có mặt oxy), làm anthocyanin hóa nâu. Đồng thời, anthocyanin còn là sắc tố hòa tan trong nước; thế nên, khi giảm ẩm càng nhiều thì việc thất thoát anthocyanin càng nhiều.

4. Kết luận

Gạo Huyết Rồng có hàm lượng dinh dưỡng cao và cân đối, chứa nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học cao như anthocyanin. Để nâng cao chất lượng dinh dưỡng, cải thiện được khả năng trương nở, hòa tan của bột từ gạo Huyết Rồng, điều kiện sấy ở 70°C và độ ẩm dừng 8% được cho là thông số phù hợp với độ trương nở (6,33 ml/g), khả năng hòa tan tốt (10,40%), hàm lượng anthocyanin (2,50 mg/100 g cbk). Kết quả này là tiền đề cho việc đa dạng hóa các sản phẩm từ gạo Huyết Rồng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.H. Phuc, H.Q. Tin, T.H. Quyen, et al. (2016), "Rehabilitation of Huyet Rong rice variety in Vinh Hung district, Long An province", *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **58(3)**, pp.6-10 (in Vietnamese).
- [2] G.M. Somaratne, B.D.R. Prasanth, G.R. Dunuwila, et al. (2017), "Effect of polishing on glycemic index and antioxidant properties of red and white basmati rice", *Food Chemistry*, **237**, pp.716-723, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.06.002.
- [3] N.N. Han, P.T. Tai, V.T.H. Oanh, et al. (2023), "Factors affecting the soaking and kneading process on the anthocyanin content and texture properties in the fresh noodle in addition to Huyet Rong rice", *TNU Journal of Science and Technology*, **228(13)**, pp.82-89 (in Vietnamese).
- [4] N.D. Tan, T.P. Lan, N.T.H. Dung, et al. (2019), "Study on processing of nutritional powder from purple sweet potato and banana", *Journal of Food and Nutrition Sciences*, **15(1)**, pp.39-48 (in Vietnamese).
- [5] M.M. Giusti, R.E. Wrolstad (2001), "Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy", *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, **1**, pp.1-6, DOI: 10.1002/0471709085.ch18.
- [6] J.A. Robertson, F.D.D. Monredon, P. Dysseleer, et al. (2000), "Hydration properties of dietary fibre and resistant starch: A European collaborative study", *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, **33(2)**, pp.72-79.
- [7] R. Dong, Q. Yu, Y. Bai, et al. (2020), "Towards superior lubricity and anticorrosion performances of proton-type ionic liquids additives for water-based lubricating fluids", *Chemical Engineering Journal*, **383**, DOI: 10.1016/j.cej.2019.123201.
- [8] M.E. Camire, A. Chaovanalikit, M.P. Dougherty, et al. (2002), "Blueberry and grape anthocyanin as breakfast cereal colorants", *Journal of Food Science*, **67(1)**, pp.438-441, DOI: 10.1111/j.1365-2621.2002.tb11425.x.
- [9] D.T.B. Phuong, H.Q. Binh (2021), "Research on processing nutritional powder from yellow-flesh sweet potatoes", *Journal of Science Technology and Food*, **21(2)**, pp.152-161 (in Vietnamese).
- [10] S. Charnmongkolpradit, T. Somboon, R. Phatchana, et al. (2021), "Influence of drying temperature on anthocyanin and moisture contents in purple waxy corn kernel using a tunnel dryer", *Case Studies in Thermal Engineering*, DOI: 10.1016/j.csite.2021.100886.
- [11] N.Q. Vinh, M.T.H. Anh (2018), "Condition for production of Dalat persimmon powder (*Diospyros kaki*. T)", *Hue University Journal of Science Agriculture and Rural Development*, **127(3A)**, pp.173-184, DOI: 10.26459/hueuni-jard.v127i3A.4539 (in Vietnamese).
- [12] P. Gulati, S.A. Weier, D. Santra, et al. (2016), "Effects of feed moisture and extruder screw speed and temperature on physical characteristics and antioxidant activity of extruded proso millet (*Panicum miliaceum*) flour", *International Journal of Food Science and Technology*, **51(1)**, pp.114-122, DOI: 10.1111/ijfs.12974.
- [13] C. Wheatley, G. Cuzel, N. Zakhia (2003), "Cassava: The nature of the tuber", *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Academic Press, pp.964-969.
- [14] P. Correia, M.L. Beirão-da-Costa (2012), "Effect of drying temperatures on starch-related functional and thermal properties of chestnut flours", *Food and Bioprocess Processing*, **90(2)**, pp.284-294, DOI: 10.1016/j.fbp.2011.06.008.
- [15] G.P. Caro, G. Cros, T. Yokota et al. (2013), "Phytochemical profiles of black, red, brown, and white rice from the Camargue region of France", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **61(33)**, pp.7976-7986, DOI: 10.1021/jf401937b.
- [16] A. Kirca, M. Özkan, B. Cemeroglu (2003), "Thermal stability of black carrot anthocyanins in blond orange juice", *Journal of Food Quality*, DOI: 10.1111/j.1745-4557.2003.tb00252.x.

Đặc điểm lâm sàng, cận lâm sàng viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae* mang gen kháng macrolid ở trẻ em

Nguyễn Thị Thanh Phúc*, Trần Thanh Tú, Phùng Thị Bích Thủy, Vũ Thị Tâm, Phan Ngọc, Nguyễn Thuỳ Dung, Hoàng Thị Thanh Mai, Trần Thị Sinh

Bệnh viện Nhi Trung ương, 18/879 La Thành, phường Láng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 14/1/2024; ngày chuyển phản biện 18/1/2024; ngày nhận phản biện 5/2/2024; ngày chấp nhận đăng 12/2/2024

Tóm tắt:

Nghiên cứu nhằm xác định đặc điểm lâm sàng và cận lâm sàng của viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae* (MP) mang gen kháng macrolid ở trẻ em. Nghiên cứu được thực hiện trên 103 trẻ mắc viêm phổi nhiễm MP trong thời gian từ tháng 7/2021 đến tháng 6/2023 tại Bệnh viện Nhi Trung ương. Đoạn gen 23S rRNA chứa đột biến kháng macrolid được nhân bản bằng phản ứng khuếch đại chuỗi gen (PCR), sau đó được giải trình tự DNA. Kết quả cho thấy, tỷ lệ nhiễm MP mang gen kháng macrolid là 69,9%, trong đó đột biến điểm A2063G và A2064G chiếm tỷ lệ lần lượt là 98,6 và 1,4%, không phát hiện thấy đột biến C2617. Triệu chứng lâm sàng thường gặp là ho đờm (94,4%) và sốt (51,4%). Lactate dehydrogenase (LDH) có xu hướng tăng cao hơn ở nhóm viêm phổi nhiễm MP mang gen kháng macrolid. Tổn thương trên phim X-quang ngực thẳng hay gấp nhất là thâm nhiễm phế nang và đông đặc, chiếm tỷ lệ lần lượt là 50 và 45,8%. Nghiên cứu cập nhật thông tin để hỗ trợ tư vấn sử dụng kháng sinh một cách hợp lý trong quá trình điều trị viêm phổi ở trẻ em.

Từ khóa: đột biến, kháng macrolid, *Mycoplasma pneumoniae*, viêm phổi.

Chỉ số phân loại: 3.1, 3.2

The clinical and paraclinical characteristics of *Mycoplasma pneumoniae* pneumonia with macrolide-resistant genes in children

Thi Thanh Phuc Nguyen*, Thanh Tu Tran, Thi Bich Thuy Phung, Thi Tam Vu, Ngoc Phan, Thuy Dung Nguyen, Thi Thanh Mai Hoang, Thi Sinh Tran

Vietnam National Children's Hospital, 18/879 La Thanh Street, Lang Ward, Hanoi, Vietnam

Received 14 January 2024, revised 5 February 2024, accepted 12 February 2024

Abstract:

This study aimed to determine the clinical features and paraclinical characteristics of pneumonia caused by macrolide-resistant *Mycoplasma pneumoniae* (MP) bacteria in children. The study involved 103 children with pneumonia infected by MP from July 2021 to June 2023 at the Vietnam National Children's Hospital. The 23S rRNA gene segments containing the macrolide resistance mutation were amplified using polymerase chain reaction (PCR) and subsequently subjected to DNA sequencing. The results of this study showed that the prevalence of macrolide-resistant MP was 69.9%, with A2063G and A2064G mutations accounting for 98.6 and 1.4%, respectively, while no C2617 mutation was detected. Common clinical symptoms included productive cough (94.4%) and fever (51.4%). Patients with macrolide-resistant *Mycoplasma pneumoniae* exhibited higher serum lactate dehydrogenase (LDH) concentrations. The most common lesions on chest X-rays were alveolar infiltrates and consolidation, with proportions of 50 and 45.8%, respectively. The study updates information to guide the rational use of antibiotics in the treatment of pneumonia in children.

Keywords: macrolide-resistant, mutation, *Mycoplasma pneumoniae*, pneumonia.

Classification numbers: 3.1, 3.2

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

1. Đặt vấn đề

Viêm phổi là bệnh lý thường gặp ở trẻ em, có tỷ lệ mắc và tử vong hàng đầu ở trẻ em Việt Nam cũng như trên toàn thế giới. Trong các căn nguyên gây viêm phổi ở trẻ em, *Mycoplasma pneumoniae* (MP) là tác nhân gây bệnh quan trọng, chiếm 16-23% ở nhóm trẻ trên 5 tuổi [1].

Viêm phổi do MP có bệnh cảnh lâm sàng đa dạng. Macrolid là lựa chọn đầu tay điều trị bệnh này, tuy nhiên tần suất sử dụng macrolid càng cao thì nguy cơ kháng thuốc càng lớn. Từ những năm 2000, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra tình trạng kháng macrolid của MP ngày càng cao, chiếm tỷ lệ trên 50%, có sự khác biệt về triệu chứng lâm sàng và xét nghiệm ở hai nhóm viêm phổi do MP mang gen và không mang gen kháng macrolid [2-5]. Tại Việt Nam, chưa có nghiên cứu nào với số lượng lớn bệnh nhân viêm phổi do MP mang gen kháng macrolid. Vì vậy, chúng tôi thực hiện nghiên cứu đánh giá đặc điểm lâm sàng, cận lâm sàng của viêm phổi nhiễm MP mang gen kháng macrolid trên 103 trẻ em điều trị tại Bệnh viện Nhi Trung ương để hiểu rõ về tình trạng và đặc điểm của MP mang gen kháng macrolid ở trẻ em Việt Nam.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Bệnh nhân viêm phổi được chẩn đoán nhiễm MP bằng kỹ thuật real-time PCR dương tính, từ 1 tháng đến 15 tuổi nhập viện tại Trung tâm Quốc tế, Bệnh viện Nhi Trung ương từ tháng 7/2021 đến tháng 6/2023.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu tiền cứu.

2.3. Phương pháp chọn mẫu

Mẫu thuận tiện.

2.4. Phản ứng khuếch đại chuỗi gen theo thời gian thực (real-time PCR)

Mẫu dịch hô hấp của trẻ (dịch tỵ hầu, dịch nội khí quản) được thu nhận và sử dụng để tách chiết vật chất di truyền theo kit MagNA Pure 96 DNA trên hệ thống máy MagNA Pure 96 System của Hãng Roche Diagnostics (Thụy Sĩ). Sau khi tách chiết, DNA được sử dụng làm khuôn cho phản ứng real-time PCR đa mồi để phát hiện 7 loại vi khuẩn gây bệnh đường hô hấp, trong đó *M. pneumoniae*, bằng kit Allplex™ PneumoBacter Assay (Seegene - Hàn Quốc). Phân tích kết quả MP dương tính hay âm tính dựa trên phần mềm Seegen Viewer.

2.5. Phản ứng khuếch đại chuỗi gen và giải trình tự DNA

Gen 23S rRNA chứa các đột biến kháng thuốc macrolid của *M. pneumoniae* được nhân bản bằng kỹ thuật PCR sử dụng khuôn DNA tinh sạch theo phương pháp đã mô tả ở trên. Sau đó, đoạn gen đích được giải trình tự trên hệ thống máy ABI 3500, kết quả trình tự gen được phân tích để phát hiện (có hay không) các điểm đột biến tại các vị trí 2063, 2064, 2617 kháng macrolid trên gen 23S.

2.6. Phân tích và xử lý số liệu

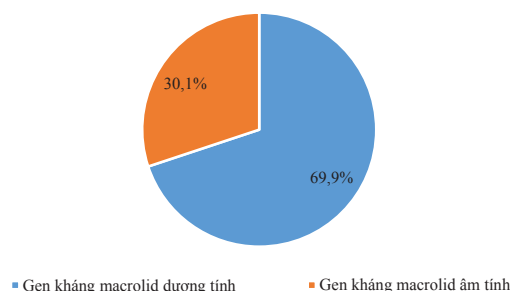
Số liệu thu thập được nhập và phân tích bằng phần mềm SPSS 20.0.

2.7. Đạo đức nghiên cứu

Nghiên cứu được hội đồng đạo đức trong nghiên cứu y sinh học Bệnh viện Nhi Trung ương phê duyệt theo Quyết định số 2296/BVN-TU-HĐĐĐ ngày 18 tháng 11 năm 2021.

3. Kết quả

Trong thời gian nghiên cứu, chúng tôi đã thu thập được 103 bệnh nhân chia thành 2 nhóm mang gen và không mang gen kháng macrolid.



Hình 1. Tỷ lệ nhiễm *Mycoplasma pneumoniae* mang gen kháng macrolid.

Tỷ lệ bệnh nhân mang gen kháng macrolid là 69,9% (72/103 bệnh nhân) và không mang gen kháng macrolid là 30,1% (31/103 bệnh nhân) (hình 1).

Bảng 1. Phân bố loại đột biến điểm kháng macrolid trên gen 23S ở bệnh nhân nhiễm *Mycoplasma pneumoniae*.

Loại đột biến	Số lượng mang đột biến (n)	Tỷ lệ (%)
A2063G	71	98,6
A2064G	1	1,4
C2617	0	0
Tổng	72	100

Trong số 72 bệnh nhân mang gen kháng macrolid, có 71 bệnh nhân mang gen đột biến A2063G, 1 bệnh nhân mang gen đột biến A2064G, không có bệnh nhân nào mang gen đột biến C2617 (bảng 1).

Bảng 2. Triệu chứng lâm sàng viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae*.

Triệu chứng		Mang gen kháng macrolid		Không mang gen kháng macrolid		p
		Tỷ lệ (%)	n	Tỷ lệ (%)	n	
Ho	Không ho	2	2,8	1	3,2	0,673
	Ho khan	2	2,8	2	6,5	
	Ho đờm	68	94,4	28	90,3	
Khó thở	Không	67	91,3	27	87,1	0,025
	Có	5	6,9	4	12,9	
Sốt	Không	35	48,6	13	41,9	0,533
	Có	37	51,4	18	58,1	
Khò khè	Không	45	62,5	19	61,3	0,908
	Có	27	37,5	12	38,7	
Rales âm 2 bên	Không	32	44,4	18	58,1	0,227
	Có	40	55,6	13	41,9	
Rales rít ngay 2 bên	Không	39	54,2	21	67,7	0,2
	Có	33	45,8	10	32,3	

Ho đờm và sốt là hai triệu chứng thường gặp ở cả hai nhóm bệnh nhân. Tỷ lệ ho đờm và sốt ở nhóm mang gen kháng macrolid lần lượt là 94,4 và 51,4%, tương đương ở nhóm không mang gen kháng macrolid (90,3 và 58,1%) (bảng 2).

Bảng 3. Số lượng bạch cầu và nồng độ C-reactive protein ở bệnh nhân viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae*.

Chỉ số xét nghiệm		Mang gen kháng macrolid		Không mang gen kháng macrolid		P
		n	Tỷ lệ (%)	n	Tỷ lệ (%)	
BC (G/l)	BC≤10	47	65,3	23	74,2	0,374
	BC>10	25	34,7	8	25,8	
CRP (mg/l)	CRP≤6	22	30,6	5	16,1	0,127
	CRP>6	50	69,4	26	83,9	
Tổng		72	100	31	100	

*: BC: Bạch cầu, CRP: C-reactive protein.

Bệnh nhân có chỉ số bạch cầu >10 G/l ở nhóm mang gen kháng macrolid là 34,7%, còn nhóm không mang gen là 25,8%. Ngược lại, bệnh nhân có chỉ số CRP >6 mg/l ở nhóm mang gen kháng macrolid là 69,4%, trong khi đó nhóm không mang gen là 83,9%. Tuy vậy, sự khác biệt giữa hai nhóm về chỉ số BC và CRP không có tính thống kê (bảng 3).

Bảng 4. Nồng độ lactate dehydrogenase và ferritin huyết thanh ở bệnh nhân viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae*.

Chỉ số xét nghiệm	Mang gen kháng macrolid (n=48)	Không mang gen kháng macrolid (n=11)	p
Lactate dehydrogenase (U/l)	350,8±72,4	321,7±72,7	0,17
Ferritin (U/l)	123,0±76,0	139,6±63,4	0,53

Nồng độ LDH huyết thanh ở nhóm mang gen kháng macrolid cao hơn nhóm không mang gen, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa 2 nhóm (p=0,17). Tương tự, nồng độ ferritin huyết thanh không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa 2 nhóm (p=0,53) (bảng 4).

Bảng 5. Hình ảnh X-quang ngực thẳng ở bệnh nhân viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae*.

Triệu chứng		Mang gen kháng macrolid		Không mang gen kháng macrolid		p
		n	Tỷ lệ (%)	n	Tỷ lệ (%)	
Thâm nhiễm phế nang	Không	36	50,0	19	61,3	0,292
	Có	36	50,0	12	38,7	
Thâm nhiễm kẽ	Không	56	77,8	24	77,4	0,968
	Có	16	22,2	7	22,6	
Đồng đặc	Không	39	54,2	18	58,1	0,715
	Có	33	45,8	13	41,9	
Tràn dịch màng phổi	Không	70	97,2	30	96,8	1
	Có	2	2,8	1	3,2	

Thâm nhiễm phế nang, đồng đặc là tổn thương X-quang hay gặp nhất ở trẻ viêm phổi nhiễm MP. Ở nhóm mang gen kháng macrolid, tỷ lệ thâm nhiễm phế nang, đồng đặc lần lượt là: 50,0 và 45,8%. Trong khi đó tỷ lệ này ở nhóm không mang gen kháng macrolid thấp hơn, chỉ là 38,7 và 41,9%. Tuy vậy, sự khác biệt của hai chỉ số này giữa hai nhóm không có ý nghĩa thống kê (bảng 5).

4. Bàn luận

Macrolid là kháng sinh đầu tay trong điều trị viêm phổi do MP. Trước năm 1999, không có trường hợp nhiễm MP mang gen kháng macrolid nào được báo cáo trong số 296 nghiên cứu riêng biệt trên toàn thế giới [6]. Tỷ lệ nhiễm MP mang gen kháng macrolid được báo cáo ở Đức và Pháp khá thấp, lần lượt là 3 và 9,8% [7, 8]. Ngược lại, các nghiên cứu từ Trung Quốc gần đây cho thấy, hơn 80% vi khuẩn MP phân lập được từ trẻ bị nhiễm khuẩn đường hô hấp cấp có khả năng kháng macrolid [9, 10]. Ở nghiên cứu của chúng tôi, tỷ lệ bệnh nhân nhiễm vi khuẩn MP mang gen kháng macrolid khá cao, lên tới 69,9% (72/103 bệnh nhân), trong khi tỷ lệ vi khuẩn không mang gen kháng macrolid là 30,1% (31/103 bệnh nhân). Sự gia tăng tình trạng kháng macrolid của vi khuẩn MP là hậu quả của việc sử dụng các kháng sinh nhóm macrolid rộng rãi trong điều trị viêm phổi ở trẻ em.

Tình trạng kháng macrolid ở vi khuẩn MP có liên quan tới đột biến ở 23S rRNA hoặc protein ribosome L4 và L22. Đột biến điểm ở 3 vị trí (2063, 2064, 2617) của 23S rRNA gen đã được báo cáo là có liên quan đến sự phát triển tình trạng kháng macrolid của vi khuẩn MP. Trong đó, đột biến A2063G được ghi nhận là đột biến phổ biến nhất ở vi khuẩn MP mang gen kháng macrolid, tiếp theo là đột biến A2064G [6, 11]. Nghiên cứu của chúng tôi cũng có kết quả tương đồng với các nghiên cứu trước đây, chỉ ra loại đột biến gen kháng macrolid phổ biến nhất là A2063G, chiếm 98,6% (71/72 bệnh nhân), đột biến A2064G chỉ chiếm 1,4% (1/72 bệnh nhân) và không có bệnh nhân nào mang gen đột biến C2617. Nghiên cứu trước đây cũng ghi nhận kết quả tương tự, với 100% đột biến A2063G mà không có đột biến nào khác được ghi nhận [12].

Về đặc điểm lâm sàng, ho đờm và sốt là triệu chứng cơ năng hay gặp. Tỷ lệ này ở nhóm mang gen kháng macrolid trong nghiên cứu của chúng tôi lần lượt là 94,4 và 51,4%, không có sự khác biệt thống kê giữa 2 nhóm. Kết quả này cũng tương tự với kết quả của một số nghiên cứu khác trên thế giới. Trong chương trình giám sát quốc gia về vi khuẩn MP kháng macrolid ở Mỹ năm 2015-2018, khi so sánh về triệu chứng lâm sàng ở hai nhóm MP mang gen kháng macrolid và nhạy cảm với macrolid cho thấy triệu chứng sốt được ghi nhận ở cả hai nhóm với tỷ lệ 62,9% trong nhóm MP mang gen kháng macrolid và 60,4% trong nhóm MP còn nhạy cảm với macrolid, sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê [13]. Nghiên cứu trước đó từng thực hiện tại Bệnh viện Nhi Trung ương ghi nhận ho, sốt là các triệu chứng cơ năng hay gặp nhất ở bệnh nhân nhiễm MP với tỷ

lệ lần lượt 98,9 và 95,5% [14]. Khò khè, rale ẩm và rale rít ngáy là những triệu chứng thực thể hay gặp với tỷ lệ lần lượt là 37,5, 55,6 và 45,8% ở nhóm mang gen kháng macrolid. Tuy nhiên không có sự khác biệt về các triệu chứng này giữa hai nhóm.

Liên quan tới các chỉ số cận lâm sàng, số lượng bạch cầu trong nghiên cứu của chúng tôi có 34,7% bệnh nhân có tình trạng tăng số lượng bạch cầu ở nhóm mang gen kháng macrolid, nhưng không có sự khác biệt so với nhóm không mang gen kháng macrolid ($p=0,374$). Nghiên cứu của E. Lee và cs (2017) [12] cũng nhận thấy không có sự khác biệt về số lượng bạch cầu giữa hai nhóm ($p=0,319$). Tương tự, không có sự khác biệt về chỉ số CRP > 6 mg/l ở nhóm mang gen kháng macrolid (tỷ lệ 69,4% bệnh nhân) và ở nhóm không mang gen kháng macrolid là (tỷ lệ 83,9% bệnh nhân), với giá trị $p=0,127$. Kết quả này tương tự với kết quả trong nghiên cứu của L.T.H. Hanh (2017) [14] và nghiên cứu của P.V. Hoa (2019) [15] ghi nhận tỷ lệ bệnh nhân viêm phổi do MP có tăng CRP máu lần lượt là 71,4 và 67,2%.

Một số chỉ số cận lâm sàng khác như LDH, ferritin huyết thanh, và X-quang ngực thẳng cũng đã được phân tích trong nghiên cứu của chúng tôi. Tuy nhiên, cả ba chỉ số này đều không có sự khác biệt mang tính thống kê giữa hai nhóm. Cụ thể, nghiên cứu của A. Lu và cs (2015) [16] xác định LDH huyết thanh có thể được sử dụng làm dấu ấn sinh học cho việc dự đoán tình trạng viêm phổi do MP kháng macrolid. Trong nghiên cứu của chúng tôi, mặc dù nồng độ LDH huyết thanh cao hơn ở nhóm mang gen kháng macrolid, nhưng sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê ($p=0,17$). Chỉ số ferritin huyết thanh của nhóm bệnh nhân viêm phổi tăng cao hơn có ý nghĩa so với nhóm chứng và so với giai đoạn phục hồi. Nghiên cứu của chúng tôi ghi nhận nồng độ ferritin huyết thanh không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai nhóm ($p=0,53$). Tồn thương hay gặp nhất trên phim X-quang ngực là thâm nhiễm phế nang, đông đặc phổi ở nhóm mang gen kháng macrolid với tỷ lệ lần lượt là 50 và 45,8%, nhưng không có sự khác biệt giữa 2 nhóm mang gen và không mang gen kháng macrolid. Kết quả này tương tự với nghiên cứu của L.T.H. Hanh (2017) [14] ghi nhận tồn thương hay gặp nhất là đông đặc phổi (chiếm 60,7%) và hay gặp bên phải (42,9%).

