



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 62 - Số 11 - Tháng 11 năm 2020

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Nguyễn Văn Hiệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Nguyễn Việt Anh - Trường Đại học Xây dựng
Bùi Chí Bửu - Viện Khoa học Kỹ thuật Nông nghiệp Miền Nam
Vũ Dũng - Hội Tâm lý học Việt Nam
Trần Thọ Đạt - Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
Nguyễn Đình Đức - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Vũ Minh Giang - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trương Nam Hải - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
Từ Quang Hiến - Trường Đại học Nông lâm Thái Nguyên
Phạm Huy Khang - Trường Đại học Giao thông Vận tải
Phạm Gia Khánh - Chủ tịch Hội Ghép tạng Việt Nam
Hồ Đắc Lộc - Trường Đại học Kỹ thuật Công nghệ TP Hồ Chí Minh
Nguyễn Thị Mỹ Lộc - Trường Đại học Giáo dục - Đại học Quốc gia Hà Nội
Bành Tiến Long - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Lê Quan Nghiệm - Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Nguyễn Thanh Phương - Trường Đại học Cần Thơ
Nguyễn Thanh Thủy - Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội
Phạm Hùng Việt - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

TỔNG BIÊN TẬP

Đặng Ngọc Bảo

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng
Nguyễn Thị Hương Giang

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Nguyen Van Hieu - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Buu - Institute of Agricultural Science for Southern Vietnam
Vu Dung - Vietnam Association of Social Psychology
Tran Tho Dat - National Economics University
Nguyen Dinh Duc - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Vu Minh Giang - Vietnam National University, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tu Quang Hien - Thai Nguyen University of Agriculture and Forestry
Pham Huy Khang - University of Transport and Communications
Pham Gia Khanh - President of Vietnam Society of Organ Transplantation
Ho Duc Loc - Ho Chi Minh City University of Technology
Nguyen Thi My Loc - University of Education, Vietnam National University, Hanoi
Banh Tien Long - Hanoi University of Science and Technology
Le Quan Nghiem - University of Medicine and Pharmacy of Ho Chi Minh City
Mai Trong Nhuan - Vietnam National University, Hanoi
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology - Vietnam National University, Hanoi
Pham Hung Viet - VNU University of Science

EDITOR-IN-CHIEF

Dang Ngoc Bao

DEPUTY EDITORS

Nguyen Thi Hai Hang
Nguyen Thi Huong Giang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Dinh Thi Luan

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
Tạp chí điện tử: b.vjst.vn

EDITORIAL OFFICE

113 Tran Duy Hung Str. - Cau Giay Dist. - Hanoi
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khcnvn@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 1153/GP-BTTTT ngày 26/7/2011
Số 2528/GP-BTTTT ngày 26/12/2012
Số 592/GP-BTTTT ngày 28/12/2016
Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No.1153/GP-BTTTT 26th July 2011
No.2528/GP-BTTTT 26th December 2012
No.592/GP-BTTTT 28th December 2016

Biến tính vải sợi cotton bằng các copolyme alkylmethacrylate siêu kỵ nước

Lê Đức Mạnh*, Đinh Thị Vân, Nguyễn Chí Cường

Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Ngày nhận bài 31/3/2020; ngày chuyển phản biện 6/4/2020; ngày nhận phản biện 5/5/2020; ngày chấp nhận đăng 13/5/2020

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vải cotton được biến tính bề mặt bằng polyme alkylmethacrylate nhằm mục tiêu chế tạo vải siêu kỵ nước. Polyme alkylmethacrylate được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung dịch từ hai loại monomer glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate chứa từ 4-18 nguyên tử cacbon trong nhóm thế alkyl. Sản phẩm tổng hợp có khối lượng phân tử Mw đạt từ 60.000 đến 160.000 đơn vị cacbon (đvC) với độ phân tán gần bằng 2, sẽ được dùng để biến tính bề mặt mạch cellulose của vải sợi cotton bằng phương pháp ngâm, sấy ở nhiệt độ 140°C. Tiêu chuẩn ISO 9237-95 cũng đã được sử dụng để xác định độ thoáng khí của vải cotton biến tính; kết quả cho thấy sản phẩm vẫn bảo đảm đặc tính vải may mặc quần áo. Các kết quả đo góc dính ướt cho thấy, vải sau khi biến tính đạt được góc dính ướt từ 152-165 độ; lớp phủ của copolyme alkylmethacrylate có độ bền cao, lưu giữ tính chất siêu kỵ nước đến 78 giờ khi tiếp xúc với môi trường nước và 25 lần giặt trong bột giặt.

Từ khóa: copolyme glycidylmethacrylate, góc dính ướt, lớp phủ polyme kỵ nước, vải siêu kỵ nước.

Chỉ số phân loại: 1.4

Mở đầu

Việc tạo các lớp phủ polyme lên bề mặt vật liệu giúp mang lại nhiều tính năng mới mà bản thân chúng không có, ví dụ như khả năng chống ăn mòn, khả năng chịu nhiệt, chịu lửa, khả năng chống nước hay