5. Kết luận

Trong các bệnh nhân viêm phổi nhiễm MP, tỷ lệ mang gen kháng macrolid chiếm đa số (69,9%) với tỷ lệ đột biến cao nhất là A2063G. Tuy nhiên triệu chứng lâm sàng và các chỉ số cận lâm sàng như số lượng bạch cầu, nồng độ CRP, LDH, ferritin, X-quang ngực thẳng không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa 2 nhóm mang gen và không mang gen kháng macrolid. Các triệu chứng thông thường bao gồm ho đờm (94,4%) và sốt (51,4%). Đồng thời, LDH có xu hướng tăng trong nhóm bệnh nhân viêm phổi do MP có gen kháng macrolid. Xét về tồn thương hình ảnh X-quang ngực thẳng, thâm nhiễm phế nang và đông đặc chiếm tỷ lệ lần lượt là 50 và 45,8%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Jain, D.J. Williams, S.R. Arnold, et al. (2015), "Community-acquired pneumonia requiring hospitalization among US children", *N. Engl. J. Med.*, **372**(9), pp.835-845, DOI: 10.1056/NEJMoa1405870.
- [2] K.B. Waites, L. Xiao, Y. Liu, et al. (2017), "Mycoplasma pneumoniae from the respiratory tract and beyond", *Clin. Microbiol. Rev.*, **30**(3), pp.747-809, DOI: 10.1128/CMR.00114-16.
- [3] T.A. Tsai, C.K. Tsai, K.C. Kuo, et al. (2021), "Rational stepwise approach for Mycoplasma pneumoniae pneumonia in children", *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, **54**(4), pp.557-565, DOI: 10.1016/j.jmii.2020.10.002.
- [4] T.I. Yang (2019), "Mycoplasma pneumonia in pediatric patients: Do macrolide-resistance and/or delayed treatment matter?", *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, **52**(2), pp.329-335.
- [5] Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Sheng, et al. (2014), "More complications occur in macrolide-resistant than in macrolide-sensitive Mycoplasma pneumoniae pneumonia", *Antimicrob. Agents. Chemother.*, **58**(2), pp.1034-1038, DOI: 10.1128/AAC.01806-13.
- [6] C.M. Bébéar, S. Pereyre (2005), "Mechanisms of drug resistance in Mycoplasma pneumoniae", *Curr. Drug. Targets. Infect. Disord.*, **5**(3), pp.263-271, DOI: 10.2174/1568005054880109.
- [7] R. Dumke, H.V. Baum, P.C. Lück, et al. (2010), "Occurrence of macrolide-resistant Mycoplasma pneumoniae strains in Germany", *Clinical Microbiology and Infection*, **16**(6), pp.613-616, DOI: 10.1111/j.1469-0691.2009.02968.x.
- [8] O. Peuchant, A. Ménard, H. Renaudin, et al. (2009), "Increased macrolide resistance of Mycoplasma pneumoniae in France directly detected in clinical specimens by real-time PCR and melting curve analysis", *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **64**(1), pp.52-58, DOI: 10.1093/jac/dkp160.
- [9] Y. Wang, S. Qiu, G. Yang, et al. (2012), "An outbreak of Mycoplasma pneumoniae caused by a macrolide-resistant isolate in a nursery school in China", *Antimicrob. Agents Chemother.*, **56**(7), pp.3748-3752, DOI: 10.1128/AAC.00142-12.
- [10] Y. Liu, X. Ye, H. Zhang, et al. (2009), "Antimicrobial susceptibility of Mycoplasma pneumoniae isolates and molecular analysis of macrolide-resistant strains from Shanghai, China", *Antimicrob. Agents Chemother.*, **53**(5), pp.2160-2162, DOI: 10.1128/AAC.01684-08.
- [11] K.B. Waites, M.F. Balish, T.P. Atkinson (2008), "New insights into the pathogenesis and detection of Mycoplasma pneumoniae infections", *Future Microbiol.*, **3**(6), pp.635-648, DOI: 10.2217/17460913.3.6.635.
- [12] E. Lee, H.J. Cho, S.J. Hong, et al. (2017), "Prevalence and clinical manifestations of macrolide resistant Mycoplasma pneumoniae pneumonia in Korean children", *Korean J. Pediatr.*, **60**(5), pp.151-157, DOI: 10.3345/kjp.2017.60.5.151.
- [13] K.B. Waites, A. Ratliff, D.M. Crabb, et al. (2019), "Macrolide-resistant Mycoplasma pneumoniae in the United States as determined from a national surveillance program", *J. Clin. Microbiol.*, **57**(11), DOI: 10.1128/JCM.00968-19.
- [14] L.T.T. Hanh (2017), "Some clinical, paraclinical characteristics and treatment outcomes of children with Mycoplasma pneumoniae pneumonia at the Central Pediatric Hospital in 2015-2016", *Journal of Malaria and Parasitic Diseases Prevention*, **93**(4), pp.56-77 (in Vietnamese).
- [15] P.V. Hoa (2019), "Epidemiological and clinical characteristics and review of treatment outcomes of Mycoplasma pneumoniae pneumonia at Saint Paul General Hospital", *Ho Chi Minh City Medical Research Journal*, **23**(4), pp.179-184 (in Vietnamese).
- [16] A. Lu, C. Wang, X. Zhang, et al. (2015), "Lactate dehydrogenase as a biomarker for prediction of refractory Mycoplasma pneumoniae in children", *Respiratory Care*, **60**(10), pp.1469-1475, DOI: 10.4187/respcare.03920.

Nghiên cứu đa hình 4G/5G gen *PAI-1* ở phụ nữ có tiền sử sảy thai, thai chết lưu liên tiếp

Nguyễn Thanh Huyền¹, Lương Thị Lan Anh^{1,2}, Vũ Thị Hà^{1,2}, Tạ Đình Đức¹, Trịnh Thị Quế³, Đoàn Thị Kim Phượng^{1,2,4*}

¹Trường Đại học Y Hà Nội, 1 Tôn Thất Tùng, phường Kim Liên, Hà Nội, Việt Nam

²Bệnh viện Đại học Y Hà Nội, 1 Tôn Thất Tùng, phường Kim Liên, Hà Nội, Việt Nam

³Trung tâm xét nghiệm Hệ thống y tế Medlatec, 2/82 Duy Tân, phường Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴Bệnh viện Phụ Sản Trung Ương, 1 Triệu Quốc Đạt, phường Cửa Nam, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/6/2025; ngày chuyển phản biện 12/6/2025; ngày nhận phản biện 24/6/2025; ngày chấp nhận đăng 26/6/2025

Tóm tắt:

Mục tiêu: Nghiên cứu đa hình 4G/5G gen *PAI-1* (mã hóa Plasminogen activator inhibitor-1) ở phụ nữ có tiền sử sảy thai, thai chết lưu liên tiếp. **Đối tượng và phương pháp nghiên cứu:** Nghiên cứu mô tả cắt ngang có đối chứng, thực hiện trên 75 phụ nữ từng sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp (nhóm bệnh) và 75 phụ nữ khỏe mạnh (nhóm chứng) tại Trung tâm Di truyền lâm sàng và Hệ gen, Bệnh viện Đại học Y Hà Nội. **Kết quả:** Các kiểu gen 4G/5G và 4G/4G gen *PAI-1* có tần suất cao hơn đáng kể ở nhóm phụ nữ có tiền sử sảy thai, thai chết lưu liên tiếp (lần lượt là 35 và 10%) so với ở nhóm chứng (24 và 3%) ($p=0,029$). Đặc biệt, những người mang kiểu gen chứa alen 4G (bao gồm 4G/4G hoặc 4G/5G) có nguy cơ sảy thai liên tiếp cao gấp 2,28 lần so với người mang kiểu gen 5G/5G (CI 95%: 1,15-4,52; $p=0,017$). **Kết luận:** Nghiên cứu này xác nhận mối liên quan có ý nghĩa thống kê giữa alen 4G và các kiểu gen mang alen này của gen *PAI-1* với nguy cơ sảy thai và thai chết lưu liên tiếp. Đặc biệt, đây là dữ liệu cụ thể, độc lập với tuổi mẹ, củng cố vai trò của đa hình 4G/5G trong cơ chế bệnh sinh ở quần thể phụ nữ Việt Nam, góp phần lấp đầy khoảng trống dữ liệu khu vực và sàng lọc, tư vấn di truyền.

Từ khóa: đa hình 4G/5G, *PAI-1*, sảy thai liên tiếp, thai chết lưu liên tiếp.

Chỉ số phân loại: 3.1, 3.5

Study of 4G/5G polymorphism of the plasminogen activator inhibitor-1 (*PAI-1*) gene in women with a history of recurrent pregnancy loss

Thanh Huyen Nguyen¹, Thi Lan Anh Luong^{1,2}, Thi Ha Vu^{1,2}, Dinh Duc Ta¹, Thi Que Trinh³, Thi Kim Phuong Doan^{1,2,4*}

¹Hanoi Medical University, 1 Ton That Tung Street, Kim Lien Ward, Hanoi, Vietnam

²Hanoi Medical University Hospital, 1 Ton That Tung Street, Kim Lien Ward, Hanoi, Vietnam

³Medlatec Laboratory Center, 2/82 Duy Tan Street, Cau Giay Ward, Hanoi, Vietnam

⁴National Hospital of Obstetrics and Gynecology, 1 Trieu Quoc Dat Street, Cua Nam Ward, Hanoi, Vietnam

Received 10 June 2025; revised 24 June 2025; accepted 26 June 2025

Abstract:

Objectives: To investigate the 4G/5G polymorphism of the *PAI-1* gene (encoding plasminogen activator inhibitor-1) in women with a history of recurrent pregnancy loss. **Subjects and methods:** A cross-sectional case-control study was conducted on 75 women with a history of recurrent pregnancy loss (case group) and 75 healthy women (control group) at the Center for Clinical Genetics and Genomics, Hanoi Medical University Hospital. **Results:** Regarding *PAI-1* gene polymorphism, the 4G/5G and 4G/4G genotypes of the *PAI-1* gene were significantly more frequent in the group of women with a history of recurrent pregnancy loss (35 and 10% respectively) compared to the control group (24 and 3%) ($p=0.029$). Specifically, individuals carrying the 4G allele (including 4G/4G or 4G/5G genotypes) had a 2.28 times higher risk of recurrent pregnancy loss compared to those carrying the 5G/5G genotype (95% CI: 1.15-4.52; $p=0.017$). **Conclusions:** This study demonstrates a statistically significant association between the 4G/5G polymorphism of the *PAI-1* gene and an increased risk of recurrent pregnancy loss. These results are based on age-adjusted analyses, underscoring the potential pathogenic role of this polymorphism in Vietnamese women, helping fill a regional data gap and screening, and genetic counselling.

Keywords: 4G/5G polymorphism, *PAI-1*, recurrent pregnancy loss, recurrent stillbirth.

Classification numbers: 3.1, 3.5

*Tác giả liên hệ: Email: doanthikimphuong@hmu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Sẩy thai và thai chết lưu liên tiếp được Hiệp hội Sinh sản và Phôi học châu Âu (ESHRE) năm 2018 định nghĩa là hai lần mất thai trở lên, không cần liên tiếp [1]. Tỷ lệ phụ nữ sẩy thai, thai chết lưu liên tiếp hai lần và ba lần trở lên lần lượt là 1,9 và 0,7% [2]. Nguyên nhân sẩy thai, thai chết lưu liên tiếp đa dạng bao gồm bất thường di truyền, nội tiết, giải phẫu, nhiễm trùng và rối loạn đông máu [3]... Trong thai kỳ, hệ thống đông máu của người mẹ có xu hướng hoạt động mạnh hơn bình thường để chuẩn bị cho việc cầm máu sau sinh. Tuy nhiên, ở một số phụ nữ, tình trạng tăng đông máu này có thể vượt mức sinh lý, dẫn đến nguy cơ hình thành huyết khối, gây rối loạn huyết khối tĩnh mạch và cản trở tuần hoàn nhau thai [4]. Một trong những yếu tố di truyền quan trọng tham gia vào cơ chế đông cầm máu và được xem là nguyên nhân gây ra rối loạn tăng đông là đa hình đơn gen *PAI-1*. Gen *PAI-1* tạo ra một chất ức chế quan trọng trong hệ thống tiêu sợi huyết. Chất này kiểm soát quá trình đông và tan máu bằng cách ức chế các chất hoạt hóa plasminogen như tPA và uPA. Một đa hình phổ biến của gen *PAI-1* là đa hình 4G/5G, nằm ở vùng promoter gen này và có ảnh hưởng trực tiếp đến chức năng của gen *PAI-1*. Alen 4G thiếu vị trí gắn yếu tố ức chế nên làm tăng hoạt động phiên mã của gen *PAI-1*, dẫn đến nồng độ protein PAI-1 trong huyết tương cao hơn. Nồng độ PAI-1 cao sẽ ức chế quá trình tiêu sợi huyết, làm cho cục máu đông khó bị phân hủy, từ đó tăng nguy cơ hình thành huyết khối và ảnh hưởng đến lưu thông máu đến thai nhi. Ngược lại, alen 5G liên quan đến mức độ biểu hiện thấp hơn [5]. Ngoài liên quan đến sẩy thai và thai lưu, đa hình 4G/5G của gen *PAI-1* còn được ghi nhận có mối liên hệ với nhiều bệnh lý khác do rối loạn đông máu như nhồi máu cơ tim, huyết khối tĩnh mạch sâu, tiền sản giật, làm nổi bật vai trò lâm sàng tiềm năng của đa hình này. Các nghiên cứu về đa hình 4G/5G gen *PAI-1* ở phụ nữ có tiền sử sẩy thai và thai chết lưu liên tiếp đã được thực hiện rộng rãi ở nhiều quần thể trên thế giới. Tuy nhiên, các kết quả công bố vẫn cho thấy sự không đồng nhất và nhiều tranh cãi. Đáng chú ý, phân tích tổng hợp của X. Liu và cs (2015) [6] đã chỉ ra rằng, mối liên quan có ý nghĩa thống kê giữa đa hình 4G/5G và tăng nguy cơ sẩy thai và thai chết lưu liên tiếp chủ yếu được tìm thấy ở người da trắng (OR=2,23), trong khi không rõ ràng ở người châu Á (OR=1,47, p=0,18). Sự khác biệt đáng kể này giữa các nhóm dân tộc làm nổi bật nhu cầu cấp thiết về các nghiên cứu chuyên biệt cho từng quần thể. Trong bối cảnh đó, dữ liệu cụ thể về đa hình 4G/5G gen *PAI-1* ở quần thể phụ nữ Việt Nam còn chưa đầy đủ. Chính vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu này nhằm đánh giá đa hình 4G/5G gen *PAI-1* ở phụ nữ có tiền sử sẩy thai và thai chết lưu liên tiếp tại Việt Nam, qua đó xác định ý nghĩa lâm sàng của đa hình gen này và góp phần làm rõ vai trò của nó trong sẩy thai và thai chết lưu liên tiếp trong quần thể đặc thù này.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Nghiên cứu bao gồm 150 phụ nữ trong độ tuổi sinh sản (18-45 tuổi), trong đó 75 người có tiền sử sẩy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp (nhóm bệnh) và 75 người khỏe mạnh không có tiền sử bất

thường thai nghén (nhóm chứng). Tất cả đều được xét nghiệm đa hình gen *PAI-1* 4G/5G tại Trung tâm Di truyền lâm sàng và Hệ gen, Bệnh viện Đại học Y Hà Nội.

Tiêu chuẩn lựa chọn: Nhóm bệnh: Phụ nữ trong độ tuổi sinh sản có tiền sử sẩy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp từ hai lần trở lên, mang thai tự nhiên, có đầy đủ dữ liệu lâm sàng và xét nghiệm cần thiết và tự nguyện tham gia nghiên cứu sau khi được giải thích rõ về mục đích và quy trình thực hiện.

Nhóm chứng: Sinh con khỏe mạnh ngay lần mang thai đầu tiên. Không có tiền sử sẩy thai, thai chết lưu hoặc mang thai dị tật.

Tiêu chuẩn loại trừ nhóm bệnh: Bất thường cấu trúc cơ quan sinh sản (từ cung, buồng trứng...), các bệnh lý miễn dịch như hội chứng antiphospholipid, HIV/AIDS, rối loạn nội tiết (hormone kích thích nang trứng -FSH, hormone hoàng thể hóa - LH bất thường), bất thường di truyền (bao gồm nhiễm sắc thể đồ vợ chồng, tinh dịch đồ bất thường, đứt gãy DNA tinh trùng >30%).

Tiêu chuẩn loại trừ (áp dụng cho cả hai nhóm): Bệnh lý mạn tính: đái tháo đường, tăng huyết áp, tim mạch, suy gan, suy thận, bệnh lý tâm thần, trường hợp thai ngoài tử cung, thai trứng, thai dị tật hoặc đình chỉ thai có chỉ định y khoa, không có đầy đủ dữ liệu phục vụ nghiên cứu hoặc không đồng ý tham gia.

2.2. Thiết kế nghiên cứu

Nghiên cứu mô tả cắt ngang có đối chứng.

2.3. Phương pháp chọn mẫu

Chọn mẫu thuận tiện.

2.4. Tiến trình nghiên cứu

Máu ngoại vi (2 ml) được thu vào ống EDTA từ tất cả đối tượng nghiên cứu. Từ mỗi mẫu, 200 µl được dùng để tách chiết DNA bằng bộ kit QIAamp DNA Blood Mini Kit (Qiagen) theo hướng dẫn nhà sản xuất. DNA thu được được kiểm tra nồng độ và độ tinh sạch bằng máy NanoDrop để đảm bảo chất lượng phân tích.

Để xác định đa hình 4G/5G của gen *PAI-1* sử dụng bộ kit Realtime PCR SNP-Express-RT của Hãng Lytech (Moscow, Nga). Chạy song song mẫu bệnh phẩm và các mẫu chứng kiểm định bao gồm chứng âm không có DNA, chứng đồng hợp tử không có đa hình, chứng dị hợp tử và chứng đồng hợp tử đa hình. Phản ứng PCR được thực hiện trong thể tích 30 µl, gồm 25 µl Master Mix (Taqman probe FAM, HEX, mỗi F, mỗi R, dNTP, Taq polymerase) và 5 µl DNA mẫu (500 ng). Hệ thống sử dụng probe TaqMan với FAM (xanh lam) đặc hiệu alen 4G và HEX (xanh lá cây) đặc hiệu alen 5G; tín hiệu huỳnh quang phát ra khi có sự khuếch đại alen tương ứng. Chu trình PCR gồm: biến tính ban đầu 95°C trong 15 phút, 25 chu kỳ (94°C - 30 giây, 62°C - 1 phút, 72°C - 1 phút) và kéo dài cuối ở 72°C trong 15 phút. Tín hiệu huỳnh quang được ghi nhận khi ngưỡng chu kỳ (Ct) xuất hiện trước chu kỳ thứ 30. Phân tích đa hình gen được thực hiện trên máy Biorad CF96 (Mỹ).

Sau khi xác định kiểu gen, dữ liệu được xử lý bằng phần mềm SPSS 26.0. Đối với các biến liên tục như tuổi mẹ, kiểm định t độc lập được sử dụng để so sánh trung bình giữa các nhóm. Các biến phân loại như phân bố kiểu gen và tần suất alen được phân tích bằng kiểm định Chi-square nhằm so sánh tỷ lệ giữa các nhóm; trong trường hợp có bất kỳ ô nào có giá trị kỳ vọng dưới 5, kiểm định chính xác Fisher sẽ được áp dụng thay thế. Ngưỡng ý nghĩa thống kê được xác định với giá trị $p < 0,05$. Mỗi liên quan giữa đa hình 4G/5G của gen *PAI-1* và nguy cơ sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp được đánh giá thông qua tỷ số chênh (odds ratio - OR) kèm theo khoảng tin cậy 95% (confidence interval - CI).

2.5. Quản lý dữ liệu và đạo đức trong nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện tại Trung tâm Di truyền lâm sàng và Hệ gen, Bệnh viện Đại học Y Hà Nội với sự chấp thuận của lãnh đạo Bệnh viện và phê duyệt bởi Hội đồng đạo đức Trường Đại học Y Hà Nội và Bệnh viện. Dữ liệu nghiên cứu được bảo mật, chỉ sử dụng tổng hợp cho mục đích khoa học và chăm sóc sức khỏe, không công bố thông tin cá nhân. Việc thực hiện nghiên cứu tuân thủ đúng mục tiêu, không gây nguy hiểm cho người bệnh và sẵn sàng cho kiểm tra, giám sát từ các cơ quan có thẩm quyền.

3. Kết quả và bàn luận

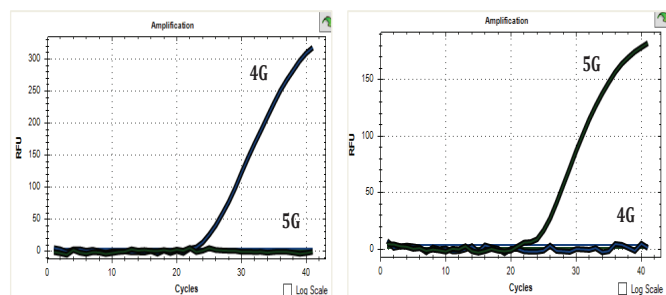
3.1. Đặc điểm tuổi của nhóm nghiên cứu

Bảng 1. Đặc điểm tuổi của nhóm nghiên cứu.

Tuổi	Nhóm bệnh (n=75)	Nhóm chứng (n=75)	p
Trung bình $\pm$ SD	31,45 $\pm$ 5,67	32,30 $\pm$ 4,16	
Nhỏ nhất	21	23	0,287
Lớn nhất	45	42	

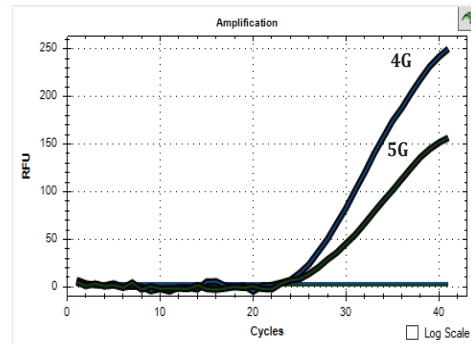
Kết quả bảng 1 cho thấy, nhóm phụ nữ có tiền sử sảy thai/thai chết lưu liên tiếp có tuổi trung bình là 31,45 (SD=5,67), dao động từ 21 đến 45 tuổi. Nhóm chứng (phụ nữ khỏe mạnh) có tuổi trung bình cao hơn (32,30 tuổi, SD=4,16), trong khoảng 23 đến 42 tuổi. So sánh nhóm bệnh có độ tuổi phân bố rộng và đa dạng hơn nhóm chứng. Tuy nhiên, giá trị $p=0,287 > 0,05$ làm rõ sự khác biệt về tuổi giữa hai nhóm không có ý nghĩa thống kê.

3.2. Kết quả xét nghiệm Realtime PCR



Hình 1. Đường cong khuếch đại trong xét nghiệm Real-time PCR xác định đa hình gen *PAI-1* 4G/4G và 5G/5G.

Hình 1 cho thấy đường cong khuếch đại thu được từ phản ứng Realtime PCR nhằm phát hiện đa hình 4G/5G gen *PAI-1*. Biểu đồ bên trái thể hiện tín hiệu khuếch đại của mẫu mang kiểu gen 4G/4G, với đường cong màu xanh lam tăng mạnh sau khoảng chu kỳ thứ 20, cho thấy sự tích lũy sản phẩm PCR rõ rệt. Tương tự, biểu đồ bên phải minh họa phản ứng PCR của kiểu gen 5G/5G, cũng với tín hiệu khuếch đại đặc trưng với đường cong màu xanh lá.



Hình 2. Đường cong khuếch đại trong xét nghiệm Realtime PCR xác định đa hình gen *PAI-1* 4G/5G.

Hình 2 cho thấy hai đường cong khuếch đại xuất hiện rõ sau khoảng chu kỳ thứ 20, phản ánh sự hiện diện của cả alen 4G và 5G. Kết quả kiểu gen dị hợp tử 4G/5G được xác định nhờ hai đường cong khuếch đại đặc trưng.

3.3. Sự phân bố của kiểu gen và alen *PAI-1* ở nhóm nghiên cứu

Bảng 2. Kiểm định Hardy-Weinberg trong nhóm chứng.

Kiểu gen	Tần suất quan sát (n)	Tần suất quan sát (%)	Tần suất lý thuyết (n)	Tần suất lý thuyết (%)	χ^2	p
5G/5G	55	73,3	54	72,25	0,0711	0,965
4G/5G	18	24	19	25,5		
4G/4G	2	2,7	2	2,25		
Tổng cộng	75	100	75	100		

Kết quả bảng 2 cho thấy, trong nghiên cứu này, kiểu gen của 75 cá thể thuộc nhóm chứng phân tích kiểm định trạng thái cân bằng Hardy-Weinberg. Kết quả cho thấy, tần suất quan sát của các kiểu gen 5G/5G, 4G/5G và 4G/4G lần lượt là 73,3; 24 và 2,7%; trong khi đó, tần suất lý thuyết tương ứng theo phân bố Hardy-Weinberg là 72,25; 25,5 và 2,25%. Phép kiểm định Chi bình phương (χ^2) cho giá trị $\chi^2 = 0,0711$ với $p=0,965$, lớn hơn ngưỡng ý nghĩa 0,05. Do đó, không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa tần suất kiểu gen quan sát được và phân bố kỳ vọng theo Hardy-Weinberg.

Bảng 3. Phân bố kiểu gen *PAI-1* trong nhóm nghiên cứu.

Kiểu gen	Nhóm nghiên cứu		Nhóm bệnh (n=75)		Nhóm chứng (n=75)		Tổng	p
	n	%	n	%	n	%		
5G/5G	41	55	55	73	96	64		
4G/5G	26	35	18	24	44	29		0,029
4G/4G	8	10	2	3	10	7		

Kết quả bảng 3 cho thấy, sự phân bố kiểu gen có sự khác nhau giữa nhóm bệnh và nhóm chứng. Kiểu gen 5G/5G xuất hiện ở 73% nhóm chứng và 55% nhóm bệnh. Trong khi đó, kiểu gen 4G/5G chiếm 35% ở nhóm bệnh và 24% ở nhóm chứng; kiểu gen 4G/4G (đa hình đồng hợp tử) xuất hiện ở 10% nhóm bệnh, cao hơn so với nhóm chứng chỉ 3%. Sự phân bố các kiểu gen giữa hai nhóm nghiên cứu có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê với $p=0,029$.

Bảng 4. Mối liên quan giữa đa hình gen *PAI-1* 4G/5G và 4G/4G với nguy cơ sảy thai, thai chết lưu liên tiếp.

Kiểu gen	Nhóm nghiên cứu		Nhóm bệnh (n=75)		Nhóm chứng (n=75)		OR	CI 95%	p
	n	%	n	%	n	%			
4G/4G và 4G/5G	34		20				2,28		
5G/5G	41		55				(CI 95%: 1,15 - 4,52).		0,017
Tổng	75		75						

Kết quả bảng 4 cho thấy, trong nhóm bệnh, 45,3% mang kiểu gen chứa alen 4G (4G/4G hoặc 4G/5G), trong khi tỷ lệ này ở nhóm chứng chỉ là 26,7%. Ngược lại, tỷ lệ kiểu gen 5G/5G ở nhóm chứng cao hơn đáng kể so với nhóm bệnh (73,3% so với 54,7%). Phân tích lâm sàng phụ nữ mang alen 4G có nguy cơ sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp cao gấp 2,28 lần so với người mang kiểu gen 5G/5G (OR=2,28; CI 95%: 1,15-4,52). Khoảng tin cậy không chứa giá trị 1, chứng tỏ mối liên quan này có ý nghĩa thống kê. Ngoài ra, giá trị $p=0,017$ ($<0,05$) càng củng cố thêm kết luận rằng, alen 4G của gen *PAI-1* là một yếu tố nguy cơ đáng lưu ý trong nhóm phụ nữ có tiền sử sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp.

Bảng 5. Nguy cơ sảy thai, thai chết lưu liên tiếp với tần số alen 4G và 5G của đa hình gen *PAI-1*.

Kiểu alen	Nhóm nghiên cứu		Nhóm bệnh (n=75)		Nhóm chứng (n=75)		Tổng	OR	CI 95%	p
	n	%	n	%	n	%				
4G	42	28	22	15	64	21,3	2,263			
5G	108	72	128	85	236	78,7	(CI 95%: 1,272-4,025)			0,005

Kết quả bảng 5 cho thấy, tần suất alen 4G trong nhóm bệnh là 28%, cao gần gấp đôi so với nhóm chứng (15%). Ngược lại, tần suất alen 5G ở nhóm bệnh (72%) thấp hơn đáng kể so với nhóm chứng (85%). Phân tích nguy cơ cho thấy, phụ nữ mang alen 4G có nguy cơ gặp sảy thai và thai chết lưu liên tiếp cao

gấp 2,263 lần so với người không mang alen này (OR=2,263; CI 95%: 1,272-4,025). Khoảng tin cậy không chứa giá trị 1, khẳng định mối liên quan là có ý nghĩa thống kê. Giá trị $p=0,005$ ($<0,05$) khẳng định sự khác biệt này không phải do ngẫu nhiên, và còn có ý nghĩa cao hơn so với phân tích kiểu gen. Điều này nhấn mạnh alen 4G là yếu tố di truyền liên quan đến tăng nguy cơ sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp trong quần thể nghiên cứu.

3.4. Bàn luận

Sảy thai, thai chết lưu liên tiếp không chỉ gây ra hậu quả về mặt thể chất, chẳng hạn như chảy máu hoặc nhiễm trùng, mà còn có thể dẫn đến các vấn đề tâm lý nghiêm trọng như lo âu, trầm cảm, rối loạn căng thẳng sau chấn thương và tự tử [7]. Tuy nhiên, khoảng một nửa các trường hợp vẫn chưa được hiểu rõ nguyên nhân [8]. Thực trạng này thúc đẩy việc tìm hiểu sâu hơn về các yếu tố nguy cơ di truyền, chẳng hạn như gen quy định yếu tố đông máu. Với vai trò của *PAI-1* là một yếu tố điều hòa quá trình đông máu, nghiên cứu này khảo sát mối liên quan của đa hình 4G/5G gen này với nguy cơ sảy thai và thai chết lưu liên tiếp.

Kết quả phân tích kiểu gen ở nhóm chứng gồm 75 cá thể cho thấy, phân bố ba kiểu gen 5G/5G, 4G/5G và 4G/4G tương đối phù hợp với phân bố lý thuyết theo cân bằng Hardy-Weinberg. Giá trị kiểm định Chi bình phương rất nhỏ ($\chi^2=0,0711$) và giá trị p cao ($p=0,965$), vượt ngưỡng ý nghĩa thống kê 0,05, cho thấy không có sự khác biệt có ý nghĩa giữa phân bố kiểu gen quan sát được và phân bố kỳ vọng. Điều này cho phép kết luận rằng, quần thể nhóm chứng đang ở trạng thái cân bằng Hardy-Weinberg - một điều kiện quan trọng phản ánh sự ổn định di truyền và tính đại diện của nhóm chứng trong nghiên cứu. Việc nhóm chứng đạt trạng thái cân bằng giúp củng cố độ tin cậy của các phân tích so sánh giữa nhóm bệnh và nhóm chứng. Tuy nhiên, do kích thước mẫu còn giới hạn, nghiên cứu ở quy mô lớn hơn sẽ cần thiết để xác nhận tính ổn định này một cách toàn diện hơn. Sự phân bố kiểu gen *PAI-1* cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa nhóm phụ nữ có tiền sử sảy thai, thai chết lưu liên tiếp và nhóm chứng ($p = 0,029$). Cụ thể, tỷ lệ kiểu gen 4G/4G ở nhóm bệnh cao hơn đáng kể so với nhóm chứng (10% so với 3%), trong khi kiểu gen 5G/5G phổ biến hơn rõ rệt ở nhóm chứng (73% so với 55%). Đáng chú ý, tỷ lệ kiểu gen 4G/5G ở nhóm bệnh cũng cao hơn nhóm chứng (35% so với 24%). Kết quả này cho thấy, sự hiện diện của alen 4G (ở cả trạng thái dị hợp và đồng hợp) có thể liên quan đến nguy cơ bệnh lý đang nghiên cứu. So sánh với nghiên cứu của F. Shakarami và cs (2015) [9] tại Iran, tỷ lệ kiểu gen 4G/4G trong nghiên cứu này cao hơn (17% so với 10%), tỷ lệ 5G/5G thấp hơn (33% so với 55%), sự khác biệt có thể do yếu tố chủng tộc hoặc đặc điểm dân số. Kết quả của chúng tôi góp phần bổ sung bằng chứng cho mối liên quan giữa đa hình 4G/5G của gen *PAI-1* và nguy cơ sảy thai, thai chết lưu liên tiếp. Phân tích bảng 4 ghi nhận phụ nữ mang alen 4G (4G/4G hoặc 4G/5G) có nguy cơ sảy thai hoặc thai chết lưu liên tiếp cao hơn 2,28 lần

so với người mang kiểu gen 5G/5G (OR=2,28; CI 95%: 1,15-4,52; p=0,017). Điều này chỉ ra mối liên hệ có ý nghĩa thống kê và khẳng định alen 4G là yếu tố di truyền góp phần tăng nguy cơ huyết khối nhau thai và rối loạn duy trì thai kỳ. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đó quy mô lớn trên thế giới. Điển hình là phân tích tổng hợp của M. Maghsudlu và cs (2024) [10] với 23 nghiên cứu (4.284 ca bệnh, 3.549 ca chứng), khi phân tích theo mô hình di truyền trội (kết hợp cả 4G/4G và 4G/5G so với 5G/5G), nguy cơ sảy thai liên tiếp tăng 2,31 lần (OR: 2,31; KTC 95%: 1,81-2,93).

Từ bảng 5, chúng tôi ghi nhận tần suất alen 4G cao hơn rõ rệt ở nhóm bệnh (28%) so với nhóm chứng (15%), với mức nguy cơ tăng 2,263 lần (CI 95%: 1,272-4,025; p=0,005). Phân tích theo tần suất alen mang lại góc nhìn bổ sung, góp phần khẳng định rằng không chỉ kiểu gen, mà bản thân alen 4G cũng có giá trị tiên lượng nguy cơ. Bên cạnh đó, kết quả này cũng có xu hướng nhất quán với các nghiên cứu hiện tại, như của M. Maghsudlu và cs (2024) [10] trong đó alen 4G liên quan đến nguy cơ sảy thai và thai chết lưu tăng hơn 1,55 lần so với người không mang alen này, với ý nghĩa thống kê cao (p<0,001).

Mặc dù tuổi mẹ là một yếu tố nguy cơ đã được ghi nhận rõ đối với mất thai, kết quả nghiên cứu đưa ra không có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê giữa hai nhóm về độ tuổi trung bình (p=0,287). Điều này giúp kết luận về mối liên quan giữa đa hình 4G/5G và sảy thai và thai chết lưu liên tiếp không bị ảnh hưởng bởi sự chênh lệch tuổi - một yếu tố có thể gây nhiễu tiềm ẩn. Hơn nữa, khoảng dao động độ tuổi rộng trong nhóm bệnh phản ánh tính đa dạng của quần thể chịu ảnh hưởng, củng cố giả thuyết rằng yếu tố di truyền như alen 4G có thể đóng vai trò nguy cơ độc lập.

Nghiên cứu của chúng tôi có một số điểm mạnh đáng ghi nhận. Trước hết, thiết kế nghiên cứu cắt ngang có đối chứng được lựa chọn phù hợp với mục tiêu so sánh nguy cơ giữa nhóm bệnh và nhóm chứng, giúp làm rõ mối liên quan giữa đa hình 4G/5G gen *PAI-1* và nguy cơ sảy thai, thai chết lưu liên tiếp. Tiêu chuẩn lựa chọn và loại trừ được xây dựng chặt chẽ, góp phần hạn chế các yếu tố gây nhiễu như bất thường giải phẫu, nội tiết, miễn dịch hay bệnh lý di truyền. Nghiên cứu cũng tiến hành phân tích toàn diện dựa trên cả kiểu gen và tần suất alen, cho phép đánh giá mối liên quan di truyền một cách toàn diện. Tuy nhiên, nghiên cứu vẫn có một số hạn chế, đáng chú ý là cỡ mẫu còn nhỏ và chỉ tập trung vào một gen đơn lẻ mà chưa xem xét sự tương tác với những gen mã hóa các yếu tố liên quan đến quá trình đông máu khác như *F2*, *F5*, *FGB* hay *ITGB3*.

Tóm lại, nghiên cứu cung cấp thêm bằng chứng khẳng định alen 4G và các kiểu gen chứa alen 4G của *PAI-1* là yếu tố nguy cơ di truyền đối với sảy thai, thai chết lưu liên tiếp. Dù còn một số giới hạn, nhưng kết quả này là cơ sở quan trọng để tiếp tục nghiên cứu sâu hơn trong tương lai.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã xác định được mối liên quan có ý nghĩa thống kê giữa alen 4G và các kiểu gen mang alen này của gen *PAI-1* với nguy cơ sảy thai và thai chết lưu liên tiếp ở phụ nữ Việt Nam. Mặc dù các nghiên cứu trên thế giới đã nêu ra mối liên hệ này, những phát hiện của chúng tôi cung cấp bằng chứng cụ thể và củng cố vai trò của đa hình 4G/5G như một yếu tố nguy cơ di truyền trong quần thể Việt Nam, nơi dữ liệu còn hạn chế. Kết quả này có ý nghĩa lâm sàng tiềm năng trong việc hỗ trợ đánh giá nguy cơ và tư vấn cho các trường hợp mất thai tái diễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Youssef, L. Lashley, S. Dieben, et al. (2020), "Defining recurrent pregnancy loss: Associated factors and prognosis in couples with two versus three or more pregnancy losses", *Reprod. Biomed. Online*, **41**(4), pp.679-685, DOI: 10.1016/j.rbmo.2020.05.016.
- [2] S. Quenby, I.D. Gallos, R.K. Dhillon-Smith, et al. (2021), "Miscarriage matters: The epidemiological, physical, psychological, and economic costs of early pregnancy loss", *The Lancet*, **397**(10285), pp.1658-1667, DOI: 10.1016/S0140-6736(21)00682-6.
- [3] H.B. Ford, D.J. Schust (2009), "Recurrent pregnancy loss: Etiology, diagnosis, and therapy", *Rev. Obstet. Gynecol.*, **2**(2), pp.76-83.
- [4] Z. Tavoli, M. Mohammadi, A. Tavoli, et al. (2018), "Quality of life and psychological distress in women with recurrent miscarriage: A comparative study", *Health Qual. Life Outcomes*, **16**, DOI: 10.1186/s12955-018-0982-z.
- [5] Q. Zhang, Y. Jin, X. Li, et al. (2020), "Plasminogen activator inhibitor-1 (PAI-1) 4G/5G promoter polymorphisms and risk of venous thromboembolism - a meta-analysis and systematic review", *Vasa - European Journal of Vascular Medicine*, **49**(2), pp.141-146, DOI: 10.1024/0301-1526/a000839.
- [6] X. Li, Y. Liu, R. Zhang, et al. (2015), "Meta-analysis of the association between plasminogen activator inhibitor-1 4G/5G polymorphism and recurrent pregnancy loss", *Med. Sci. Monit.*, **21**, pp.1051-1056, DOI: 10.12659/msm.892898.
- [7] E. Kuhlmann, P. Scharli, M. Schick, et al. (2023), "The posttraumatic impact of recurrent pregnancy loss in both women and men", *Geburtshilfe und Frauenheilkunde*, **83**(1), pp.88-96, DOI: 10.1055/a-1916-9180.
- [8] N. Yu, J. Kwak-Kim, S. Bao (2023), "Unexplained recurrent pregnancy loss: Novel causes and advanced treatment", *J. Reprod. Immunol.*, **155**, DOI: 10.1016/j.jri.2022.103785.
- [9] F. Shakarami, M.T. Akbari, S.K. Zare (2015), "Association of plasminogen activator inhibitor-1 and angiotensin converting enzyme polymorphisms with recurrent pregnancy loss in Iranian women", *Iran J. Reprod. Med.*, **13**(10), pp.627-632.
- [10] M. Maghsudlu, Z. Noroozi, E. Zokaei, et al. (2024), "Systematic review and meta-analysis of association between plasminogen activator inhibitor-1 4G/5G polymorphism and recurrent pregnancy loss: An update", *Thrombosis Journal*, **22**, DOI: 10.1186/s12959-024-00612-9.

Nghiên cứu điều chế nguyên liệu cho phân bón lá silica từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu

Đoàn Thị Thu Hiền^{1*}, Nguyễn Nho Lan¹, Hoàng Văn Đức¹, Trần Xuân Vinh¹,
Vũ Thị Phước¹, Nguyễn Thị Mến¹, Nguyễn Thị Kim Dung²

¹Viện Công nghệ Xa hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 48 Láng Hạ, phường Láng, Hà Nội, Việt Nam

²Trung tâm Đào tạo Hạt nhân, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, 140 Nguyễn Tuân, phường Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 21/11/2023; ngày chuyển phản biện 23/11/2023; ngày nhận phản biện 25/12/2023; ngày chấp nhận đăng 28/12/2023

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nguyên liệu cho phân bón lá silica dạng keo được điều chế từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu. Các yếu tố ảnh hưởng đến độ ổn định của sản phẩm keo silica gồm: độ pH, tốc độ dòng của dung dịch thủy tinh qua cột trao đổi ion và nhiệt độ già hóa đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, dải pH phù hợp để thu được dung dịch keo silica ổn định là 9-10. Nhiệt độ già hóa để sản phẩm đạt sự ổn định là từ 70 đến 90°C. Điều kiện tối ưu để điều chế sản phẩm được xác định là tại pH 9, tốc độ chảy trung bình 100 ml/phút và nhiệt độ già hóa 70°C. Sau 6 tháng lưu trữ ở điều kiện thường, dung dịch keo silica vẫn trong suốt, kích thước hạt lớn hơn ban đầu nhưng vẫn dưới 10 nm. Kích thước và kết cấu hạt keo như vậy giúp cây trồng dễ dàng hấp thụ để phát triển.

Từ khóa: keo silica, nano silica, nhiệt độ già hóa, pH, trao đổi cation, tro trấu.

Chỉ số phân loại: 4.1, 4.6

Preparation of raw material for silica foliar fertiliser from sodium metasilicate pentahydrate and rice husk ash

Thi Thu Hien Doan^{1*}, Nho Lan Nguyen¹, Van Duc Hoang¹, Xuan Vinh Tran¹,
Thi Phuoc Vu¹, Thi Men Nguyen¹, Thi Kim Dung Nguyen²

¹Institute for Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute, 48 Lang Ha Street, Lang Ward, Hanoi, Vietnam

²Nuclear Training Center, Vietnam Atomic Energy Institute, 140 Nguyen Tuan Street, Thanh Xuan Ward, Hanoi, Vietnam

Received 21 November 2023; revised 25 December 2023; accepted 28 December 2023

Abstract:

In this study, the raw material for colloidal silica foliar fertiliser was prepared from sodium metasilicate pentahydrate and rice husk ash. The factors affecting the stability of colloidal silica products, including pH, flow rate of the aqueous glass solution through the ion exchange column and aging temperature, were investigated. The results showed that a pH of 9-10 was suitable to obtain the stable colloidal solution. The aging temperature to achieve the stability of the product ranged from 70 to 90°C. The optimal experimental conditions for preparing the colloidal silica product were determined at pH 9, the average flow rate of the solution through the ion exchange column was 100 ml/min, and the aging temperature was 70°C. After 6 months of storage under normal conditions, the colloidal silica product was still transparent, the particle size was larger than the original but still below 10 nm. The colloidal silica product has such a colloidal particle size and colloidal structure, making it easy for plants to absorb for growth.

Keywords: aging temperature, cation exchange, colloidal silica, nano silica, pH, rice husk ash.

Classification numbers: 4.1, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: doanthuhien82@gmail.com

1. Đặt vấn đề

Công nghệ nano đã được phát triển nhanh trong thời gian gần đây và ứng dụng của nó trong nông nghiệp đang thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học và quản lý nhằm giảm thiểu sử dụng hóa chất nông nghiệp và ô nhiễm môi trường [1]. Phân bón lá nano silica đang được kỳ vọng như một trong những giải pháp hữu ích cho sự phát triển nông nghiệp xanh và bền vững [2]. Trong thực tiễn canh tác, cho đến gần đây silica còn chưa được coi là chất dinh dưỡng cần bổ sung cho cây trồng [3]. Tuy vậy, silic lại là nguyên tố cần thiết đối với sự phát triển khỏe mạnh của nhiều loại thực vật, đặc biệt là đối với các loại cây thân thảo có hàm lượng silic cao như: lúa, ngô và mía. Thiếu silic ảnh hưởng đến khả năng sinh trưởng, phát triển của cây trồng, thậm chí làm cho cây bị yếu, dễ bị ảnh hưởng bởi các tác nhân gây bệnh [4]. Sự tích lũy silic trong lớp tế bào biểu bì, giúp cây chống chịu tốt hơn với nấm bệnh [5]. Kết quả nghiên cứu trên nhiều loại cây trồng chứng tỏ hàm lượng silic cao trong cây có ảnh hưởng tích cực đến khả năng kháng sâu bệnh [6, 7]. Silic cũng ảnh hưởng đến việc tổng hợp lignin của cây. Chẳng hạn, trường hợp vách tế bào của rễ cây lúa mì không có silic, hàm lượng lignin bị sụt giảm và tỷ lệ các phenolic gia tăng [8]. Đặc biệt đối với cây lúa và ngũ cốc, silic giúp lá mọc thẳng đứng hơn, giảm đổ ngã do mưa gió, tăng cường quang hợp, tăng hiệu lực và hiệu quả của phân bón hóa học cũng như phân bón hữu cơ [9, 10].

Silic rất phổ biến trong tự nhiên và tồn tại ở nhiều dạng, chủ yếu ở dạng dioxit silic, hay silica (SiO_2). Phân tử SiO_2 không tồn tại đơn lẻ mà liên kết lại với nhau thành phân tử rất lớn. Silica có hai dạng cấu trúc là dạng tinh thể và vô định hình [11]. Trong tự nhiên, silica tồn tại chủ yếu ở dạng tinh thể hoặc vi tinh thể (thạch anh, canxedon, đá mã não...), nhưng đa số silica tổng hợp nhân tạo đều được tạo ra ở dạng bột hoặc dạng keo (colloidal silica) và có cấu trúc vô định hình [12]. Tuy nhiên, không phải dạng silic nào cây cũng có thể hấp thụ được. Các nghiên cứu gần đây cho thấy rằng, việc hấp thụ silic qua lá hiệu quả hơn qua rễ và silic ở dạng axit silicic (H_4SiO_4) dễ được cây trồng hấp thụ nhất, nên thường được đưa vào phân bón lá dưới dạng keo nano silica cho những cây thân thảo như lúa mì, lúa gạo, khoai tây, ngô và một số loại cây ăn quả như chanh leo và các loại dưa... [4, 13]. Khả năng hấp thụ silic của cây trồng cũng khác nhau, phụ thuộc vào giống cây và nồng độ của axit silicic hòa tan trong đất canh tác [14]. Trong cùng tỷ lệ của axit silicic hòa tan, lúa hấp thụ cao hơn đậu 10-20 lần. Những cây trong cùng họ thì sự hấp thụ silic tỷ lệ thuận với hàm lượng axit silicic hòa tan trong đất [4].

Cho đến nay, dung dịch keo silica được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau như vi nhũ tương đảo ngược, đốt cháy bằng ngọn lửa nhiệt độ cao, phương pháp sol-gel [15]... Phương pháp vi nhũ tương đảo ngược ứng dụng để tạo ra các lớp phủ lên các hạt nano để gắn các nhóm chức năng khác nhau, nhưng có nhược điểm là chi phí cao và khó loại bỏ các chất hoạt động bề mặt trong sản phẩm cuối cùng. Phương pháp sol-gel đã được sử dụng rộng rãi trong việc điều chế keo silica từ dung dịch thủy tinh để sản xuất vật liệu silica do có khả năng tạo ra các sản phẩm tinh khiết và đồng nhất [15]. Một số phương pháp hóa học khác đã được

phát triển để điều chế keo silica, được ứng dụng rộng rãi vì dễ theo dõi và kiểm soát các thông số quy trình, cũng như chất lượng sản phẩm. Trong đó, phương pháp Stöber cải tiến của Werner Stöber đã tổng hợp các hạt silica hình cầu và đơn phân tán với kích thước mao quản từ 5 đến 2.000 nm từ dung dịch cồn silica alkoxides có mặt chất xúc tác amoniac [16], được chứng minh là ưu việt hơn so với các hệ thống xúc tác axit thường tạo ra cấu trúc gel.

Trong nghiên cứu gần đây của Viện Nghiên cứu Khoa học miền Trung phối hợp với Viện Công nghệ Xạ hiếm, vật liệu nano silic (Nano orthosilicic acid) đã được tổng hợp và tích hợp vào phân bón hữu cơ vi sinh đa chức năng từ phụ phẩm chế biến sản phẩm phục vụ canh tác sản bền vững tại Việt Nam. Kết quả cho thấy, dung dịch thủy tinh từ tro trấu với hiệu suất hòa tách 55% và sản phẩm nano silica thu được bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao có thể ứng dụng làm phân bón silic cho cây trồng [17]. Kết quả cũng cho thấy, độ ổn định của dung dịch keo silica phụ thuộc vào kích thước các hạt SiO_2 , do đó, việc nghiên cứu đưa ra các giải pháp tăng tính ổn định của dung dịch keo silica rất được quan tâm, để có thể áp dụng sản phẩm vào thực tiễn.

Trong nghiên cứu này, phương pháp trao đổi cation dùng nhựa cationit axit mạnh (H^+) đã được áp dụng để điều chế keo silica từ dung dịch thủy tinh thu được từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu làm nguyên liệu cho phân bón lá ở quy mô phòng thí nghiệm. Các điều kiện tối ưu để điều chế keo silica đã được khảo sát.

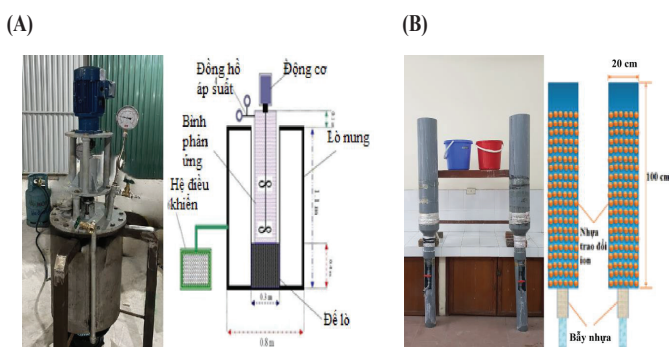
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Thiết bị: Hệ thiết bị phản ứng điều chế dung dịch thủy tinh từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu áp suất cao, có dung tích làm việc 20 lít gia nhiệt ngoài (dùng gas), hệ thống khuấy 2 tầng, hệ thống điều khiển nhiệt độ (hình 1A); 2 cột trao đổi ion (hình 1B) bao gồm ống nhựa $\Phi 22 \times 100$ cm với dung tích nhựa khô tối đa 25 lít/cột, hệ thống van, ống dẫn, lưới bẫy hạt nhựa, nhựa trao đổi cation Amberlite IR120H với dung lượng trao đổi 1,95 eq/l. Các thiết bị được sử dụng tại Viện Công nghệ Xạ hiếm: tủ sấy Binder ED115 (CHLB Đức); thiết bị đo pH Laqua-PH1100 Horiba Scientific (Nhật Bản); thiết bị đo pH cầm tay Hanna (Romania); thiết bị phân tích quang phổ phát xạ nguyên tử plasma (ICP-OES) Horiba Scientific (Nhật Bản).

Một số thiết bị phân tích chuyên dụng khác: Thiết bị phân tích hạt LitesizerTM 500 ANTON PAAR tại Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) Affinity - 1S Shimadzu (Nhật Bản) tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

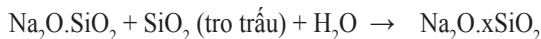
Hóa chất, vật liệu: Natri metasilicat pentahydrat: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ có 22% SiO_2 và 26% Na_2O (VREC, Việt Nam); tro trấu chứa 80-90% SiO_2 (VNCOMEX, Việt Nam); nhựa cationit Amberlite IR120H (Dupont Dow, được phân phối tại Trung Quốc); H_2SO_4 95-98% (Xilong Scientific, Trung Quốc); dung dịch amoniac 28% (GHTECH, Trung Quốc).



Hình 1. Hệ thiết bị điều chế dung dịch thủy tinh áp suất cao và hệ cột trao đổi ion. (A) Hệ thiết bị điều chế dung dịch thủy tinh áp suất cao; (B) Hệ cột trao đổi ion.

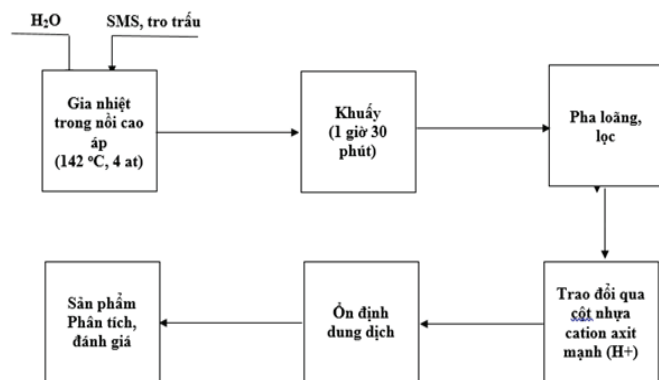
2.2. Thực nghiệm

Dung dịch thủy tinh từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu có tỷ số mol (molar) ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, x) bằng phương pháp phản ứng áp suất [17] theo phương trình sau:



trong đó: giá trị x nằm trong khoảng 3 đến 3,8 tùy thuộc vào áp suất dư (2÷4 at) và nhiệt độ (122÷143°C).

Dung dịch thủy tinh này được dội qua cột trao đổi cation Amberlite IR120H để điều chế dung dịch keo silica theo phương pháp trao đổi ion. Tại đây, ion Na^+ có trong dung dịch nước thủy tinh được thay thế bởi ion H^+ . Nhựa sau đó được tái sinh bằng dung dịch axit sulfuric [18]. Quy trình thực nghiệm gồm 4 bước như mô tả theo sơ đồ hình 2.



Hình 2. Sơ đồ điều chế keo silica.

Chi tiết các bước thực hiện như sau:

Bước 1: Cho lần lượt 17 lít nước, 6.360 g natri metasilicat pentahydrat và 6.000 g tro trấu đã được sấy khô vào thiết bị phản ứng chịu áp. Gia nhiệt để áp suất tăng lên đến khi đạt 4 at (tương đương 142°C) thì ngừng. Lúc này áp suất vẫn tiếp tục tăng đến gần 6 at. Để hệ thiết bị tiếp tục khuấy trong 1 giờ 30 phút, sau đó giảm áp xuống dưới 1 at bằng cách xả van hạ áp. Sản phẩm dung dịch thủy tinh thu được, được để lắng vài ngày, tách gạn lấy phần dịch phía trên, thu được khoảng 20 lít sản phẩm dung dịch thủy tinh trong suốt.

Bước 2: Pha loãng dung dịch thủy tinh với nước theo tỷ lệ 1:6, lọc qua giấy lọc, rồi dẫn dung dịch này chảy qua cột chứa nhựa trao đổi cation axit mạnh (H^+) với tốc độ 100-150 ml/phút để tạo ra dung dịch axit silicic ở dạng dung dịch keo. 2 cột trao đổi ion được bố trí làm việc luân phiên. Một cột thực hiện trao đổi ion, cột còn lại sẽ tái sinh nhựa trao đổi bằng dung dịch H_2SO_4 5%. Dung dịch axit silicic sau khi qua cột trao đổi cation có pH~6 [19] để tạo gel, do đó, ngay sau khi điều chế phải được ổn định bằng cách đưa về môi trường kiềm và già hóa bằng nhiệt.

Bước 3: Ổn định sản phẩm: dung dịch sản phẩm ngay sau khi điều chế được điều chỉnh pH ở các giá trị khảo sát: 7,5; 8,5; 9; 9,5; 10 và cố định gia nhiệt ở 70°C. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa được thực hiện ở pH 9, nhiệt độ 50, 60, 70, 80 và 90°C; thời gian già hóa từ 2 giờ đến 3 giờ. 10 mẫu sản phẩm (bảng 1) tương ứng với các điều kiện chế hóa khác nhau được phân tích và đánh giá.

Bảng 1. Danh sách các mẫu.

Tên mẫu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
pH	7,5	8,5	9	9,5	10	9	9	9	9	9
Nhiệt độ già hóa (°C)	70	70	70	70	70	50	60	70	80	90

Bước 4: Phân tích và đánh giá sản phẩm: Hàm lượng SiO_2 trong sản phẩm được xác định bằng phương pháp ICP-OES. Kích thước hạt nano silica trong dung dịch keo được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng trên thiết bị phân tích hạt LitesizerTM 500 ANTON PAAR. Cấu trúc sản phẩm được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

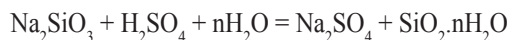
Tất cả các mẫu được lưu trữ tại phòng thí nghiệm ở điều kiện thường trong vòng 6 tháng. Sau 6 tháng, các mẫu được kiểm tra bằng trực quan để so sánh với mẫu ban đầu. Các mẫu sau khi lưu được xem là ổn định nếu vẫn giữ được trạng thái lỏng và không thay đổi nhiều về màu sắc. Các sản phẩm bị đóng rắn và có màu trắng đục là không ổn định. Trừ các mẫu đã bị đổi màu và đóng rắn, các mẫu còn lại được đưa đi phân tích kích thước hạt và hàm lượng SiO_2 .

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Xác định nồng độ SiO_2 trong dung dịch sản phẩm keo silica

Dung dịch thủy tinh điều chế từ natri metasilicat pentahydrat (sản phẩm phụ của Công ty Cổ phần hóa chất hiếm Việt Nam (VREC)) và tro trấu sau khi qua lọc có màu trong suốt. Kết quả phân tích thành phần SiO_2 và Na_2O trong sản phẩm dung dịch thủy tinh thu được là: 26,98% SiO_2 , 8,70% Na_2O . Trong khi đó, mẫu dung dịch thủy tinh công nghiệp trên thị trường Việt Nam có hàm lượng SiO_2 36,32% và 13,7% Na_2O . Như vậy, dung dịch thủy tinh điều chế từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu trong nghiên cứu này có thể được viết như sau: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dung dịch thủy tinh này có tỷ số mol, x=3,2, cao hơn so với sản phẩm công nghiệp có tỷ số mol, x=2,7.

Dung dịch thủy tinh đã được pha loãng (với nước) theo tỷ lệ 1:6 rồi qua cột cationit dạng axit mạnh (H^+) tạo ra dung dịch axit silicic (pH 6-7) theo phương trình phản ứng:



Quá trình này xảy ra trong cột trao đổi ion giữa dung dịch nước thủy tinh đã được pha loãng với nhựa trao đổi cation dạng axit mạnh (H^+). Khi phản ứng hóa học diễn ra cũng chính là tạo ra mầm kết tinh (SiO_2). Kết quả của thực nghiệm là giảm thiểu nồng độ Na và tạo ra sản phẩm keo silica. Dung dịch keo silica sau khi điều chế trong suốt, có nồng độ SiO_2 đạt 3,8%.

Phương pháp trao đổi ion có độ chọn lọc cao, do vậy, độ sạch của dung dịch sản phẩm sẽ được đảm bảo. Ngoài ra, với lớp nhựa trao đổi dày (gần 100 cm), các kết tủa nếu có sẽ được giữ lại trong lớp hạt nhựa này và được rửa trôi trong quá trình tái sinh nhựa. Do vậy, sản phẩm thu được không màu, trong suốt đúng với bản chất keo nano silica có kích thước hạt nhỏ (<10 nm). Tuy nhiên, với dung dịch có độ bám dính cao như dung dịch thủy tinh thì các hạt nhựa trao đổi có thể bị giảm khả năng trao đổi. Vì vậy, dung dịch thủy tinh phải được pha loãng và hạt nhựa cation axit mạnh (H^+) để tăng hiệu quả trao đổi.

3.2. Xác định cấu trúc của dung dịch keo silica

Để xác định cấu trúc của sản phẩm, mẫu dung dịch keo silica được phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) (hình 3). Dải phổ được quét ở chế độ hấp thụ trong phạm vi 4.000 đến 400 cm^{-1} .

Kết quả FTIR trong hình 3A và 3B cho thấy, phổ hấp thụ rộng và mạnh quan sát được ở 3.298 và 3.311 cm^{-1} là do dao động hóa trị của các phân tử OH^- nước và $Si-OH$. Các pic quan sát được ở 1.638 và 1.639 cm^{-1} là do dao động của phân tử nước và silanol OH . Đỉnh rộng 1058 cm^{-1} cho thấy dao động biến dạng của liên kết

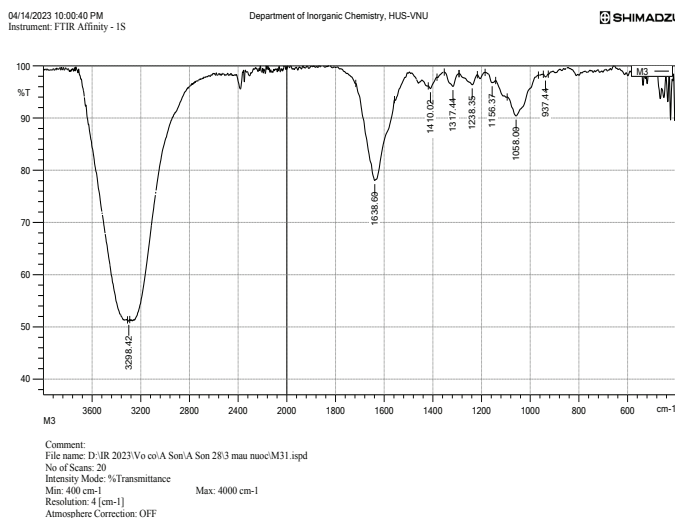
$Si-O-Si$. Đỉnh nhỏ quan sát được ở 937 cm^{-1} là liên kết $Si-O-Si$ đặc trưng trong mạng $Si-O_4$. Dải xuất hiện ở khoảng 456 cm^{-1} , cũng cho thấy các dao động đặc trưng của liên kết $Si-O-Si$. Với các kết quả phân tích phổ FTIR như trên, có thể khẳng định trong dung dịch sản phẩm có tồn tại axit silicic. Trên bề mặt sản phẩm keo silica có nhiều nhóm chức chứa nước. Điều này sẽ làm tăng khả năng tan của keo silica và tăng hàm lượng axit silicic trong dung dịch, thuận lợi cho việc sử dụng làm phân bón lá.

3.3. Ảnh hưởng của pH, tốc độ chảy của dung dịch thủy tinh qua cột trao đổi ion và nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt keo và sự ổn định của keo silica

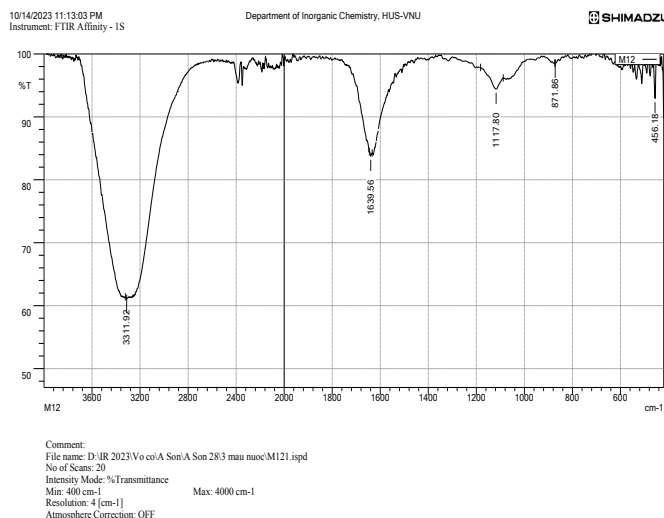
Dung dịch axit silicic sau khi qua cột trao đổi ion là một dung dịch keo có pH khoảng 6-7, chứa 3,8% SiO_2 bao gồm các hạt có đường kính nhỏ hơn hoặc bằng 3-5 nm. Dung dịch keo ở trạng thái không ổn định và dễ tạo gel sau một khoảng thời gian ngắn dưới 6 giờ [20]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, độ pH là yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến độ ổn định của dung dịch keo silica. Các hạt nano silica dạng keo hình thành khi các phân tử H_4SiO_4 tương tác tạo thành liên kết siloxane $Si-O-Si$ với các phân tử khác. Bề mặt của các hạt chứa các nhóm silanol $Si-OH$ không liên kết. Khi pH ≤ 8 , O^- trên bề mặt hạt này hình thành liên kết với H^+ trên hạt kia, liên kết $Si-O-Si$ hình thành giữa các phân tử, từ đó làm tăng kích thước của hạt. Khi các hạt phát triển đến kích thước mong muốn, dung dịch có thể được ổn định bằng cách tăng độ pH để ngăn chặn sự phát triển thêm của hạt. Khi pH tăng (pH ≥ 8), các hạt nano bị ion hóa và đẩy nhau, ngăn chặn việc các hạt liên kết với nhau tạo thành hạt lớn hơn. Kết quả là các hạt có độ ổn định về kích thước. Khoảng pH để dung dịch keo silica đạt được độ ổn định tốt là 8,0-10,5 [20]. Để đạt được độ pH này cần bổ sung của dung dịch kiềm (thường là natri, kali hoặc liti), hoặc được ổn định bằng amoniac.

Một yếu tố khác cũng tác động đến độ ổn định của dung dịch keo silica là tốc độ dòng chảy qua cột trao đổi cation và nhiệt độ già hóa [21]. Tốc độ dòng chảy của dung dịch thủy tinh pha loãng

(A)



(B)



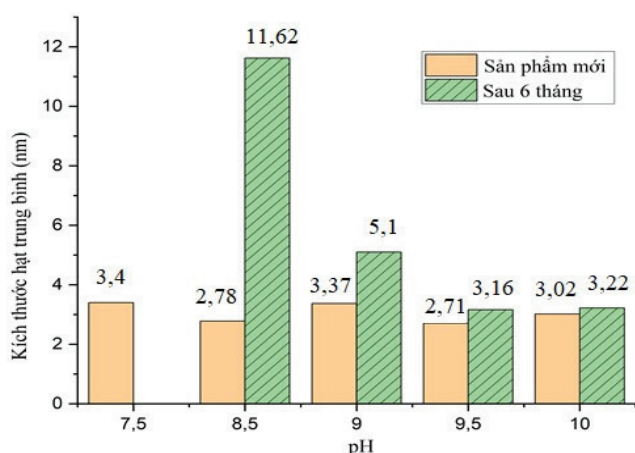
Hình 3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của mẫu sản phẩm keo silica: (A) khi mới điều chế và (B) sau 6 tháng.

qua cột cationit được khảo sát tại 100 và 150 ml/phút, sau đó điều chỉnh pH từ 8 đến 10, và gia nhiệt già hóa từ 50 đến 90°C. Kết quả các nghiên cứu này được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng trao đổi cation và nhiệt độ già hóa.

Nồng độ kiềm (%)	Độ pH keo silica	Trạng thái	Tốc độ dòng chảy (100 ml/phút)					Tốc độ dòng chảy (150 ml/phút)				
			50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
0,02	8	dung dịch keo silica	Bị gel sau 3-4 giờ					Bị gel sau 3-4 giờ				
0,03	9		Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng					Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng				
0,04	10		Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng					Dung dịch lỏng ổn định sau 6 tháng				

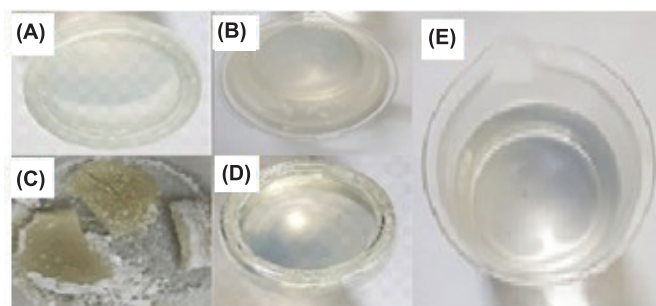
Kết quả đo kích thước hạt ở các mẫu được điều chỉnh pH ở 7,5; 8,5; 9; 9,5; 10, tương ứng với các mẫu từ M1 đến M5, được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt và sự ổn định của keo silica.

Hình 4 cho thấy kích thước hạt trung bình của tất cả các mẫu từ M1 đến M5 đều nằm trong khoảng từ 2 đến 10 nm. Điều này giải thích tại sao dung dịch keo silica thu được lại trong suốt. Dung dịch phân tán hạt nano silica có kích thước hạt nhỏ (<10 nm) thì không màu, với kích thước hạt trung bình (10-20 nm) thì bắt đầu có màu trắng do ánh sáng bị tán xạ nhiều hơn, còn khi kích thước hạt lớn (>20 nm) thì dung dịch sẽ có màu trắng đục [22].

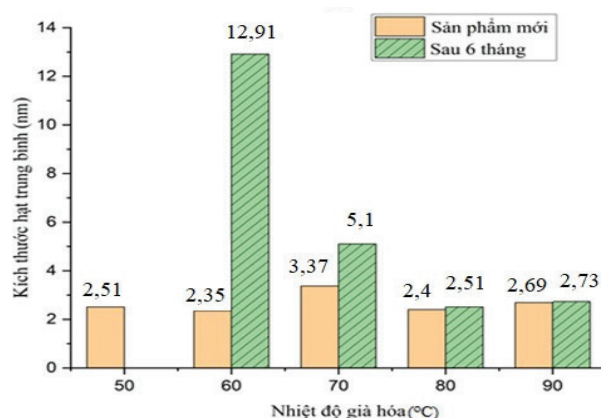
Ngay sau khi điều chế, kích thước hạt của tất cả các sản phẩm dung dịch keo silica khá đồng đều và <5 nm (hình 4). Tuy nhiên, theo thời gian ảnh hưởng của pH đến độ ổn định của dung dịch keo trở nên rõ rệt. Ở pH 7,5 mẫu M1 bị biến đổi trạng thái, đóng gel (hình 5A) và hóa rắn sau một thời gian bảo quản (hình 5B). Điều này xảy ra là do ở pH<8, các hạt kết tụ với nhau để tạo thành hạt lớn hơn. Quá trình đó lặp lại cho đến khi dung dịch keo lỏng ban đầu chuyển dần sang dạng rắn. Các mẫu còn lại với pH 8,5-10 cho thấy, có mối tương quan chặt chẽ giữa độ pH và sự thay đổi kích thước hạt sau 6 tháng. Khi pH càng tăng, sự thay đổi kích thước hạt càng giảm. Mẫu M2 với pH 8,5, sau thời gian bảo quản, kích thước hạt đã tăng lên trên 10 nm và dung dịch trở nên đục hơn so với lúc đầu (hình 5C). Các mẫu còn lại đều trong suốt và kích thước hạt vẫn bé hơn 10 nm (hình 5E).



Hình 5. Trạng thái keo silica sau 6 tháng lưu trữ. (A) Gel toàn bộ; (B) Hóa rắn khi tiếp xúc lâu với không khí; (C) Gel một phần; (D) Màu đục hơn; (E) Keo lỏng, trong suốt.

Tốc độ dòng chảy của dung dịch nước thủy tinh qua cột trao đổi theo khảo sát không cho thấy sự ảnh hưởng rõ ràng nào đến sự hình thành và độ ổn định của dung dịch keo silica. Với quy mô phòng thí nghiệm, 5 lít sản phẩm/cho một mẻ sản xuất, tốc độ chảy trung bình được lựa chọn là 100 ml/phút thì cần 50-60 phút/mẻ, phù hợp với điều kiện thực nghiệm.

Việc khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt nano silica của sản phẩm dung dịch keo với các mẫu từ M6 đến M10. Khi đó, các mẫu keo silica đã được điều chỉnh đến pH 9 bằng dung dịch amoniac ngay sau khi điều chế và gia nhiệt ở các mức khác nhau. Dung dịch keo silica mới sản xuất có trạng thái tương đối đồng nhất (không màu, trong suốt), kích thước hạt trung bình như nhau và không bị thay đổi khi thay đổi nhiệt độ già hóa (hình 6).



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ già hóa đến kích thước hạt và sự ổn định của keo silica.

Kết quả hình 6 cho thấy, nhiệt độ già hóa đã ảnh hưởng đến kích thước hạt sau 6 tháng. Khi nhiệt độ già hóa tăng lên, hạt ổn định hơn và kích thước hạt ít thay đổi trong quá trình bảo quản (6 tháng). Quá trình già hóa giúp cải thiện các đặc tính của hạt nano silica như tốc độ co, mật độ và diện tích bề mặt riêng. Ở nhiệt độ già hóa 50°C (mẫu M6), sản phẩm không ổn định và bị gel hóa sau 3-4 ngày lưu trữ. Mẫu M7 cũng chuyển sang đục (hình 5D) với kích thước hạt 12,91 nm sau một thời gian. Các mẫu còn lại có kích thước hạt tăng nhẹ nhưng vẫn nhỏ hơn 10 nm, do vậy, các mẫu này vẫn trong suốt sau 6 tháng lưu trữ.

Các kết quả trên chứng tỏ rằng, sản phẩm keo silica sau khi được điều chỉnh pH về môi trường kiềm trong khoảng 9-10 và già hóa ở nhiệt độ 70-90°C có độ ổn định cao, kích thước hạt nhỏ, dung dịch trong suốt và có thể lưu trữ trong ít nhất 06 tháng. Nghiên cứu điều chế keo silica [22] dùng dung dịch thủy tinh công nghiệp và điều chỉnh pH dung dịch keo bằng KOH đã cho thấy rằng, dung dịch phân tán hạt nano silica đạt trạng thái ổn định với khoảng pH từ 9 đến 12,5 và nhiệt độ già hóa tốt nhất trong khoảng 60-95°C. Như vậy, kết quả điều chế dung dịch keo silica thu được từ nghiên cứu này khá tương đồng với các tác giả trước [23].

Để tiến hành điều chế sản phẩm dung dịch keo silica với quy mô lớn hơn dùng làm nguyên liệu cho phân bón lá thì yếu tố giá thành sản phẩm cũng cần được xem xét với các yếu tố kỹ thuật.

4. Kết luận

Sản phẩm dung dịch keo nano silica điều chế bằng quy trình tại nghiên cứu này có nồng độ SiO_2 3,8%, cấu trúc được xác định ở dạng axit silicic, sau khi điều chỉnh pH ở khoảng 9-10 và già hóa ở 70-90°C cho độ ổn định cao. Sản phẩm dung dịch axit silicic chứa các hạt có kích thước nhỏ (<10 nm). Điều kiện tối ưu để sản xuất dung dịch keo nano silica là tốc độ dòng chảy qua cột cationit 100 ml/phút, điều chỉnh pH của dung dịch đến 9 và già hóa ở nhiệt độ 70°C để đảm bảo tính ổn định.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] N.D. Hang, N.T. Man, N.M. Hiep, et al. (2018), "Application of nanotechnology in agriculture", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **8**, pp.43-45 (in Vietnamese).
- [2] A. Amin, N. Juita, Asnawi (2023), "Application of nano silica fertilizer in agricultural sustainability (a review)", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, **1230**, DOI: 10.1088/1755-1315/1230/1/012063.
- [3] E.A.P. Wibowo, A.W. Arzanto, K.D. Maulana, et al. (2017), "Preparation and characterization of silica nanoparticles from rice straw ash and its application as fertilizer", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **9(10)**, pp.193-199.
- [4] H.M. Laane (2018), "The effects of foliar sprays with different silicon compounds", *Plants*, **7(2)**, DOI: 10.3390/plants7020045.
- [5] A. Liberman, N. Mendez, W.C. Trogler, et al. (2014), "Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine", *Surf. Sci. Rep.*, **69**, pp.132-158, DOI: 10.1016/j.surfrep.2014.07.001.
- [6] N.B. Prakash, H. Nagaraj, N. Vasuki, et al. (2002), *Effect of Recycling of Plant Silicon for Sustainable Rice Farming in South India*, 17th WCSS, 14-21 August 2002, Thailand.

- [7] K.W. Njenga, E. Nyaboga, J.M. Wagacha, et al. (2017), "Silicon induces resistance to bacterial blight by altering the physiology and antioxidant enzyme activities in Cassava", *World Journal of Agricultural Research*, **5(1)**, pp.42-51, DOI: 10.12691/wjar-5-1-6.
- [8] R.K. Iler (1979), *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons: New York, 886pp.
- [9] J.A. Raven (1983), "The transport and function of silicon in plants", *Biological Reviews*, **58(2)**, pp.179-207, DOI: 10.1111/j.1469-185X.1983.tb00385.x.
- [10] V.V. Matichenkov, D.V. Calvert (2002), "Silicon as a beneficial element for sugarcane", *Journal of American Society of Sugarcane Technologists*, **22**, pp.21-29.
- [11] H. Nham (2000), *Inorganic Chemistry*, Vietnam Education Publishing House, 134pp (in Vietnamese).
- [12] R.N. Rothon (2003), *Particulate-Filled Polymer Composites*, Rapra Technology Limited, 572pp.
- [13] S.K. Wason (1987), *Synthetic Silicas*, Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand Reinhold, pp.165-201.
- [14] V. Fernández, T. Sotiropoulos, P.H. Brown (2013), *Foliar Fertilization: Scientific Principles and Field Practices*, International Fertilizer Industry Association, pp.42-70.
- [15] O. Katz, D. Puppe, D. Kaczorek, et al. (2021), "Silicon in the soil-plant continuum: Intricate feedback mechanisms within ecosystems", *Plants*, **10(4)**, DOI: 10.3390/plants10040652.
- [16] F. Fauteux, W.R. Borel, J.G. Menzies, et al. (2005), "Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi", *FEMS Microbiology Letters*, **249(1)**, pp.1-6, DOI: 10.1016/j.femsle.2005.06.034.
- [17] H.V. Duc (2021), *Research on The Preparation of Silica Nanomaterials (Nano Orthosilicic Acid) Suitable for Cassava*, Under the State-Level Project "Research on Technology Integration Technology for Producing Multi-Functional Microbial Organic Fertilizer From Cassava Processing by-Products Combined With Silicon Nanoparticles for Sustainable Cassava Cultivation in Vietnam", ĐTDL.CN-01/19 (in Vietnamese).
- [18] L. Qomariyah, F.N. Sasmita, H.R. Novaldi, et al. (2018), "Preparation of stable colloidal silica with controlled size nano spheres from sodium silicate solution", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **395(1)**, DOI: 10.1088/1757-899X/395/1/012017.
- [19] C.Y. Kim, A.R. Jang, B.I. Kim, et al. (2008), "Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **48**, pp.336-343, DOI: 10.1007/s10971-008-1814-0.
- [20] P.M. Gallagher, A. Pamuk, T. Abdoun (2007), "Stabilization of liquefiable soils using colloidal silica grout", *Journal of Materials in Civil Engineering*, **19(1)**, pp.33-40, DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:1(33).
- [21] A. Karami, G.R. Vahdany, M. Abedi, et al. (2008), "Preparation and characterization of colloidal silica in alkaline and constant range of pH", *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, **27(4)**, DOI: 10.30492/IJCC.2008.6948.
- [22] H.S. Sadegh, A. Rashidi, M. Adinehnia, et al. (2014), "Facile and economic method for preparation of nano-colloidal silica with controlled size and stability", *International Journal of Nano Dimension*, **5(2)**, pp.177-185.
- [23] Y. Zou, T. Yang (2019), "Rice husk, rice husk ash and their applications", *Rice Bran and Rice Bran Oil*, AOCS Press, pp.207-246, DOI: 10.1016/B978-0-12-812828-2.00009-3.

Nghiên cứu tác nhân *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* gây bệnh héo vàng hại cây chuối già tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai (cũ)

Trần Thị Vân^{1,2,3*}, Nguyễn Thị Ngọc An⁴, Văn Thị Thiên Thu⁴, Đinh Quốc Toàn⁴, Phan Thị Phượng Trang^{1,2}, Lê Đình Đơn⁴

¹Trung tâm Khoa học và Công nghệ Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh,

227 Nguyễn Văn Cừ, phường Chợ Quán, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, phường Linh Xuân, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Viện Nghiên cứu Công nghệ Sinh học và Môi trường, Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh, khu phố 33, phường Linh Xuân, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

⁴Khoa Khoa học Sinh học, Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh, khu phố 33, phường Linh Xuân, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 25/4/2024; ngày chuyển phản biện 29/4/2024; ngày nhận phản biện 4/5/2024; ngày chấp nhận đăng 10/5/2024

Tóm tắt:

Chuối già (*Musa* spp.) là cây ăn trái mang lại giá trị kinh tế cao cho người nông dân trồng chuối ở huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai (cũ). Từ 2019 đến nay, diện tích trồng chuối già thâm canh ngày càng mở rộng, tiềm ẩn nguy cơ bùng phát dịch bệnh, làm giảm năng suất. Bệnh héo vàng hại cây chuối già đang được xem là bệnh gây hại nặng nhất. Nghiên cứu này đã thu thập mẫu bệnh, phân lập, xác định các đặc điểm hình thái, định danh phân tử vùng ITS và kết luận được tác nhân gây bệnh là *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* (*Foc*). Khảo sát các đặc tính sinh học của *Foc* cho thấy, nấm phát triển tốt nhất trên môi trường PDA, ở nhiệt độ 25-30°C, pH 6-7, cho lượng bào tử (bào tử lớn và bào tử nhỏ) nhiều nhất ($2,0 \times 10^8$ bào tử/ml). Kết quả lây nhiễm bệnh trên cây chuối già trồng từ cây nuôi cấy mô cho thấy, phương pháp tưới tràn dịch bào tử (mật số bào tử 10^8 bào tử/ml) với liều lượng 15 ml/1 kg giá thể trồng cho kết quả lây nhiễm bệnh nhanh với các triệu chứng bệnh đặc trưng nhất. Lá bị héo vàng đạt điểm từ 1 đến 3 với tỷ lệ 50-75% và sự đổi màu bên trong thân củ đạt điểm 4-5 với tỷ lệ 50-90% (sau 20-30 ngày chủng) thể hiện rõ ở cả bên ngoài cây và bên trong thân củ, rễ chuối.

Từ khóa: chuối già “Cavendish”, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, héo vàng, Trảng Bom - Đồng Nai.

Chỉ số phân loại: 4.1, 4.6

Studying *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* wilt disease on Cavendish banana in Trang Bom district, Dong Nai province

Thi Van Tran^{1,2,3*}, Thi Ngoc An Nguyen⁴, Thi Thien Thu Van⁴, Quoc Toan Dinh⁴, Thi Phuong Trang Phan^{1,2}, Dinh Don Le⁴

¹Center for Bioscience and Biotechnology, University of Science, Vietnam National University - Ho Chi Minh City,

227 Nguyen Van Cu Street, Cho Quan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University - Ho Chi Minh City, Linh Xuan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

³Research Institute for Biotechnology and Environment, Nong Lam University Ho Chi Minh City, Quarter 33, Linh Xuan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

⁴Faculty of Biological Sciences, Nong Lam University, Ho Chi Minh City, Quarter 33, Linh Xuan Ward, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 25 April 2024; revised 4 May 2024; accepted 10 May 2024

Abstract:

Cavendish bananas (*Musa* spp.) are a high-value agricultural crop for people in the Trang Bom district of Dong Nai province (before). From 2019 to the present, the area of intensive banana cultivation has expanded, posing a potential risk of spreading the *Fusarium* wilt disease, decreasing productivity. Cavendish *Fusarium* wilt (yellow) was considered one of the most destructive diseases of bananas. By morphological and biological description combined with sequencing of the ITS gene region, the causative agent of Cavendish banana *Fusarium* wilt disease was identified as *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* (*Foc*). A survey of the biological characteristics of *Foc* shows that the mushroom was grown optimally on a PDA medium at temperatures ranging from 25 to 30°C, pH 6 to 7, producing the highest spores (microspores and macrospores) with 2.0×10^8 spores/ml. Disease infection on tissue-cultured Cavendish banana plants results show that inoculating spore suspension with 10^8 spores/ml into tissue-cultured bananas at a dose of 15 ml/1 kg of substrate is the method of infection that produces a fast infection with recognisable symptoms. The yellow wilted leaves scored 1-3 with a rate of 50-75%, and discolouration inside the tuber scored 4-5 with a rate of 50-90% (after 20-30 days of inoculation) was shown on both the outside of the plant and inside the tuber and banana roots.

Keywords: Cavendish, *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*, *Fusarium* wilt, Trang Bom - Dong Nai.

Classification numbers: 4.1, 4.6

*Tác giả liên hệ: Email: van.tran@hcmuaf.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Đồng Nai là địa phương đứng đầu cả nước về diện tích trồng chuối với 13.149 ha, chiếm 8,53% diện tích toàn quốc và 70% vùng Đông Nam Bộ. Cây chuối ở Đồng Nai được thu hoạch quanh năm, tập trung vụ chính từ tháng 9 đến tháng 5 năm sau, là một trong 24 cây trồng chủ lực của địa phương. Tổng sản lượng ước đạt khoảng 350 nghìn tấn, trong đó, tỷ lệ quả tươi tiêu thụ nội địa 15%, đưa vào chế biến 5%, xuất khẩu 80-85%. Trong 5 năm qua, diện tích trồng chuối ở tỉnh tăng từ hơn 7,3 nghìn ha vào năm 2016 lên hơn 13,1 nghìn ha vào năm 2021 [1]. Cây chuối ở Đồng Nai phân bố trên khắp các địa bàn trong tỉnh, với năng suất trung bình khoảng 40-45 tấn/ha và sản lượng ước tính 450.000 tấn/năm, trong đó có hơn 80% xuất khẩu với giống chuối được trồng phổ biến là giống chuối già Nam Mỹ. Huyện Trảng Bom hiện có diện tích trồng chuối hơn 3.000 ha, gần bằng 50% diện tích chuối tỉnh Đồng Nai, được trồng nhiều tại các xã Thanh Bình, Bàu Hàm, Sông Thao... Chuối được xuất khẩu sang Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật Bản, Malaysia, trong đó chủ yếu là thị trường Trung Quốc, mang lại giá trị kinh tế cao cho người trồng. Giai đoạn 2019-2022, giá chuối ở huyện Trảng Bom luôn ở mức cao. Vì lợi nhuận cao, người dân không luân canh chuyển đổi cây trồng nên nấm bệnh dễ lan truyền qua các vụ. Đặc biệt là nấm *Fusarium* spp. gây bệnh héo vàng chuối là một bệnh phổ biến trên cây chuối [1]. Tháng 8/2023, hơn 10 ha chuối ở Trảng Bom đã bị bệnh héo và chết do *Fusarium* spp., nhiều hộ trồng chuối đã phát hiện bệnh héo vàng rải rác, tuy nhiên chưa có thống kê cụ thể về tình hình thiệt hại do bệnh gây ra. Bệnh thường gây hại ở tất cả các giai đoạn sinh trưởng của cây nhưng nặng nhất là giai đoạn cây trưởng thành, ra hoa, tạo quả dẫn đến cây bị héo vàng và chết. Tác nhân gây bệnh héo vàng được cho là do *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* gây ra. Nấm này đã được phân loại dựa vào giống chuối ký chủ bao gồm *Foc* 1, *Foc* 2, *Foc* 3 và *Foc* TR4, trong đó *Foc* TR4 đang là tác nhân gây bệnh phổ biến ở nhiều vùng trồng chuối trên thế giới, có bào tử chống chịu có thể tồn tại đến 30 năm, có thể lan truyền nhiều vùng [2], với thiệt hại lên tới 94 tỷ USD trên toàn thế giới [3]. Nghiên cứu này xác định tác nhân gây bệnh héo vàng trên giống chuối già, các đặc điểm sinh học, sinh thái của tác nhân nấm, xác định phương pháp chủng nấm làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về biện pháp phòng trừ bệnh tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mẫu cây chuối bệnh gồm thân già, củ chuối, rễ chuối bị bệnh héo vàng thu tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai. Mẫu lấy dựa trên triệu chứng bệnh của cây, bên trong thân cây bó mạch đổi màu, thay đổi từ màu vàng nhạt ở giai đoạn đầu đến màu đỏ sẫm hoặc gần như đen ở giai đoạn sau. Bên ngoài cây, lá già héo và vàng quanh mép. Lá vàng có thể vẫn đứng vững hoặc xẹp xuống ở cuống lá. Đôi khi lá vẫn xanh, trừ những đốm trên cuống lá nhưng vẫn gãy. Những chiếc lá rũ xuống thân già, cuối cùng, tất cả các lá đều khô và rụng [4]. Mẫu bệnh hại thu thập dựa theo phương pháp điều tra cơ bản (phương pháp nghiên cứu bảo vệ thực vật của Viện Bảo vệ Thực vật và QCVN 01-38:2010/BNNPTNT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về phương pháp điều tra phát hiện dịch hại cây trồng) [5, 6].

Môi trường nuôi cấy gồm: WA (20 g agar, 1000 ml nước), PDA (200 g khoai tây, 20 g agar, 20 g dextrose, 1000 ml nước), OMA (20 g yến mạch, 20 g agar, 1000 ml nước), CLA (5 g lá cẩm chướng, 20 g agar, 1000 ml nước), SNA (1 g KH_2PO_4 , 1 g KNO_3 , 0,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 g KCl, 0,2 g D-glucose, 0,2 g D-sucrose, 20 g agar, 1000 ml nước), SM (0,2 g G-glucose, 10 g cao chiết nấm men, 10 g potassium acetate), được hấp tiệt trùng ở 121°C/1 atm/20 phút và phân phối vào đĩa petri đường kính 90 mm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phân lập mẫu: Mẫu mô bệnh được cắt thành mẫu nhỏ 0,3-0,5 cm, khử trùng bề mặt bằng ethanol 70°, để khô trong buồng cấy vô trùng, cấy lên môi trường WA. Sau 3-5 ngày, cấy chuyển sang môi trường PDA, ủ ở 25°C. Dựa theo nghiên cứu của L.P. Vicente và cs (2014) [7] để tạo các mẫu nuôi cấy đơn bào tử thuần nhất, cắt miếng thạch ở rìa sợi nấm (kích thước 0,5x1 cm) sau 3-4 ngày nuôi, cho vào ống Falcon chứa 10 ml nước cất vô trùng, lắc trong vài phút. Sau đó, các đơn bào tử được tách ra dưới kính hiển vi soi nổi và cấy chuyển lên môi trường PDA, ủ 2-3 ngày, trừ mẫu trong ống nghiệm để phục vụ cho nghiên cứu.

Định danh bằng hình thái: Đặc điểm hình thái của mẫu nấm như sợi nấm, bào tử (tiểu bào tử, đại bào tử, bào tử chống chịu) được quan sát và đo kích thước trên kính hiển vi, mô tả hình thái, màu sắc tán nấm dựa theo công bố của Moore và cs (1995) [8]. Mùi đặc trưng tạo ra khi nuôi cấy nấm trên môi trường com là cơ sở xác định chủng nấm. Cây chuyển khối sợi nấm (~1 cm³) vào bình erlen chứa môi trường com 250 ml (hấp khử trùng, đặt ở 25-27°C). Sau 10 ngày nuôi cấy sẽ kiểm tra mùi đặc trưng. Mẫu nấm tạo ra mùi aldehyde thuộc chủng 4, nếu không có mùi aldehyde thuộc chủng 1 và 2 [9].

Định danh bằng sinh học phân tử: Dựa theo nghiên cứu của M.A. Dita và cs (2010) [10]. Chủng nấm *Foc* đã cắt đơn bào tử, được ly trích DNA, khuếch đại với cặp mồi ITS1 và ITS4, điện di trên gel agarose. Phản ứng PCR thực hiện với cặp mồi ITS1 (5'- TCCGTAGGTGAACCTGCGC-3') và ITS4 (5'- TCCTCCGCTTATTGATATGC-3'). Chu trình nhiệt biến tính DNA ở 95°C trong 2 phút, tiếp theo là 35 chu kỳ của 95°C 30 giây, 68°C trong 30 giây, 72°C 1 phút và 1 chu kỳ ở 72°C trong 10 phút, DNA thu được sẽ được bảo quản ở 4°C. Mẫu nấm được gửi giải trình tự trên vùng ITS tại Công ty TNHH Genlab.

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến sự sinh trưởng và phát triển của *Foc* gây bệnh vàng lá hại cây chuối già:

+ Thí nghiệm ảnh hưởng của các loại môi trường dinh dưỡng đến sự phát triển của nấm gồm PDA, OMA, CLA, SNA. Mỗi nghiệm thức lặp lại 3 lần.

+ Thí nghiệm ảnh hưởng của pH: 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0. Thí nghiệm được thực hiện trên đĩa petri chứa môi trường PDA với 3 lần lặp lại/nghiệm thức.

+ Thí nghiệm ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự phát triển tán nấm: 15, 20, 25, 30, 35 và 40°C. Thí nghiệm thực hiện trên đĩa petri chứa môi trường PDA với 3 lần lặp lại/nghiệm thức.

Chỉ tiêu theo dõi: Theo dõi đường kính tán năm sau 2, 4, 6 ngày nuôi cấy, thời gian xuất hiện và đếm số lượng bào tử được hình thành.

Số lượng bào tử được đếm bằng buồng đếm hồng cầu Thomas (Đức) và tính theo công thức:

Số lượng bào tử/1 ml = số bào tử trung bình/ô x độ pha loãng $\times 10^4$

trong đó: thể tích buồng đếm 10^4 cm^3 ($1 \text{ cm}^3=1 \text{ ml}$).

Đánh giá khả năng gây bệnh của chủng Foc đã phân lập lên cây chuối già nuôi cấy mô:

+ Môi trường SM sử dụng để tạo bào tử: Cây tán năm có đường kính 0,5 cm đã nuôi 5 ngày trên PDA vào bình erlen 250 ml, bổ sung 2 g dịch chiết đậu xanh. Ủ tối trên máy lắc, tốc độ 130 vòng/phút ở $25\pm 2^\circ\text{C}$ trong 6-10 ngày. Đếm và điều chỉnh đến mật số 10^8 bào tử/ml.

+ Chuẩn bị hạt bắp nhiễm nấm: Cây tán năm (1 cm^3) được nuôi cấy trên PDA 5 ngày vào bình erlen chứa 200 g hạt bắp đã hấp khử trùng, ủ ở 25°C , sau 7-10 ngày nấm xâm nhiễm vào hạt bắp. Điều chỉnh mật số bào tử đạt 10^8 bào tử/g và tiến hành chủng.

+ Cây giống chủng bệnh là giống chuối già nuôi cấy mô, cây từ bịch mô sẽ trồng lên giá thể đã khử trùng, cây có 3-5 lá, chiều cao đạt 8-12 cm sẽ bố trí thí nghiệm. Các nghiệm thức bố trí theo kiểu hoàn toàn ngẫu nhiên đơn yếu tố. Cây sau chủng đặt trong buồng chủng ở $26\pm 2^\circ\text{C}$, độ ẩm tương đối 60-80% trong 24 giờ, duy trì tưới nước để cung cấp nước cho cây, đặt cây trong chậu để tránh rò rỉ dịch bào tử và tránh lây nhiễm chéo [11].

+ Nghiệm thức tạo vết thương, cây chuối được rửa sạch bằng nước, cắt tỉa các rễ thừa 1/3 khối lượng ban đầu (1-3 cm tính từ đầu rễ), ngâm 30 phút trong dung dịch bào tử tạo điều kiện cho mầm bệnh xâm nhập và giữ cho cây có đủ nước cho đến khi trồng. Sau khi lấy cây ra khỏi dung dịch bào tử để cây khô 10 phút và trồng [11].

+ Đất, cát vàng sử dụng trong các nghiệm thức được hấp thanh trùng 2 lần.

Bố trí thí nghiệm: Thí nghiệm gồm 6 nghiệm thức, mỗi nghiệm thức lặp lại 10 cây.

NT1: Đối chứng không chủng nấm có tạo vết thương vào cây;

NT2: Đối chứng chủng nấm *Fusarium oxysporum* (mẫu được lưu trữ từ phòng thí nghiệm) có tạo vết thương vào cây;

NT3: Chủng chuối bằng dịch bào tử có tạo vết thương ở cây, cây được trồng vào đất;

NT4: Bổ sung hạt bắp đã nhiễm *Foc* vào giá thể đất, không tạo vết thương cho cây;

NT5: Chủng bào tử chống chịu (10^8 bào tử/ml) vào đất, không tạo vết thương cho cây;

NT6: Tưới trực tiếp dịch bào tử ($15 \text{ ml} - 10^8$ bào tử/ml) vào đất, không tạo vết thương.

Chỉ tiêu theo dõi: Theo dõi và ghi điểm các triệu chứng và tiến triển của bệnh hàng ngày sau 10, 20, 30 ngày chủng. Đánh giá mức độ nghiêm trọng của bệnh và tỷ lệ mắc bệnh dựa theo nghiên cứu của N.Y. Moore và cs (1993) [9].

Cây được kiểm tra bên ngoài và bên trong khi bị thổi rửa hoàn toàn hoặc khi 75% số lá chuyển sang màu vàng và kết thúc ở 1 tháng sau khi chủng.

Các triệu chứng bên ngoài bao gồm: Tỷ lệ lá vàng hay héo (được cho điểm theo thang điểm từ 1 đến 4), trong đó:

Cấp 1= $0 < x \leq 25\%$ không, lá dưới xuất hiện lá vàng;

Cấp 2= $25 < x \leq 50\%$ lá dưới và một số lá non chuyển vàng;

Cấp 3= $50 < x \leq 75\%$ tất cả lá đều vàng;

Cấp 4= $75 < x \leq 100\%$ cây chết.

Triệu chứng bên trong (cắt dọc ở thân rễ (củ) của từng cây). Dùng đánh giá mức độ nghiêm trọng của bệnh (được đánh giá trực quan theo thang điểm 1-6), trong đó: 1=Không đổi màu ở củ; 2= $x < 5\%$, phần củ nhiễm là các điểm riêng biệt; 3= $5 < x \leq 30\%$ phần củ màu nâu đỏ; 4= $30 < x \leq 50\%$ phần củ màu nâu đỏ; 5= $50 < x \leq 90\%$ phần củ màu nâu đỏ; 6=cây bị mục hoàn toàn $x < 90\%$.

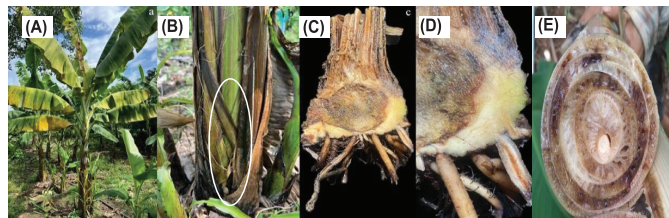
2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Các số liệu thí nghiệm được xử lý bằng phần mềm Excel 2016 và đánh giá bằng các phương pháp thống kê phân tích biến lượng (ANOVA).

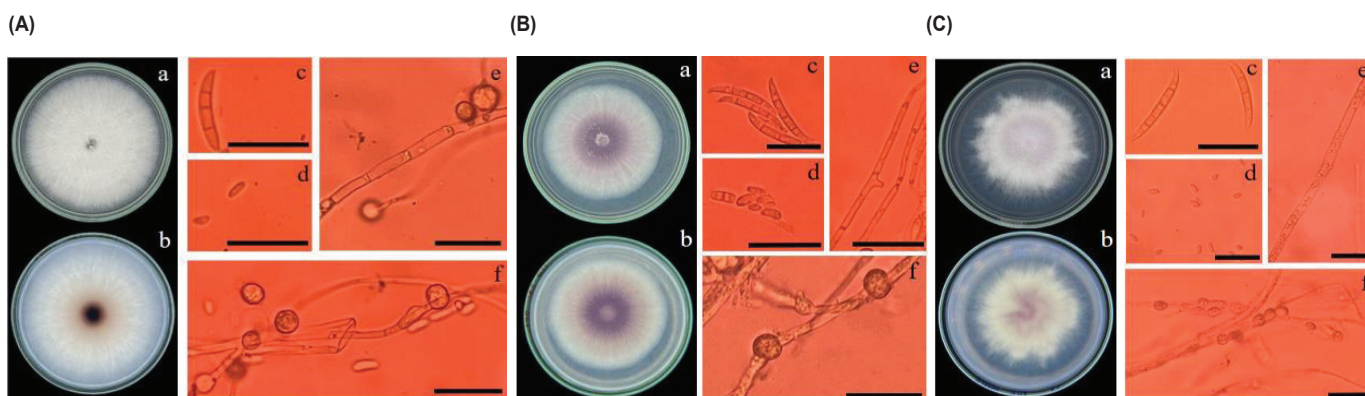
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân lập tác nhân gây bệnh héo vàng hại chuối già tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai

Từ 6 mẫu cây chuối bệnh với triệu chứng lá héo vàng hoặc toàn bộ lá của cây bị héo vàng, khô được lấy ở giai đoạn cây có buồng và cây chưa có buồng, đã phân lập được 5 mẫu nấm có đặc điểm sơ bộ giống *Fusarium* spp. Trong đó, 2 mẫu nấm thuần đã phân lập từ vị trí củ chuối và 1 mẫu nấm phân lập được từ rễ chuối được tiến hành định danh. Kết quả quan sát mô bệnh nhận thấy, tất cả các cây bị bệnh có mạch dẫn bị chuyển màu nâu đỏ cho đến nâu đen ở thân củ, thân giả, rễ và bẹ lá (hình 1).



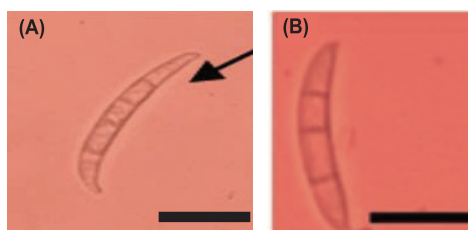
Hình 1. Triệu chứng chuối bị bệnh héo vàng tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai. (A) Triệu chứng trên cây, lá chuyển vàng; (B) Nứt thân giả ở gần gốc; (C) Triệu chứng trên củ; (D) Triệu chứng trên rễ; (E) Triệu chứng trong thân giả.



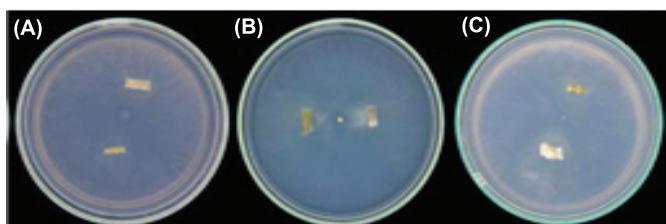
Hình 2. Đặc điểm hình thái mẫu nấm DN1.1 (A), DN1.2 (B), DN1.3 (C). (a) Mặt trên tán nấm; (b) Mặt dưới tán nấm, trên PGA sau 7 ngày nuôi cấy; (c) Bào tử lớn; (d) Bào tử nhỏ, (e) Sợi nấm, (f) Bào tử vách dày. Thanh tỷ lệ=25 µm.

3.2. Xác định tên loài *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* gây bệnh héo vàng chuối già bằng mô tả hình thái

Ba mẫu nấm đã phân lập được quan sát và mô tả đặc điểm hình thái (hình 2). Tán nấm có tốc độ sinh trưởng khá nhanh, đường kính đạt 85 mm sau 7 ngày nuôi cấy trên môi trường PGA ở 25°C. Tán nấm có hình tròn, có vòng tròn đồng tâm, mặt trên tán nấm có màu trắng bông, mặt dưới có màu trắng, gần tâm có màu tím đen (mẫu DN1.1), màu tím hoa cà (mẫu DN1.2), màu tím nhạt (mẫu DN1.3). Bào tử lớn (macroconidia) có dạng từ thẳng đến hơi cong hình lưỡi liềm 3-5 vách ngăn (đa số 3 vách ngăn) (hình 3), kích thước 24,6-40,2x2,2-4,3 µm (trung bình 28,2±3,6x3,28±0,45 µm, n=30), bào tử nhỏ (microconidia) đơn nhân hình oval, một số kéo dài hình trụ không có vách ngăn, có kích thước từ 6-8,5x2,4-5 µm (trung bình 7,03±0,96x 3,33±0,66 µm, n=30), bào tử vách dày có vách dày hình tròn đến oval, kích thước 4,2-9x4,1-9,2 µm (trung bình 7,18±0,62x6,9±1,75 µm, n=30).



Hình 3. Bào tử lớn 5 vách ngăn (A) và 4 vách ngăn (B). Thanh tỷ lệ=25 µm.

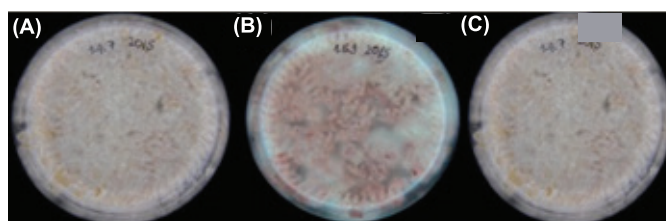


Hình 4. Tán nấm mẫu DN1.1 (A), DN1.2 (B), DN1.3 (C) trên môi trường CLA.

Trên môi trường CLA (hình 4) sợi nấm mọc dày trên lá cảm chương, bào tử nhỏ không có vách ngăn, kích thước đồng đều, bào tử vách dày có hình tròn hoặc hình oval, có vách ngăn dày, hình

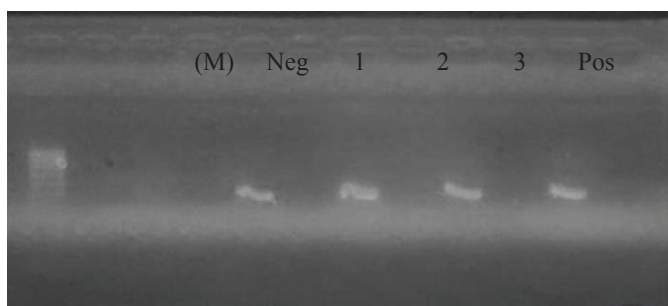
thành dạng đơn lẻ, theo cặp hoặc có thể được tìm thấy trong cụm, chuỗi ngắn, xuất hiện ở đầu sợi nấm hoặc mọc xen kẽ trong sợi nấm, hình thành nhiều sau 2-4 tuần, kích thước 4,1-16,2x3,7-13,0 µm (trung bình 7,9±2,3x7,1±1,9 µm, n=30).

Theo N.Y. Moore và cs (1993) [9], K.G. Pegg và cs (1996) [12], các tác giả đã nuôi nấm gây bệnh héo vàng chuối trên môi trường com. Sau nuôi cấy 10-15 ngày, nếu nấm có thể hiện màu sắc từ hồng nhạt tới tím và tạo chất thơm aldehyde sẽ thuộc chủng *Foc* TR4, nếu không tạo chất thơm aldehyde sẽ thuộc chủng *Foc* 1 hoặc *Foc* 2. Trong nghiên cứu này, 3 mẫu *F. oxysporum* được nuôi cấy trên môi trường com, sau 10 ngày, nấm phát triển và làm cho môi trường com chuyển sang màu tím nhạt và có mùi thơm aldehyde bay ra khi cảm quan bằng khứu giác (hình 5).



Hình 5. Ba mẫu nấm DN1.1 (A), DN1.2 (B), DN1.3 (C) được nuôi cấy trên môi trường com.

Mặc dù phương pháp định danh dựa trên hình thái vẫn đóng vai trò quan trọng trong chẩn đoán bệnh thực vật của các loài *Fusarium*, nhưng phương pháp chẩn đoán sinh học phân tử tiên tiến có thể giúp phân loại ở cấp độ dưới loài. Trong thực tế, dễ dàng phân lập được nhiều loài nấm *Fusarium* khác nhau từ mẫu cây bị nhiễm bệnh. Do đó, chẩn đoán dựa trên phản ứng chuỗi polymerase (Polymerase Chain Reaction - PCR) có độ nhạy phân tích cao trong việc phân biệt các chủng *F. oxysporum* [13, 14]. Vùng ITS được khuếch đại và giải trình tự bằng cặp mồi ITS1 (5'- TCCGTAGGTGAACCTGCGC-3') và ITS4 (5'- TCCTCCGCTTATTGATATGC-3'). So sánh trình tự vùng ITS với các mẫu nấm *Foc* trên GenBank của NCBI cho thấy, vùng ITS của 3 mẫu nấm *Fusarium* spp. đã phân lập có sự tương đồng 100% với loài *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* (mã số truy cập GenBank MN830364) (hình 6).



Hình 6. Gel điện di sản phẩm phản ứng chuỗi polymerase của các mẫu nấm. (M) là thang chuẩn; giếng 1, 2, 3 là mẫu nấm phân lập được, giếng Neg là đối chứng âm, Pos là đối chứng dương.

Như vậy, kết hợp giữa mô tả hình thái, sự tạo mùi aldehyde trên môi trường cơm và kết quả trình tự vùng ITS của 3 mẫu *Fusarium* spp. đã phân lập trên cây chuối bị bệnh héo vàng tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai là loài *Foc* dựa theo nghiên cứu của N.Y. Moore và cs (1993) [9] và Z. Lin và cs (2008) [14]. Khi nghiên cứu về bệnh héo vàng trên cây chuối tiêu ở một số tỉnh phía Bắc như Vĩnh Phúc, Phú Thọ, Hưng Yên, Lào Cai, Hà Nội. Nghiên cứu của T.N. Hung và cs (2020) [15] cũng đã kết luận, tác nhân gây bệnh héo vàng trên cây chuối tiêu là do *Foc* TR4.

3.3. Một số đặc điểm sinh học của *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* gây bệnh héo vàng chuối già tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai

Sự phát triển của *Foc* trên môi trường dinh dưỡng: Vì các mẫu phân lập đều là *Foc* nên chủng DN1.1 được chọn đại diện cho nghiên cứu tiếp theo. Đặc điểm hình thái của nấm *Foc* trên các môi trường khác nhau có sự khác biệt (bảng 1). Sợi nấm mọc nhô cao trên môi trường PGA, tiểu bào tử hình bầu dục hoặc hình oval, không có hoặc có một vách ngăn, kích thước đồng đều, số lượng nhiều. Trên môi trường OMA và SNA, sợi nấm màu trắng, mọc mỏng, bào tử nhỏ không có vách ngăn, kích thước đồng đều. Trên môi trường CLA, sợi nấm mọc dày trên lá cẩm chương, bào tử nhỏ không có vách ngăn, kích thước đồng đều, hình thành bọc giả thuận lợi cho việc giám định. Trên môi trường PGA, OMA, SNA, bào tử lớn có 3-4 vách ngăn, số lượng bào tử lớn ít nhưng hình dạng và kích thước không đồng đều. Trên môi trường CLA, bào tử lớn có 3-4 vách ngăn, số lượng nhiều, hình dạng và kích thước đồng nhất. Môi trường PGA, OMA, SNA có số lượng bào tử vách dày ít, hình cầu, kích thước không đồng đều. Môi trường CLA có số lượng bào tử vách dày nhiều, bào tử thường hình thành đơn lẻ hoặc theo cặp, kích thước không đồng đều.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự phát triển của *Foc*: Các mẫu *Foc* trong nghiên cứu này có thể phát triển ở nhiệt độ từ 15°C đến 35°C, tuy nhiên ở mức nhiệt độ 15°C và 35°C nấm phát triển rất yếu. Nhiệt độ tốt nhất cho nấm *Foc* phát triển là 25-30°C đạt 82,5-83,3 mm sau 6 ngày nuôi cấy. Ở mức 40°C nấm không phát triển (bảng 2). Kết quả nghiên cứu của S. Groenewald và cs (2006) [16] về sinh thái học của nấm gây bệnh héo vàng

Bảng 1. Ảnh hưởng của môi trường dinh dưỡng lên sự phát triển của *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*.

Môi trường	Đường kính tán nấm sau 6 ngày nuôi cấy (mm)	Tốc độ tăng trưởng trung bình 24 giờ (mm)	Ngày xuất hiện bào tử (ngày)	Mật số bào tử sau 10 ngày (bào tử/ml)	Đặc điểm tán nấm
PDA	84,3 ^a ±0,58	14,1±0,04	3	2,0x10 ⁸	Mặt trên tán nấm màu trắng, sợi nấm bung lên rất dày, mặt dưới ở tâm có màu tím đậm
OMA	82,3 ^a ±0,58	13,7±0,04	4	2,0x10 ⁷	Mặt trên tán nấm có màu trắng, sợi nấm thưa, xốp, mặt dưới ở tâm màu trắng
SNA	75,7 ^a ±0,58	12,6±0,04	4	1,5x10 ⁸	Tán nấm màu trắng nhạt, mọc thưa, sợi nấm bám chặt, mọc chìm vào bề mặt môi trường, mặt dưới màu trắng, tâm hơi hồng nhạt
CLA	76,3 ^a ±0,58	12,7±0,04	4	1,0x10 ⁸	Tán nấm màu trắng nhạt, sợi nấm mảnh thưa ở rìa, tán nấm màu trắng mạnh, sợi mọc bông dày ở tâm
CV (%)	1,8				

chuối cho thấy, tốc độ tăng trưởng của các chủng *Foc* trong ống nghiệm khác nhau, sự tăng trưởng bị giới hạn ở 10 và 35°C, không quan sát thấy sự tăng trưởng ở 40°C, tối ưu nhất ở 25°C. Trong khi đó, L.T. Loan và cs (2023) [17] công bố, nhiệt độ tối ưu cho *Foc* TR4 phát triển là 20-30°C, nhiệt độ tối thích là 25°C. Ở nhiệt độ 40°C, không quan sát thấy sự phát triển của *Foc* TR4.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới sự phát triển của *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*.

Nhiệt độ (°C)	Đường kính tán nấm sau các ngày nuôi cấy (mm)		
	2 ngày	4 ngày	6 ngày
15	10,5 ^{bc}	18,2 ^c	27,0 ^c
20	13,0 ^c	29,0 ^d	45,5 ^d
25	24,2 ^d	48,5 ^e	82,5 ^e
30	30,2 ^e	58,0 ^f	83,3 ^e
35	8,50 ^b	9,0 ^b	11,0 ^b
40	0 ^a	0 ^a	0 ^a
CV (%)	2,8	2,0	1,8

Trong cùng một cột các giá trị trung bình có ký tự theo sau khác nhau thì có sự khác biệt có ý nghĩa ($p < 0,05$).

Ảnh hưởng của pH đến sự phát triển của *Foc*: Kết quả bảng 3 cho thấy, *Foc* có khả năng phát triển trong phạm vi pH rộng từ 4 đến 9. Tuy nhiên, nấm sinh trưởng và phát triển mạnh nhất ở mức pH 6-7 với tán nấm mọc dày, sợi nấm phát triển mạnh, bông lên khỏi mặt thạch, sau 6 ngày nuôi cấy đường kính tán nấm đạt từ 83,5-86,3 mm. Ở pH 8,0 tán nấm phát triển mạnh, dày có sự xuất hiện cả tiểu bào tử và đại bào tử, mật số bào tử đạt 1,0x10⁶ bào tử/ml. Ở pH 4-5 tán nấm vẫn phát triển, sợi nấm mọc áp sát vào mặt thạch, tuy nhiên chỉ có tiểu bào tử xuất hiện với mật số thấp (1,0x10² bào tử/ml, pH 4,0) và mật số 2 loại bào tử thấp (2,0x10⁴ bào tử/ml, ở pH 5,0). Theo Z. Li và cs (2017) [18], *Foc* có thể phát triển trên môi trường nhân tạo ở phạm vi rộng, với pH tối ưu là 7,5.

Bảng 3. Ảnh hưởng của pH tới sự phát triển của *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*.

Độ pH	Đường kính tán nấm sau các ngày nuôi cấy (mm)			Bào tử (quan sát sau 10 ngày nuôi cấy)
	2 ngày	4 ngày	6 ngày	
4	20,5 ^a	42,5 ^a	67,0 ^a	Chỉ có tiểu bào tử xuất hiện, mật số 1,0x10 ² bào tử/ml
5	24,0 ^a	44,8 ^b	70,2 ^b	Xuất hiện tiểu bào tử và đại bào tử, mật số 2,0x10 ⁴ bào tử/ml
6	30,7 ^b	60,5 ^c	83,5 ^d	Có sự xuất hiện của tiểu bào tử và đại bào tử, mật số 5,0x10 ⁷ bào tử/ml
7	33,2 ^b	58,3 ^c	86,3 ^c	Tiểu bào tử và đại bào tử, mật số cao 2,0x10 ⁸ bào tử/ml
8	30,5 ^b	56,0 ^d	84,0 ^d	Xuất hiện tiểu bào tử và đại bào tử, mật số 1,0x10 ⁸ bào tử/ml
9	25,4 ^a	54,5 ^c	80,7 ^c	Chủ yếu tiểu bào tử xuất hiện, mật số thấp 1,0x10 ³ bào tử/ml
CV (%)	2,9	2,5	3,0	

Trong cùng một cột, các giá trị trung bình có ký tự theo sau khác nhau thì có sự khác biệt có ý nghĩa ($p < 0,05$).

Trong khi đó, nghiên cứu của K.G. Pegg và cs (1996) [12] về một số tính chất hoá học của đất như độ pH, hàm lượng chất hữu cơ, kali, photpho, nitơ, magiê là những yếu tố chính góp phần vào tính miễn dịch của cây chuối với bệnh héo vàng chuối. Tuy nhiên, trong nghiên cứu của J.F. Djeugap và cs (2023) [19], nhiệt độ tăng trưởng và pH tối ưu cho tất cả *F. oxysporum* f.sp. *cubense* phân lập ở phía tây Cameroon là 25°C và pH 6.

3.4. Đánh giá khả năng gây bệnh của *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* lên cây chuối già cấy mô trong nhà lưới bằng các phương pháp chủng bệnh

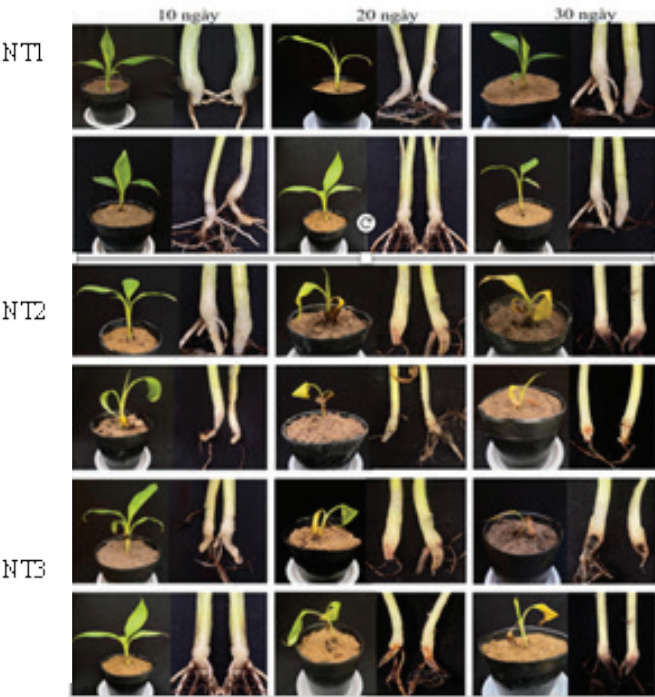
Ngoại trừ NT1 và NT2, không gây bệnh cho cây chuối mô, tất cả 5 nghiệm thức khác đều gây đổi màu bên trong thân củ và thể hiện triệu chứng bên ngoài, nhưng kết quả lây nhiễm rất khác nhau giữa các phương pháp được áp dụng. NT3 nhiều cây phục hồi sau 2 tuần, có thể thấy biểu hiện bên ngoài như

Bảng 4. Tỷ lệ bệnh sau khi chủng ở các ngày theo dõi dựa theo thang điểm.

Nghiệm thức	Ngày sau chủng (ngày)								
	10			20			30		
	Thang điểm (lá héo vàng - củ nâu đen)	Tỷ lệ lá héo vàng (%)	Tỷ lệ thân rễ (củ) nhiễm bệnh (%)	Thang điểm (lá héo vàng - củ nâu đen)	Tỷ lệ lá héo vàng (%)	Tỷ lệ thân rễ (củ) nhiễm bệnh (%)	Thang điểm (lá héo vàng - củ nâu đen)	Tỷ lệ lá héo vàng (%)	Tỷ lệ thân rễ (củ) nhiễm bệnh (%)
NT1 (Đ/C nước)	0-0	0	0	0-0	0	0	0-0	0	0
NT2 (Đ/C <i>F. oxysporum</i>)	0-0	0	0	0-0	0	0	0-0	0	0
NT3	0-0	0	0	1-2	<25	<5	3-5	50-75	50-90
NT4	0-0	0	0	3-4	25-75	<50	3-4	50-75	30-50
NT5	0-2	0	<5	3-4	25-75	<50	3-6	50-75	<90 (cây mục)
NT6	1-2	<25	<5	3-5	25-75	50-90	4-6	75-100	<90 (cây mục)

héo, vàng lá ở cây do tác động cắt tia rễ, các triệu chứng bên ngoài ở những ngày đầu cho kết quả không đáng tin cậy, mặc dù tạo vết thương được xem là dấu hiệu trực tiếp cho sự dễ nhiễm mầm bệnh [20]. Trong khi, ở NT4 cho kết quả thu được không nhất quán giữa các cây. NT6 tưới dịch bào tử lên đất trồng chuối, thể hiện các triệu chứng bệnh điển hình bao gồm héo, vàng lá cũng như sự đổi màu của thân rễ với tỷ lệ cao sau khi chủng bệnh và trong trường hợp nghiêm trọng là cây chết (bảng 4).

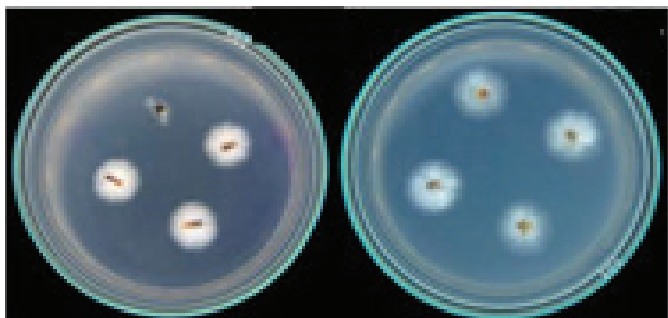
Kết quả thu được trong nghiên cứu này khá tương đồng với kết quả chủng bệnh trong nghiên cứu của G.B. Fernando (2020) [21]. Trong quá trình lây nhiễm, 10 cây được lập lại cho 1 NT, tuy nhiên có những cây triệu chứng bên ngoài thể hiện tất cả các lá còn xanh, bẹ lá ngoài không xuất hiện mạch nâu đỏ, tuy nhiên, khi cắt thân củ thấy mạch nâu đỏ xuất hiện. Điều này cho thấy, nếu chỉ dựa vào triệu chứng thể hiện bên ngoài cây để điều tra, vẫn có thể bỏ sót những cây đang mang mầm bệnh. Trong quá trình quản lý vườn chuối, rất khó để xác định vườn cây nhiễm bệnh nếu cây chưa thể hiện triệu chứng bên ngoài (hình 7).



Hình 7. Diễn biến bệnh biểu hiện trên lá và thân củ cây chuối già cấy mô sau 10, 20, 30 ngày chủng *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*.

Như vậy, trong các phương pháp chủng bệnh áp dụng, phương pháp tưới tràn dịch bào tử (NT6) với lượng 15 ml/1 kg giá thể (mật số 10⁸ bào tử/ml) cho kết quả lây nhiễm bệnh nhanh với các triệu chứng bệnh đặc trưng nhất thể hiện ở cả bên ngoài cây và bên trong thân củ, rễ chuối.

Sau khi chủng bệnh, để khẳng định tác nhân gây bệnh là *Foc* đã chủng, tiến hành tái phân lập tác nhân từ các cây bị bệnh. Kết quả cho thấy, tác nhân nấm phân lập sau khi chủng có đặc điểm hình thái giống như mẫu nấm chủng ban đầu (hình 8).



Hình 8. Mẫu cây bệnh sau khi chủng được tái phân lập kiểm tra mầm bệnh.

4. Kết luận

Bằng mô tả hình thái và sinh học kết hợp giải trình tự vùng gen ITS, đã xác định tác nhân gây bệnh héo vàng chuối già (*Musa* spp.) tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai là *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*. Nấm phát triển tốt nhất trên môi trường PDA, ở nhiệt độ 25-30°C, pH 6-7, sinh ra lượng bào tử (bào tử nhỏ và bào tử lớn) nhiều nhất ($2,0 \times 10^8$ bào tử/ml).

Trong các phương pháp lây nhiễm bệnh trên cây chuối già cấy mô, phương pháp tưới tràn dịch bào tử (mật số bào tử 10^8 bào tử/ml) với liều lượng 15 ml/1 kg giá thể trồng cho kết quả lây nhiễm bệnh nhanh với các triệu chứng bệnh đặc trưng nhất (lá bị héo vàng đạt điểm từ 1 đến 3 với tỷ lệ 50-75% và sự đổi màu bên trong thân củ đạt điểm 4-5 với tỷ lệ 50-90% (sau 20-30 ngày chủng) thể hiện ở cả bên ngoài cây và bên trong thân củ, rễ chuối).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] P. Anh (2023), "Đồng Nai là thủ phủ của chuối xuất khẩu", <https://dongnai.gov.vn/en/pages/newsdetail.aspx?NewsId=5682&CatId=220>, accessed 26 March 2024.

[2] R.C. Ploetz (2015), "Fusarium wilt of banana", *American Phytopathological Society (APS)*, **105**(12), pp.1512-1521, DOI: 10.1094/PHYTO-04-15-0101-RVW.

[3] G. Martínez, B.O. Olivares, J.C. Rey, et al. (2023), "The advance of Fusarium wilt TR4 in Musaceae of Latin America and the Caribbean: Current situation", *Pathogens*, **12**(2), DOI: 10.3390/pathogens12020277.

[4] R. Ploetz, S. Freeman, J. Konkol, et al. (2015), "TR4 of Panama disease in the Middle East", *Phytoparasitica*, **43**(3), pp.283-293, DOI: 10.1007/s12600-015-0470-5.

[5] N.N. Thín (2007), *Methods of Plant Research*, Vietnam National University Press, 166pp (in Vietnamese).

[6] Ministry of Agriculture and Rural Development (2012), *National Technical Regulations on Plant Protection - QCVN 01-38: 2010/BNNPTNT* (in Vietnamese).

[7] L.P. Vicente, M.A. Dita, E. Martínez (2014), "Prevention and diagnostic of Fusarium wilt (Panama disease) of banana caused by *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* tropical race 4 (TR4)", *Technical Manual*, 74pp.

[8] N.Y. Moore, K.G. Pegg, P.W. Landson, et al. (1995), "Current research Fusarium wilt of banana in Australia", *Symposium on Recent Development in Banana Cultivation Technology*, **14**, pp.270-284.

[9] N.Y. Moore, K.G. Pegg, R.N. Allen, et al. (1993), "Vegetative compatibility and distribution of *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* in Australian", *Australian Journal of Experimental Agriculture*, **33**(6), pp.797-802, DOI: 10.1071/EA9930797.

[10] M.A. Dita, C. Waalwijk, I.W. Buddenhagen, et al. (2010), "A molecular diagnostic for tropical race 4 of the banana fusarium wilt pathogen", *Plant Pathology*, **59**(2), pp.348-357, DOI: 10.1111/j.1365-3059.2009.02221.x

[11] A.A. Mohamed, C. Mak, K.W. Liew, et al. (2001), "Early evaluation of banana plants at nursery stage for Fusarium wilt tolerance", *Agricultural and Food Sciences*, **11**, pp.174-185.

[12] K.G. Pegg, N.Y. Moore, S. Bentley (1996), "Fusarium wilt of banana in Australia: A review", *Australian Journal of Agricultural Research*, **47**(5), pp.637-650, DOI: 10.1071/AR9960637.

[13] S. Bentley, K.G. Peggand, J.L. Dale (1995), "Genetic variation among a worldwide collection of isolates of *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* analysed by RAPD-PCR fingerprinting", *Mycological Research*, **99**(11), pp.1378-1384, DOI: 10.1016/S0953-7562(09)81225-2.

[14] Y.H. Lin, J.Y. Chang, E.T. Liu, et al. (2008), "Development of a molecular marker for specific detection of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense* race 4", *Eur. J. Plant Pathol.*, **123**, pp.353-365, DOI: 10.1007/s10658-008-9372-4.

[15] T.N. Hung, D.T.V. Hang, N.D. Huy (2020), "Fusarium wilt (*Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense*) on Cavendish banana in Vietnam", *Vietnam J. Agri. Sci.*, **18**(5), pp.315-322 (in Vietnamese).

[16] S. Groenewald, N.V.D. Berg, W.F.O. Marasas, et al. (2006), "Biological, physiological and pathogenic variation in a genetically homogenous population of *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*", *Australasian Plant Pathology*, **35**, pp.401-409, DOI: 10.1071/AP06041.

[17] L.T. Loan, N.T. Vu, V.D. Toan, et al. (2023), "Biological characteristics and biocontrol of *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* causing Panama disease on banana", *Vietnam J. Agri. Sci.*, **21**(6), pp.821-833 (in Vietnamese).

[18] Z. Li, Z. Deng, S. Chen, et al. (2017), "Contrasting physical and biochemical properties of orchard soils suppressive and conducive to fusarium wilt of banana", *Soil Use and Manag.*, **34**(1), pp.154-162, DOI: 10.1111/sum.12390.

[19] J.F. Djeugap, H.U. Abireche, C.P.Z. Donfack, et al. (2023), "Cultural characterization of five isolates of *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* (banana fusarium wilt) and antifungal activity of plant extract", *Pak. J. Phytopathol.*, **35**(1), pp.43-53, DOI: 10.33866/phytopathol.035.01.0844.

[20] L.J. Smith, M.K. Smith, D. Tree, et al. (2008), "Development of a small-plant bioassay to assess banana grown from tissue culture for consistent infection by *Fusarium oxysporum* f. sp. *cubense*", *Australasian Plant Pathology*, **37**, pp.171-179, DOI: 10.1071/AP08006.

[21] G.B. Fernando (2020), "*Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* tropical race 4 (Foc TR4)", *CABI Compendium*, DOI: 10.1079/cabicompendium.59074053.

Đánh giá hệ thống canh tác kết hợp trên vùng đất chua phèn và xâm nhập nước mặn tại vùng ven biển tỉnh Kiên Giang

Võ Văn Hà*, Huỳnh Bá Di

Trường Đại học Kiên Giang, 320A quốc lộ 61, xã Châu Thành, tỉnh An Giang, Việt Nam

Ngày nhận bài 15/1/2024; ngày chuyển phản biện 18/1/2024; ngày nhận phản biện 15/3/2024; ngày chấp nhận đăng 18/3/2024

Tóm tắt:

Nghiên cứu đặc tính đất chua phèn và mặn vùng ven biển để đánh giá sự thích nghi cây trồng (lúa, lác còi) và loài thủy sản (ốc lác, cá rô phi) và so sánh hiệu quả tài chính hệ thống canh tác tổng hợp và lúa độc canh. Thí nghiệm được bố trí trên đất ruộng ảnh hưởng khô hạn và xâm nhập mặn ở 2 vùng sinh thái của tỉnh Kiên Giang (cũ). Kết quả cho thấy, yếu tố phèn - mặn có ảnh hưởng đến các thành phần và năng suất lúa vụ đông xuân. Cây lác còi phát triển tốt trong điều kiện pH và độ mặn của thí nghiệm, nhưng năng suất mùa khô thấp hơn mùa mưa. Ốc lác thích nghi tốt trong điều kiện thí nghiệm nên tỷ lệ sống đạt 53-79%. Sự tăng trọng của cá rô phi từ 0,45 đến 0,96 g/ngày, nhưng năng suất cá còn thấp (226-541 kg/ha) do tỷ lệ cá sống thấp (30-36%). Phân tích hiệu quả tài chính toàn phần cho thấy, hệ thống canh tác kết hợp mang lại hiệu quả cao hơn độc canh 2 vụ lúa/năm. Lợi nhuận hệ thống canh tác kết hợp cao hơn lúa (262-268 triệu đồng so với 22-40 triệu đồng/ha/năm). Vì vậy, sử dụng đất đa dạng vùng ven biển để trồng lác còi, kết hợp nuôi ốc và cá rô phi giúp tăng thu nhập nông hộ ở các địa phương nghiên cứu.

Từ khóa: độc canh lúa, hệ thống canh tác kết hợp, hiệu quả tài chính, sử dụng đất đa dạng.

Chỉ số phân loại: 4.1, 4.7

Evaluation of integrated farming system on acidic soil and saltwater intrusion in the coastal area of Kien Giang province

Van Ha Vo*, Ba Di Huynh

Kien Giang University, 320A Highway 61, Chau Thanh Commune, An Giang Province, Vietnam

Received 15 January 2024; revised 15 March 2024; accepted 18 March 2024

Abstract:

Research on the characteristics of acidic and saline soils in coastal areas to evaluate the adaptation of crops (rice, sedge) and aquatic species (snails, tilapia), and compare the financial performance of integrated farming systems and rice monoculture. The experiment was conducted on the field land affected by drought and saltwater intrusion in two ecological regions of Kien Giang province. The results showed that acidity and salinity factors affect the rice yield of the winter-spring crop. The sedge plant (*Cyperus malaccensis*) grew well under the pH and salinity conditions of the experiment, but sedge productivity in the dry season was lower than in the rainy season. Snails (*Pila gracilis*) adapted well to experimental conditions, so the survival rate reached 53-79%. The weight gain of tilapia (*Oreochromis niloticus*) was from 0.45 to 0.96 g/day, but fish yield was still low (226-541 kg/ha), due to a low survival rate (30-36%). Analysis of overall financial efficiency showed that the integrated farming system was more effective than 2 rice crops/year. The profit of the integrated farming system was higher than that of rice (262 to 268 million VND compared to 22-40 million VND/ha/year). Therefore, diversified land use in coastal areas to grow sedge plants, combined with raising snails and tilapia, increased household income in the research sites.

Keywords: diversified land use, financial efficiency, integrated farming system, rice monoculture.

Classification numbers: 4.1, 4.7

*Tác giả liên hệ: Email: vvha@vnkgu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Vấn đề được quan tâm hiện nay là sự chuyển dịch đa dạng các hệ thống canh tác (HTCT) kết hợp giữa các loại cây trồng, vật nuôi và thủy sản ở cấp nông hộ vùng nông thôn khu vực châu Á. Các hộ nông dân quy mô diện tích đất nhỏ có thể đa dạng hoạt động sản xuất để tăng nguồn thực phẩm gia đình hoặc kinh doanh có thêm nguồn thu nhập [1, 2]. Khu vực Đồng bằng sông Cửu Long của Việt Nam được biết như một vùng sinh thái rất thuận lợi cho sản xuất lúa nên sản lượng gạo xuất khẩu vào top 5 thế giới [3]. Tuy nhiên, độc canh cây lúa sử dụng nhiều phân bón hóa học và hóa chất tác động xấu đến môi trường sinh thái nông nghiệp [4, 5] và ảnh hưởng đến sự đa dạng sinh học. Riêng tỉnh Kiên Giang, nơi có diện tích đất trồng lúa lớn nhất khu vực Đồng bằng sông Cửu Long, nhưng canh tác lúa ở vùng ven biển luôn bị tác động bởi nhiều yếu tố như: khô hạn thiếu nước tưới, nước mặn xâm nhập, dịch hại, suy thoái đất sản xuất do tác động của biến đổi khí hậu ngày càng trầm trọng [6]. Năm 2016, diện tích lúa bị thiệt hại do khô hạn và mặn trên địa bàn tỉnh Kiên Giang khoảng 30.000 ha, năng suất giảm 1 tấn/ha [7, 8].

Việc áp dụng biện pháp luân canh cây lúa với các cây trồng khác có thể cải thiện tính chất đất lúa [9, 10], nhưng mức độ thâm canh và tăng số vụ/năm cũng làm môi trường đất bị nhiễm mặn nhiều hơn [11]. Đặc biệt, việc lạm dụng nhiều hóa chất phòng trừ bệnh thủy sản, lượng thức ăn công nghiệp gây ô nhiễm môi trường ngày càng nghiêm trọng [12, 13]. Vì vậy, một số vùng nuôi trồng thủy sản ven biển gặp rất nhiều khó khăn [14]. Nhiều nghiên cứu cho thấy, việc ứng dụng thực vật thủy sinh như: cỏ vetiver, cây thủy trúc (họ lác), lục bình và bèo tai tượng có khả năng xử lý được nguồn nước bị ô nhiễm [15, 16]. Cụ thể, cây lác cói (*Cyperus malaccensis* Lam, 1791) phát triển tốt ở vùng đất ngập nước bị nhiễm phèn, độ mặn 4-8‰ [17, 18], có khả năng cải thiện nước thải chứa NH_4^+ và PO_4^{3-} [19]. Đối tượng tiềm năng là cá rô phi (*Oreochromis niloticus* Linnaeus, 1758) có thể nuôi ở những vùng nhiễm mặn đến 20‰ [20], hay nuôi ghép với các loài cá khác trong ruộng lúa [21]. Trong khi quần thể loài ốc lác (*Pila gracilis* Lea, 1856) sống ở nhiều loại thủy vực khác nhau [22, 23] và rất đa dạng trong các hệ sinh thái có độ mặn 3‰ [24]. Tuy nhiên, loài ốc này chưa được nghiên cứu sâu [25, 26] và có rất ít nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân bố ốc vùng Đồng bằng sông Cửu Long [27, 28]. Vì vậy, cần có nghiên cứu HTCT kết hợp nhằm bảo vệ nguồn lợi thủy sản bản địa, góp phần tăng thu nhập cho nông hộ vùng Đồng bằng sông Cửu Long.

Mục tiêu nghiên cứu này là phân tích các đặc tính đất vùng ven biển, đánh giá các chỉ tiêu nông học và năng suất (cây lúa, lác cói, cá và ốc lác) trên đất nhiễm phèn mặn và so sánh hiệu quả tài chính HTCT kết hợp tại 2 vùng sinh thái

khác nhau trong tỉnh Kiên Giang. Kết quả của nghiên cứu này nhằm đáp ứng các nhu cầu chuyển dịch cơ cấu 2 vụ lúa theo hướng nâng cao hiệu quả sản xuất trong bối cảnh tác động của biến đổi khí hậu.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Đối tượng được nghiên cứu là cây lúa, cây lác cói, ốc lác và cá rô phi. Các đối tượng này có khả năng thích nghi ở vùng sinh thái phèn mặn nên được bố trí thực nghiệm trên đất ruộng canh tác 2 vụ lúa/năm. Nghiên cứu được thực hiện ở vùng Tứ giác Long Xuyên và vùng tây nam sông Hậu của tỉnh Kiên Giang. Những vùng sinh thái này bị nhiễm phèn và mặn nên không thuận lợi cho canh tác lúa và có nhiều sự thay đổi bất định của biến đổi khí hậu như: khô hạn thiếu nước ngọt, ngập lũ và xâm thực nước mặn mùa khô.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tại mỗi vùng sinh thái, thí nghiệm được bố trí theo dõi trong một năm (từ tháng 4/2022 đến tháng 4/2023). Thể thức bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên ở 2 nghiệm thức gồm: HTCT kết hợp (cây lác cói - ốc lác - cá rô phi) và hệ thống độc canh 2 vụ lúa/năm (đối chứng) và có 3 lần lặp lại. Quy mô diện tích mỗi lô thí nghiệm là 150 m² (10x15 m), có diện tích bờ mương bao xung quanh (chiếm 15%); mương là nơi trú ẩn cho ốc và cá khi thiếu nước trên ruộng lác cói, bờ bao quản lý nước giữa các lô thí nghiệm (bờ cao 0,6 m, mương sâu 0,6 m và rộng 0,8 m).

2.2.1. Phân tích các chỉ tiêu môi trường đất

Chỉ tiêu phân tích đất thực hiện tại ruộng thí nghiệm vào 2 thời điểm (trước khi bố trí thí nghiệm và sau khi thí nghiệm kết thúc) với cách thức như sau: trước thí nghiệm, mỗi nghiệm thức lấy 3 mẫu theo hình chéo góc (mẫu 1 điểm giữa và 2 mẫu ở 2 đầu đường chéo cách bờ ruộng 3 m). Công cụ lấy mẫu là khoan đất chuyên dùng cho cả 2 nghiệm thức. Thời điểm sau thí nghiệm, phương pháp lấy mẫu tương tự đợt 1 với tổng 03 mẫu đất/nghiệm thức. Mô tả phẫu diện đất tại thời điểm lấy mẫu và ghi nhận hiện trạng canh tác trên đồng ruộng. Các mẫu đất đem về phòng thí nghiệm được phân tích các chỉ tiêu gồm: độ pH, EC, đạm tổng số (%N), lân tổng (%P₂O₅), kali trao đổi (%K₂O) và chất hữu cơ (%).

2.2.2. Phương tiện và kỹ thuật trồng lúa

Mùa vụ hè thu, từ tháng 4 đến tháng 9 và vụ đông xuân từ tháng 10 đến tháng 4 năm sau. Giống lúa ST24 được sử dụng với mật độ sạ 80 kg giống/ha. Công thức bón phân 100 N-50 P₂O₅-30 K₂O, được bón ở 3 thời điểm (10, 25 và 45 ngày sau khi sạ). Quản lý mực nước trong ruộng lúa 5-10 cm và phòng trừ sâu bệnh theo biện pháp quản lý dịch hại tổng hợp (IPM). Trong mỗi lô, chiều cao cây lúa và số chồi đo đếm ở thời điểm thu hoạch trong khung mẫu 0,5x0,5 m ở 2 địa điểm khác nhau.

Mỗi khung mẫu, lấy ngẫu nhiên 100 bông tách hạt để phân tích thành phần năng suất (trọng lượng và ẩm độ hạt); phần còn lại đem tách hạt (sấy ở 40-45°C) cân và đo ẩm độ (14%) quy về năng suất (tấn/ha).

2.2.3. Phương tiện và kỹ thuật trồng cây lác cối

Đất ruộng được cày sâu 15-20 cm và bừa/xới tơi đất 2 lần. Mùa vụ trồng ở vụ hè thu (tháng 4) và thu hoạch lần 1 vào tháng 10. Sau đó, tiếp tục chăm sóc ở vụ đông xuân và thu hoạch lần 2 vào tháng 4 năm sau. Giồng lác cối bông nâu được sử dụng trong thí nghiệm với mật độ trồng 25x30 cm, với mỗi khóm cây 3-4 rảnh. Công thức bón phân mỗi vụ: 240 N-32 P₂O₅-150 K₂O và bón lúc 5 ngày, 30 ngày sau khi trồng và trước thu hoạch 30 ngày. Nước tưới chủ động để giữ mặt ruộng ẩm, sau khi trồng 20 ngày tăng mực nước ruộng lên 15-30 cm trong thời kỳ sinh trưởng. Chủ động phòng trừ bệnh nấm vàng và sâu đục thân trên lác cối. Thu hoạch lác cối chín (hoa chuyển màu nâu, ngọn héo dần, thân chuyển màu vàng óng). Thu hoạch cắt sạch gốc và giữ lác cối tươi để dễ chế khi chế biến. Các chỉ tiêu nông học cây lác cối gồm: chiều cao (cm) lúc thu hoạch; đường kính thân (mm), tổng số tiêm hữu hiệu/m². Năng suất tươi thu riêng 1 m²/lô, cân khối lượng (kg/m²), đem chế và phơi khô để tính tỷ lệ khô/tươi (%), quy về năng suất/ha.

2.2.4. Phương tiện và kỹ thuật nuôi cá rô phi

Cá giống rô phi thả vào ruộng lúc cây lác cối được trồng 20 ngày, với mật độ 1 con/m² mặt nước, trọng lượng cá thả 7-8 g/con. Cá nuôi không bổ sung thức ăn để đánh giá khả năng khai thác nguồn thức ăn tự nhiên trong ruộng. Thường xuyên theo dõi dịch bệnh trên cá để có giải pháp phòng trừ hiệu quả từng dịch bệnh. Thu hoạch cá sau khi thu hoạch lác cối và lúa; theo hình thức thu tía các loại cá đạt giá trị thương phẩm để bán (kích thước và trọng lượng). Những loại cá nhỏ tiếp tục nuôi và chăm sóc trong vụ nuôi thứ 2. Các chỉ tiêu theo dõi cá, gồm trọng lượng lúc thả và thu hoạch được dùng để tính tốc độ tăng trưởng (g/ngày), tỷ lệ sống (%) và năng suất (kg/ha).

2.2.5. Phương tiện và kỹ thuật nuôi ốc lác

Giống ốc lác có khối lượng 6 g/con được thả vào ruộng lác cối được trồng 10 ngày, với mật độ 10 con/m² mặt nước. Ốc lác thả nuôi không bổ sung thêm thức ăn để đánh giá khả năng khai thác nguồn thức ăn tự nhiên trong ruộng. Thường xuyên theo dõi dịch bệnh để phòng trừ hiệu quả cho từng đối tượng dịch hại. Thu hoạch ốc sau khi thu hoạch lác cối và lúa theo hình thức thu tía các loại ốc lớn đạt giá trị thương phẩm để bán (kích thước và trọng lượng). Những loại ốc nhỏ được tiếp tục nuôi và chăm sóc ở vụ nuôi thứ 2. Chỉ tiêu theo dõi ốc lác bao gồm: kích thước (chiều rộng đo bằng thước kẹp sai số 0,01 mm) và khối lượng (cân điện tử 2 số thập phân). Tính tốc độ tăng trưởng tuyệt đối (g/ngày), tỷ lệ sống (%) và năng suất (kg/m²).

2.3. Phân tích số liệu

Ghi nhận các chi phí đầu tư cho hệ thống canh tác bao gồm: công lao động, vật tư, nhiên liệu và thuê máy móc thiết bị. Tổng thu nhập (năng suất cây trồng và vật nuôi) và đầu ra sản phẩm ở thời điểm thị trường tiêu thụ. Tất cả các số liệu thí nghiệm đều được phân tích thống kê (giá trị trung bình, độ lệch chuẩn, sai số) theo thể thức hoàn toàn ngẫu nhiên. Trong đó, sử dụng phương pháp phân tích phương sai ANOVA và phép thử T-test để so sánh sự khác biệt giữa các giá trị trung bình.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm đất thí nghiệm

Địa điểm thí nghiệm 1, đại diện vùng tây nam sông Hậu thuộc huyện Châu Thành (vị trí từ 9°50' đến 10°5' vĩ độ Bắc; và 105°7' đến 105°17' kinh độ Đông); địa hình thấp dần về phía sông Cái Bé nên mùa mưa ngập lũ 15 ngày, mức ngập hằng năm 0,5-0,7 m, bị nước mặn xâm nhập vào mùa khô. Mô tả phẫu diện đất và chỉ tiêu phân tích trong phòng thí nghiệm (bảng 1) là loại đất phù sa kém phát triển, độ thuần thực 15-50 cm, ở độ sâu 55 cm xuất hiện vật liệu sinh phèn (pH 3,7), mùa khô nước mặn tràn trên bề mặt và thẩm ngang (2,5‰). Mùa mưa nồng độ muối ở tầng đất mặt giảm, nhưng trong kênh mương ảnh hưởng của phèn (độ pH 4,2-5,5) gây khó khăn cho sản xuất.

Địa điểm thí nghiệm 2, đại diện vùng Tứ giác Long Xuyên thuộc huyện Hòn Đất (toạ độ 103°23' kinh độ Đông và 9°48'27" vĩ độ Bắc); địa hình thấp dần về phía biển Tây nên ảnh hưởng ngập lũ hằng năm 0,3 m. Phân tích phẫu diện đất cho biết loại đất phù sa có thành phần cơ giới nặng (tỷ lệ sét cao), đất thuần thực 15-45 cm, ở độ sâu 50 cm xuất hiện vật liệu sinh phèn (pH 3,2-4,2). Đất nhiễm mặn trong mùa khô do thẩm ngang vì nằm trong khu đê bao, độ mặn 2,5-2,8‰. Mùa mưa nồng độ muối ở tầng đất mặt giảm, nhưng độ sâu ≥50 cm nồng độ muối vẫn cao và ảnh hưởng phèn gây khó khăn cho sản xuất nông nghiệp.

Bảng 1. Phân tích đất ở thời điểm (trước và sau) thí nghiệm tại 2 địa điểm nghiên cứu.

Chỉ tiêu	Châu Thành		Hòn Đất	
	HTCT kết hợp		HTCT kết hợp	
	Trước (2022)	Sau (2023)	Trước (2022)	Sau (2023)
pH	3,70	3,66	3,81	4,17
EC (ms/cm)	3,99	1,71	3,86	3,74
Độ mặn (ppt)	2,55	1,10	2,47	2,39
N tổng số (%)	0,16	0,24	0,28	0,24
P tổng số (%)	0,13	0,26	0,15	0,22
K trao đổi (%)	0,58	0,87	0,61	0,77
Hữu cơ (%)	2,86	8,62	5,27	7,36

Ghi chú: Số liệu phân tích đất từ phòng thí nghiệm tháng 4/2022 và tháng 4/2023.

Kết quả phân tích đất trước thí nghiệm ở cả 2 địa điểm đều cho thấy đất có độ phì tiềm tàng cao (bảng 1). Ở điểm Châu Thành, đạm tổng số 0,16-0,28%; lân tổng số 0,13-0,15%; kali trao đổi 0,58-0,61%; hàm lượng hữu cơ khá cao (2,86-5,27%). Tương tự, điểm Hòn Đất, đạm tổng số 0,16-0,17%; lân tổng số 0,27-0,33%; kali trao đổi 0,36-0,93%; hàm lượng hữu cơ khá cao (6,03-8,82%)

Kết quả phân tích đất sau 1 năm ở cả 2 địa điểm cho thấy, độ phì đất đều được cải thiện tốt hơn (bảng 1). Các chỉ tiêu dinh dưỡng đất ở HTCT kết hợp đều được cải thiện tốt hơn canh tác lúa. Cụ thể, độ mặn đều giảm (từ 2,5‰ xuống 1‰) ở cả 2 địa điểm so với canh tác lúa (giữ khoảng 2‰); hàm lượng % đạm, lân và kali được cải thiện tăng hơn ruộng canh tác lúa. Đặc biệt, chất hữu cơ tăng khá (từ 2,86 lên 8%). Điều này cho thấy HTCT kết hợp không những cải thiện độ pH và mặn trong đất, mà còn cải thiện độ phì đất tốt hơn canh tác lúa 2 vụ/năm.

3.2. Phân tích chỉ tiêu nông học

3.2.1. Chỉ tiêu nông học đối với cây lúa

Kết quả phân tích ở vụ lúa hè thu cho thấy, không khác biệt các chỉ tiêu nông học và năng suất lúa giữa 2 địa điểm thí nghiệm (bảng 2), nhưng có khác biệt ở vụ đông xuân. Chiều cao cây lúc thu hoạch ở điểm Châu Thành thấp hơn điểm Hòn Đất (104 so với 117 cm) và số bông/m² cũng thấp hơn (303 so với 459 bông). Mặc dù trọng lượng hạt 100 bông không khác biệt, nhưng năng suất hạt ở điểm Châu Thành thấp hơn Hòn Đất (5,10 so với 7,63 tấn/ha). Kết quả năng suất lúa ở thí nghiệm này là phù hợp với nghiên cứu của P.T. Vũ và cs (2020) [29] và các thành phần năng suất lúa ở điểm Châu Thành thấp hơn điểm Hòn Đất.

Bảng 2. Các chỉ tiêu nông học cây lúa vụ hè thu và đông xuân ở 2 địa điểm thí nghiệm.

Chỉ tiêu	Châu Thành	Hòn Đất	Khác biệt
1) Vụ hè thu			
- Cao cây (cm)	112,7±1,8	115,7±2,6	ns
- Số bông/m ²	407,7±14,3	368,3±25,9	ns
- Trọng lượng hạt 100 bông (g)	118,5±6,8	126,3±4,5	ns
- Năng suất (tấn/ha)	4,83±0,33	4,63±0,19	ns
2) Vụ đông xuân			
- Cao cây (cm)	104,0±0,6	117,4±3,5	*
- Số bông/m ²	303,0±12,5	458,7±9,3	**
- Trọng lượng 100 bông (g)	168,8±5,6	166,5±4,2	ns
- Năng suất (tấn/ha)	5,10±0,06	7,63±0,19	**

Ghi chú: ns: không có khác biệt, *: khác biệt ở mức 5% , **: khác biệt ở mức 1% qua kiểm định T_{test}.

3.2.2. Chỉ tiêu nông học đối với cây lác cói

Kết quả phân tích các chỉ tiêu nông học vụ 1 (bảng 3) cho thấy, không có sự khác biệt về chiều cao cây (145-146 cm), trọng lượng tươi (8.922 so với 11.793 g/m²), trọng lượng khô

(2.489 so với 2.333 g/m²) và tổng sinh khối khô (24,9 so với 23,2 tấn/ha) giữa 2 điểm thí nghiệm. Tuy nhiên, có khác biệt chiều rộng cây (điểm Châu Thành lớn hơn điểm Hòn Đất: 3,47 so với 2,84 mm); tỷ lệ (%) khô/tươi cũng cao hơn (28 so với 20%). Kết quả này cho thấy, kích thước cây lác cói ở điểm Châu Thành lớn hơn Hòn Đất nên năng suất cói cũng cao hơn (24,9 so với 23,2 tấn/ha).

Bảng 3. So sánh các chỉ tiêu nông học cây lác cói ở 2 địa điểm thí nghiệm.

Chỉ tiêu	Vụ 1			Vụ 2		
	Châu Thành	Hòn Đất	Khác biệt	Châu Thành	Hòn Đất	Khác biệt
Cao cây (cm)	145,6±7,3	144,7±4,4	ns	182,1±2,3	169,3±4,9	*
Rộng cây (cm)	3,47±0,13	2,84±0,42	*	4,25±0,20	3,18±0,29	*
Số cây/m ²	783±67	1.321±98	**	458±49	661±50	*
Trọng lượng tươi (g/m ²)	8.922±1.415	11.793±818	ns	10.153±1.148	8.187±337	ns
Trọng lượng khô (g/m ²)	2.489±321	2.322±159	ns	1.328±148	1.693±139	ns
Tỷ lệ (%) khô/tươi	28,2±1,1	19,7±0,4	**	13,2±1,2	20,7±1,3	**
Năng suất (tấn/ha)	24,89±3,21	23,22±1,59	ns	13,28±1,48	16,93±1,39	ns

Ghi chú: ns: không có khác biệt, *: khác biệt ở mức 5% , **: khác biệt ở mức 1% qua kiểm định T_{test}.

Kết quả phân tích vụ 2 cho thấy, kích thước cây ở điểm Châu Thành đều lớn hơn ở điểm Hòn Đất, mặc dù mật độ cây/m² thì ngược lại. Cụ thể, chiều cao cây điểm Châu Thành cao hơn Hòn Đất (182 so với 169 cm), chiều rộng cây 4,3 mm (cao hơn 3,2 mm), nhưng số cây/m² thấp hơn (458 so với 661 cây). Trọng lượng tươi và khô khác biệt không ý nghĩa thống kê (10.153 so với 8.187 g/m²; và 1.328 so với 1.693 g/m², tương ứng), nhưng tỷ lệ (%) khô/tươi điểm Châu Thành thấp hơn Hòn Đất (13,2 so với 20,7%) nên tổng sinh khối khô không khác biệt nhau (13,3 so với 16,9 tấn/ha). Kết quả này tương đương năng suất 20,6 tấn/ha/vụ [30] và phù hợp lác cói trồng tại huyện Càng Long, tỉnh Vĩnh Long [31, 32]. Số liệu này cho thấy, cây lác cói kích thước lớn sẽ mang lại giá trị kinh tế cao hơn trong khai thác sử dụng ngành tiểu thủ công nghiệp như: lấy sợi, dệt chiếu và nguyên liệu đan lát khác.

3.2.3. Chỉ tiêu nông học đối với ốc lác

Kết quả phân tích ở bảng 4 cho thấy, kích thước, trọng lượng và tốc độ tăng trưởng ốc nuôi ở 2 điểm thí nghiệm không khác biệt nhau. Trọng lượng ốc giống lúc thả 6 g/con, sau 150 ngày nuôi thì trọng lượng thu hoạch bình quân 13 g/con, tốc độ tăng trưởng khoảng 0,05 g/ngày. Tỷ lệ sống ở điểm Châu Thành cao hơn ở điểm Hòn Đất (79% so với 53%) nên năng suất thu hoạch cũng cao hơn (1.020 so với 647 kg/ha). Sự tăng trưởng ốc lác ở thí nghiệm này thấp [33], do ốc nuôi không bổ sung thêm thức ăn mà tận dụng nguồn thức ăn tự nhiên sẵn có trong ruộng lác cói. Tỷ lệ sống của ốc ở thí nghiệm này cũng thấp (53-79%) nên năng suất đạt thấp.

Bảng 4. Khối lượng, chiều rộng, tỷ lệ sống và năng suất ốc ở 2 ruộng thí nghiệm.

Chỉ tiêu	Châu Thành	Hòn Đất	Khác biệt
Mật độ nuôi (con/m ²)	10	10	ns
Trọng lượng ban đầu (g/con)	6,00±0,2	6,33±0,1	ns
Trọng lượng thu hoạch (g/con)	12,67±0,67	12,67±1,67	ns
Chiều dài thu hoạch (mm)	32,57±0,22	33,67±0,88	ns
Chiều rộng thu hoạch (mm)	24,80±0,11	24,30±0,67	ns
Tăng trưởng (g/ngày)	0,05±0,01	0,04±0,01	ns
Tỷ lệ sống (%)	78,5±10,5	52,8±7,1	ns
Năng suất (kg/ha)	1.020±92,9	647±53,2	*

Ghi chú: ns: không có khác biệt, *: khác biệt ở mức 5% , **: khác biệt ở mức 1% qua kiểm định T_test.

3.2.4. Chỉ tiêu nông học đối với cá rô phi

Kết quả phân tích ở bảng 5 cho thấy, cá rô phi nuôi ở điểm Châu Thành tăng trưởng tốt hơn điểm Hòn Đất. Mật độ cá nuôi, trọng lượng cá giống và thời gian nuôi tương đương nhau, nhưng trọng lượng cá thu hoạch ở Châu Thành cao hơn ở Hòn Đất (150 g/con so với 76 g/con), kích thước cá lớn hơn (dài 20 cm so với 17 cm) và tốc độ tăng trọng cá cao hơn (0,96 g/ngày so với 0,45 g/ngày). Do vậy, năng suất cá ở điểm Châu Thành cao hơn ở điểm Hòn Đất (541 so với 226 kg/ha) do tỷ lệ sống của cá cao hơn (36 so với 30%). Mặc dù, tốc độ tăng trưởng cá rô phi ở thí nghiệm này thấp hơn 1,09±0,33 g/ngày [34, 35], nhưng cá tăng trưởng nhanh và sinh sản tốt trong môi trường nước mặn.

Bảng 5. Trọng lượng, chiều dài, tỷ lệ sống và năng suất cá rô phi nuôi ở 2 ruộng thí nghiệm.

Chỉ tiêu	Châu Thành	Hòn Đất	Khác biệt
Mật độ nuôi (con/m ²)	1,0	1,0	ns
Trọng lượng ban đầu (g/con)	7,0±0,2	8,0±0,1	ns
Thời gian nuôi (ngày)	150	150	ns
Trọng lượng thu hoạch (g/con)	150,3±20,5	76,0±1,5	*
Chiều dài thân (cm)	20,0±0,6	16,8±0,3	*
Tăng trọng (g/ngày)	0,96±0,13	0,45±0,01	*
Tỷ lệ sống (%)	36,4±1,5	29,7±1,1	*
Năng suất (kg/ha)	541,4±52,1	226,1±10,7	*

Ghi chú: ns: không có khác biệt, *: khác biệt ở mức 5% , **: khác biệt ở mức 1% qua kiểm định T_test.

3.3. Phân tích hiệu quả tài chính toàn phần

Kết quả phân tích hiệu quả tài chính toàn phần tại 2 địa điểm thí nghiệm cho thấy, HTCT kết hợp đều mang lại hiệu quả cao hơn độc canh 2 vụ lúa/năm (bảng 6). Ở điểm Châu Thành, lợi nhuận HTCT kết hợp thu được cao hơn canh tác lúa (267,5 triệu so với 21,7 triệu đồng/ha) do tổng thu nhập

cao hơn (433,3 so với 72 triệu đồng/ha), mặc dù tổng chi phí sản xuất ở HTCT có cao hơn (165,8 so với 50,3 triệu đồng/ha). Tương tự, ở điểm Hòn Đất cũng cho thấy, HTCT kết hợp mang lại lợi nhuận cao hơn độc canh lúa (261,7 so với 40,1 triệu/ha) do tổng thu nhập cao hơn (429,2 so với 90,7 triệu đồng/ha), tổng chi phí đầu tư cũng cao hơn (167,5 so với 50,6 triệu đồng/ha). Kết quả phân tích này cho biết, HTCT kết hợp trên vùng đất nhiễm phèn mặn đang mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn độc canh lúa hiện nay.

Kết quả này củng cố thêm rằng, sử dụng đa dạng nguồn tài nguyên đất ngập nước (nuôi cá, ốc và cây lác cói) đóng góp tăng mức thu nhập hằng năm hộ gia đình địa phương [36-38]. Hơn nữa, cây lác cói có tầm quan trọng khi là nguồn cung cấp thực phẩm, thức ăn gia súc, nguyên liệu làm thuốc, cùng với các nguyên liệu xây dựng, dệt thảm và làm nước hoa ở các vùng châu Phi và châu Á [39]. Như vậy, các nghiên cứu tập trung vào việc chuyển đổi HTCT kết hợp với ruộng lúa để giảm bớt rủi ro trong sản xuất, sắp xếp lại theo thứ bậc của hệ sinh thái nông nghiệp nên được đưa vào khung sinh kế bền vững trong tương lai.

Bảng 6. So sánh hiệu quả tài chính giữa hệ thống canh tác kết hợp với chuyên canh lúa ở 2 địa điểm thí nghiệm (triệu đồng/ha/năm).

Tiêu chí	Châu Thành			Hòn Đất		
	HTCT kết hợp	Lúa 2 vụ	Khác biệt	HTCT kết hợp	Lúa 2 vụ	Khác biệt
1) Tổng chi	165,75±2,88	50,34±0,59	**	167,50±2,59	50,64±1,68	**
- Vật tư	52,50±0,00	28,64±0,00	**	52,50±0,00	28,64±0,00	**
- Lao động	84,75±1,23	7,50±0,25	**	85,00±878	7,50±0,72	**
- Thuê máy	28,50±1,67	14,20±0,34	**	30,00±1.790	14,50±0,96	**
2) Tổng thu	433,26±41,04	72,03±2,78	**	429,22±27,03	90,77±2,75	**
3) Tổng lợi nhuận	267,51±38,21	21,69±2,19	**	261,72±24,47	40,13±1,32	**
4) Tỷ suất lời/vốn	2,61±0,20	2,86±0,08	ns	2,56±0,12	3,58±0,05	**

Ghi chú: ns: không có khác biệt, *: khác biệt ở mức 5% , **: khác biệt ở mức 1% qua kiểm định T_test. (giá lúa thời điểm thị trường 7.200 đồng/kg ở Châu Thành và 7.400 đồng/kg ở điểm Hòn Đất; giá lác cói khô thời điểm 10.000 đồng/kg; giá ốc lác thương phẩm thời điểm 40.000 đồng/kg; giá cá thương phẩm thời điểm 25.000 đồng/kg).

4. Kết luận

Đất thí nghiệm có các chỉ tiêu pH, EC, độ mặn và mức độ dinh dưỡng phù hợp cho cây lúa, lác cói, ốc lác và cá rô phi sinh trưởng phát triển tốt. Hệ thống canh tác kết hợp cải thiện độ pH, giảm độ mặn, tăng hàm lượng đạm, lân, kali và chất hữu cơ trong đất so với canh tác 2 vụ lúa/năm.

Mức độ phèn và mặn không ảnh hưởng nhiều đến các chỉ tiêu nông học và năng suất lúa ở cả 2 điểm thí nghiệm trong vụ hè thu (mùa mưa), nhưng ảnh hưởng canh tác lúa ở vụ đông xuân (mùa khô). Cụ thể, năng suất lúa ở điểm Châu Thành bị ảnh hưởng nhiều hơn ở điểm Hòn Đất (đạt 5,10 so với 7,63 tấn/ha).

Cây lác cói phát triển tốt trong điều kiện pH và độ mặn của thí nghiệm. Trồng lác cói ở điểm Châu Thành có kích thước lớn hơn ở điểm Hòn Đất (cả chiều cao và chiều rộng cây). Ốc lác nuôi ở điểm Châu Thành có tỷ lệ sống cao hơn ở điểm Hòn Đất (79 so với 53%) nên năng suất ốc thu hoạch cũng cao hơn (1.020 so với 647 kg/ha). Trọng lượng cá rô phi thu hoạch ở Châu Thành cao hơn ở Hòn Đất (150 so với 76 g/con), kích thước cá lớn hơn (dài 20 so với 17 cm) và tốc độ tăng trọng cá cao hơn (0,96 so với 0,45 g/ngày). Do vậy, năng suất cá ở điểm Châu Thành cao hơn ở điểm Hòn Đất (541 so với 226 kg/ha); do tỷ lệ sống của cá cao hơn (36 so với 30%). Phân tích hiệu quả tài chính toàn phần giữa 2 HTCT tại 2 địa điểm thí nghiệm cho thấy, HTCT kết hợp đều mang lại hiệu quả cao hơn độc canh 2 vụ lúa/năm. Ở điểm Châu Thành, lợi nhuận HTCT kết hợp thu được cao hơn lúa 2 vụ (267,5 so với 21,7 triệu đồng/ha). Tương tự, ở điểm Hòn Đất thì HTCT kết hợp mang lại lợi nhuận cao hơn độc canh lúa (261,7 so với 40,1 triệu/ha). Kết quả phân tích này cho biết, HTCT kết hợp trên vùng đất nhiễm phèn mặn đang mang lại hiệu quả kinh tế hơn độc canh lúa hiện nay.

Nhóm tác giả kiến nghị nên sử dụng đa dạng nguồn tài nguyên đất ngập nước ven biển để nuôi cá, kết hợp với ốc và loại cây thủy sinh (như: lác cói) làm tăng thêm thu nhập hằng năm hộ gia đình ở địa phương nghiên cứu. Tuy nhiên, cần nghiên cứu đánh giá thêm các chỉ tiêu môi trường nước và đất ở các năm tiếp theo để có bộ số liệu phục vụ đánh giá xác thực hơn trong thời gian tới.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện từ kinh phí của đề tài cấp Bộ “Nghiên cứu và xây dựng mô hình canh tác tổng hợp bền vững cho đất chuyên canh lúa bị nhiễm phèn mặn tại vùng ven Đồng bằng sông Cửu Long” mã số B2022-TKG-06 bằng nguồn ngân sách nhà nước. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] L.C. Dung, V.V. Ha, V.V. Tuan, et al. (2017), “Financial capacity of rice-based farming households in the Mekong delta, Vietnam”, *Asian Journal of Agriculture and Development*, **14**(1), pp.73-87.

[2] V.V. Ha (2020), *Diversity Analysis in Agricultural Production in Relation to Income and Food Security of Farmer Households in The Mekong Delta*, Doctoral Thesis, Can Tho University (in Vietnamese).

[3] N.N. De (2006), *Farmers, Agriculture and Rural Development in The Mekong Delta of Viet Nam*, Education Publishing House, 206pp (in Vietnamese).

[4] D.K. Nhan (2009), “Yields and economic return of high-yielding rice production in the Mekong delta in the period of 1995-2006”, *Journal of Science, Can Tho University*, **12**, pp.212-218 (in Vietnamese).

[5] P.V. Toan (2013), “The situation of pesticide use and several of reduced measures for improper pesticide use in rice production in the Mekong delta”, *Journal of Science, Can Tho University*, **28**, pp.47-53 (in Vietnamese).

[6] L.A. Tuan (2012), *Impact of Climate Change on Rice Production*, Ho Chi Minh City Agricultural Publishing House, 184pp (in Vietnamese).

[7] Kien Giang Provincial People’s Committee (2017), *Socio-Economic Report in 2017 and Mission Directions for 2018* (in Vietnamese).

[8] N.Q. Khuong, C.N.N. Khanh, N.N. Hung (2018), “Effects of different salinity levels of irrigated water on growth, yield and proline production of rice varieties (*Oryza sativa* L.) grown on salt-affected soil in greenhouse”, *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **16**(7), pp.671-681 (in Vietnamese).

[9] V.T. Guong, N.M. Dong, C.M. Khoi (2010), “Soil organic matter quality and nitrogen supplying capacity in continuously triple rice and rice - upland crop rotation systems”, *Journal of Science, Can Tho University*, **16b**, pp.147-154 (in Vietnamese).

[10] N.T. Long, N.T. Phuong (2010a), “An analysis of technical and economic aspects of main coastal aquaculture models in Soc Trang province”, *Journal of Science, Can Tho University*, **14**, pp.222-232 (in Vietnamese).

[11] L.Q. Tri, V.T. Guong, N.H. Kiet (2009), *Assessing The Change in Quality of Shrimp Farming Land, Saline-Brackish in The Coastal Area of Soc Trang Province*, The 7th Agricultural Technology Extension Forum 2009, Ho Chi Minh City Agricultural Publishing House, pp.55-70 (in Vietnamese).

[12] N.T. Long, D.V. Hao, L.X. Sinh (2010b), “An analysis of technical and economic aspects of black tiger shrimp intensive culture in Soc Trang province”, *Journal of Science, Can Tho University*, **14**, pp.119-127 (in Vietnamese).

[13] L.T.P. Mai, D.V. Ni, T.N. Hai (2014), “Analysis of technical and financial aspects of intensive tiger shrimp (*Penaeus monodon*) farming in Soc Trang, Bac Lieu and Ca Mau provinces”, *Journal of Science, Can Tho University*, **2**, pp.114-122 (in Vietnamese).

[14] L.T. Son, T.Q. Thu, N.C. Thanh, et al. (2014), “Environmental pollution at typical marine fish cage culture areas: Case study at Cat Ba - Hai Phong”, *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, **14**(3), pp.265-271, DOI: 10.15625/1859-3097/14/3/3983 (in Vietnamese).

[15] N.T. Loc, V.T.C. Thu, N.T. Linh, et al. (2015), “Evaluation of treatment efficiency of domestic wastewater by aquatic plants”, *Journal of Science, Can Tho University, Issue: Environment and Climate Change*, pp.119-128 (in Vietnamese).

[16] N.H. Dong, B.V. Hat, T.T. Tu (2019), “Research and application of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides* L.) in wastewater treatment from cassava starch processing”, *The 3rd Science and Technology Conference: Effective Management of Natural Resources and Environment Towards Green Growth* (in Vietnamese).

[17] P.V. Ngot, N.T. Nhan, D.V. Son (2014), “Species composition and the distribution of wetland plants in Duc Hue district, Long An province”, *Journal of Science, Ho Chi Minh City University of Education*, **58**, pp.50-65 (in Vietnamese).

[18] P.T. Hang, P.T. Dat, N.T.T. Nien, et al. (2022), “Research on species diversity and assessment of biodiversity indices of aquatic plants in different habitats in Cu Lao Dung district, Soc Trang province”, *Journal of Science, Can Tho University*, **58**(2A), pp.140-150, DOI: 10.22144/ctu.jvn.2022.044 (in Vietnamese).

[19] N.V. Cuong (2012), *Research on The Ability of Sedge Plants to Absorb Ammonium and Phosphate*, Undergraduate thesis, Hai Phong Private University (in Vietnamese).

- [20] L.M. Toan, V.V. Sang, T.D. Khuyen (2012), "Effect of salinity on reproductive performance of selected brackish water Nile tilapia strain (*Oreochromis niloticus*)", *Vietnam Journal of Science & Development*, **10(7)**, pp.993-999 (in Vietnamese).
- [21] V. Nico (2002), *Interactions Between Rice and Fish Culture in Concurrent Rice-Fish Systems*, Ph.D. Thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- [22] M. Shamita, G.A.K.M. Pinak, L. Amin, et al. (2014), "RAPD based genetic diversity of freshwater snail, *Pila gracilis* in Bangladesh", *American International Journal of Research in Formal, Applied & Natural Sciences*, **7(1)**, pp.91-96.
- [23] H.N. Ting, J. Ekgachai, C. Samol, et al. (2020), "Annotated checklist of freshwater molluscs from the largest freshwater lake in Southeast Asia", *ZooKeys*, **958**, pp.107-141, DOI: 10.3897/zookeys.958.53865.
- [24] N.T.T. Thao, L.V. Binh (2017), "Comparing morphological and reproductive biology characteristics of two fresh-water snail species, *Pila polita* and *Pila gracilis* from Dong Thap province", *Vietnam Journal of Agricultural Sciences*, **15(11)**, pp.1509-1519 (in Vietnamese).
- [25] R.C. Joshi, R.H. Cowie, L.S. Sebastian (2017), *Biology and Management of Invasive Apple Snails*, Philippine Rice Research Institute (PhilRice), 406pp.
- [26] P. Piyaruk (2017), *Impacts of Golden Apple Snail (Pomacea canaliculata) on Native Apple Snails (Pila spp.)*, Dissertation, Burapha University.
- [27] D.V. Tu (2015), "Freshwater snails of Vietnam: Diversity and conservation status", *The 6th Vietnam National Scientific Conference on Ecology and Biological Resources*, pp.977-986 (in Vietnamese).
- [28] D.D. Sang, N.T.H. Thinh (2017), "The status and conservation of *Pila polita* (Deshayes, 1839) in the Northwestern Vietnam (Gastropoda: Ampullariidae)", *The 7th Vietnam National Scientific Conference on Ecology and Biographical Resources*, pp.903-908 (in Vietnamese).
- [29] P.T. Vu, P.H. Vu, P.T.T. Chinh, et al. (2020), "Orientation of agricultural land use for social-economic development in Hon Dat district, Kien Giang province", *Vietnam Soil Science*, **59**, pp.126-132 (in Vietnamese).
- [30] L.H. Anh, N.T. Canh (2015), "Economic efficiency of slow release fertilizer application in sedge production in Nga Son district, Thanh Hoa province", *Vietnam Journal Science & Development*, **13(5)**, pp.825-832 (in Vietnamese).
- [31] N.H. Ung, D.H. Thai, P.Q. Nam, et al. (2020), "Cultivation status, pest management methods and insect composition in sedge (*Cyperus malaccensis* Lam) farming in Cang Long district, Tra Vinh province", *Hue University Journal of Science: Agriculture and Rural Development*, **129(3D)**, pp.99-112 DOI: 10.26459/hueuni-jard.v129i3D.5737 (in Vietnamese).
- [32] P.T.X. Hue (2019), "Analyzing the effectiveness of planting cyperaceae in Vung Liem district, Vinh Long province", *Vietnam Journal of Industry and Trade*, **5**, pp.49-53 (in Vietnamese).
- [33] L.V. Binh, N.T.T. Thao (2017), "Effects of stocking densities in hapa-net on the growth and survival rate of black apple snail (*Pila polita*)", *Vietnam Journal of Agricultural Science*, **15(6)**, pp.746-754 (in Vietnamese).
- [34] L.V. Binh, N.T.T. Thao (2020), "Reproductive biology of black apple snail (*Pila polita*) in the Mekong Delta of Vietnam", *CTU Journal of Science, Can Tho University*, **56(2B)**, pp.117-126, DOI: 10.22144/ctu.jvn.2020.038 (in Vietnamese).
- [35] A.P. Shoko, S.M. Limbu, H.D.J. Mrosso, et al. (2015), "Reproductive biology of female Nile tilapia *Oreochromis niloticus* (Linnaeus) reared in monoculture and polyculture with African sharptooth catfish *Clarias gariepinus* (Burchell)", *SpringerPlus*, **4**, DOI: 10.1186/s40064-015-1027-2.
- [36] D.B. Juffe, W.R.T. Darwall (eds.) (2012), "Assessment of the socio-economic value of freshwater species for the northern African region", *Gland, Switzerland and Málaga, Spain: IUCN*, **IV**, 84pp.
- [37] K. Jana, S.K. Das, A.M. Puste (2015), "Production economics of mat-sedges (*Cyperus tegetum* Roxb.) cultivation as influenced by water management practices for economic stability of resource-poor rural people of west Bengal, India", *International Journal of Environmental & Agriculture Research (IJOEAR)*, **1(2)**, pp.27-32.
- [38] V.V. Ha, H.B. Di, N.V. Phuoc (2023), "Improving profitability of integrated rice-shrimp farming in brackish area: A case study of Mekong delta, Vietnam", *Indonesian Aquaculture Journal*, **18(2)**, pp.123-131, DOI: 10.15578/iaj.18.2.2023.123-131.
- [39] J.A.F. Benazir, V. Manimekalai, P. Ravichandram (2010), "Sedge fibers and strands", *BioResource*, **5(2)**, pp.951-967, DOI: 10.15376/biores.5.2.951-967.

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 67 - Number 7 - July 2025

Tổng hợp và ứng dụng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong cảm biến điện hóa nhằm xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion.

Cao Thị Thanh, Nguyễn Thị Huyền, Phạm Văn Trinh, Nguyễn Văn Tú, Phạm Thanh Bình, Lê Thị Quỳnh Xuân, Nguyễn Ngọc Anh, Lương Trúc Quỳnh Ngân, Vũ Xuân Hòa, Hiroya Abe, Nguyễn Văn Chúc

Tổng quan các phương pháp và công nghệ đo độ mặn trong nước hiện nay.

Lê Nguyên Ngân, Nguyễn Văn Hà, Bùi Minh Thắng, Trần Văn Danh, Ngô Hoàng Nhật Vi, Nguyễn Minh Nhật, Đặng Thị Mỹ Dung, Đoàn Đức Chánh Tín, Đặng Mậu Chiến

Nâng cao vận tốc gió tới hạn cho cầu nhịp lớn bằng cách lắp các tấm mỏng lên các dây cáp về một phía của dầm cầu.

Trần Ngọc An, Vũ Thị Khánh Chi, Nguyễn Thiện Thành

Tính toán trao đổi nhiệt từ các hạt đến bề mặt trao đổi nhiệt trong công đoạn làm nguội của sấy đường tinh luyện bằng phương pháp tầng sôi xung khí.

Phạm Quang Phú, Bùi Trung Thành, Lê Anh Đức

Tổng hợp copolymer cấu trúc phân nhánh trên cơ sở đơn vị dithienopyrrole và triphenylamine bằng phương pháp ghép đôi trực tiếp trong điều kiện aerobic.

Trần Đức Châu, Trần Lê Hải, Nguyễn Quốc Việt, Lưu Hoàng Tâm, Nguyễn Hữu Tâm, Nguyễn Trần Hà

Nghiên cứu khả năng loại bỏ bụi mịn và vi khuẩn trong không khí bằng thiết bị lọc không khí kiểu ướt cải tiến.

Mai Thị Xuân, Nguyễn Thị Nhiệm, Đoàn Thị Hải, Phạm Thị Hồng, Trần Quang Vinh

Đánh giá hiện trạng nuôi trồng, tốc độ sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan rong sụn *Kappaphycus alvarezii* (Doty) ở Việt Nam.

Lê Thanh Tùng, Trần Mai Đức, Đỗ Anh Duy, Nguyễn Văn Nguyên, Lê Trọng Nghĩa, Trương Văn Tuấn, Trần Văn Huỳnh

Ảnh hưởng của điều kiện sấy đến chất lượng bột từ gạo Huyết Rồng (*Oryza sativa* L.).

Trần Chí Nhân, Nguyễn Ngọc Hân, Võ Thị Hoàng Oanh, Phan Tấn Tài, Lê Uyển Nhi, Đỗ Thị Tuyết Nhung

Đặc điểm lâm sàng, cận lâm sàng viêm phổi nhiễm *Mycoplasma pneumoniae* mang gen kháng macrolid ở trẻ em.

Nguyễn Thị Thanh Phúc, Trần Thanh Tú, Phùng Thị Bích Thủy, Vũ Thị Tâm, Phan Ngọc, Nguyễn Thủy Dung, Hoàng Thị Thanh Mai, Trần Thị Sinh

Nghiên cứu đa hình 4G/5G gen *PAI-1* ở phụ nữ có tiền sử sảy thai, thai chết lưu liên tiếp.

Nguyễn Thanh Huyền, Lương Thị Lan Anh, Vũ Thị Hà, Tạ Đình Đức, Trịnh Thị Quế, Đoàn Thị Kim Phượng

Nghiên cứu điều chế nguyên liệu cho phân bón lá silica từ natri metasilicat pentahydrat và tro trấu.

Đoàn Thị Thu Hiền, Nguyễn Nho Lân, Hoàng Văn Đức, Trần Xuân Vinh, Vũ Thị Phước, Nguyễn Thị Mến, Nguyễn Thị Kim Dung

Nghiên cứu tác nhân *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* gây bệnh héo vàng hại cây chuối già tại huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai (cũ).

Trần Thị Vân, Nguyễn Thị Ngọc An, Văn Thị Thiên Thư, Đinh Quốc Toàn, Phan Thị Phương Trang, Lê Đình Đôn

Đánh giá hệ thống canh tác kết hợp trên vùng đất chua phèn và xâm nhập nước mặn tại vùng ven biển tỉnh Kiên Giang.

Võ Văn Hà, Huỳnh Bá Di

1 Fabrication and application of Gr/CNTs/AuNPs hybrid material in electrochemical sensor for determining the concentration of fenitrothion pesticide residues.

Thi Thanh Cao, Thi Huyen Nguyen, Van Trinh Pham, Van Tu Nguyen, Thanh Binh Pham, Thi Quynh Xuan Le, Ngoc Anh Nguyen, Truc Quynh Ngan Luong, Xuan Hoa Vu, Hiroya Abe, Van Chuc Nguyen

7 Review of current methods and technologies for measuring water salinity. Nguyen Ngan Le, Van Ha Nguyen, Minh Thang Bui, Van Danh Tran, Hoang Nhat Vi Ngo, Minh Nhat Nguyen, Thi My Dung Dang, Duc Chanh Tin Doan, Mau Chien Dang

17 Improving the critical flutter wind speed of long-span bridges by installing flaps on one side of the hangers.

Ngoc An Tran, Thi Khanh Chi Vu, Thien Thanh Nguyen

21 Calculation on heat transfer from the particles to the heat exchange surface during the cooling stage of refined standard sugar drying using the pulsed fluidised bed.

Quang Phu Pham, Trung Thanh Bui, Anh Duc Le

28 Synthesis of branched copolymer based on dithienopyrrole and triphenylamine units by direct coupling method under aerobic conditions.

Duc Chau Tran, Le Hai Tran, Quoc Viet Nguyen, Hoang Tam Luu, Huu Tam Nguyen, Tran Ha Nguyen

34 Elimination of fine dust and airborne bacteria using an improved wet-type air purifier.

Thi Xuan Mai, Thi Nhiem Nguyen, Thi Hai Doan, Thi Hong Pham, Quang Vinh Tran

40 Evaluating the cultivation status, growth rate, carrageenan content and quality of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) in Vietnam.

Thanh Tung Le, Mai Duc Tran, Anh Duy Do, Van Nguyen Nguyen, Trong Nghia Le, Van Tuan Truong, Van Huynh Tran

48 Effects of drying conditions on the quality of powder from Huyet Rong rice (*Oryza sativa* L.).

Chi Nhan Tran, Ngoc Han Nguyen, Thi Hoang Oanh Vo, Tan Tai Phan, Uyen Nhi Le, Thi Tuyet Nhung Do

52 The clinical and paraclinical characteristics of *Mycoplasma pneumoniae* pneumonia with macrolide-resistant genes in children.

Thi Thanh Phuc Nguyen, Thanh Tu Tran, Thi Bích Thủy Phùng, Thi Tam Vu, Ngoc Phan, Thủy Dung Nguyen, Thi Thanh Mai Hoang, Thi Sinh Tran

56 Study of 4G/5G polymorphism of the plasminogen activator inhibitor-1 (*PAI-1*) gene in women with a history of recurrent pregnancy loss.

Thanh Huyen Nguyen, Thi Lan Anh Luong, Thi Ha Vu, Dinh Duc Ta, Thi Que Trinh, Thi Kim Phượng Doan

61 Preparation of raw material for silica foliar fertiliser from sodium metasilicate pentahydrate and rice husk ash.

Thi Thu Hien Doan, Nho Lan Nguyen, Van Duc Hoang, Xuan Vinh Tran, Thi Phuoc Vu, Thi Men Nguyen, Thi Kim Dung Nguyen

67 Studying *Fusarium oxysporum* f.sp. *cubense* wilt disease on Cavendish banana in Trảng Bom district, Dong Nai province.

Thi Van Tran, Thi Ngoc An Nguyen, Thi Thiên Thu Vân, Quoc Toan Dinh, Thi Phương Trang Phan, Dinh Don Le

74 Evaluation of integrated farming system on acidic soil and saltwater intrusion in the coastal area of Kien Giang province.

Van Ha Vo, Ba Di Huynh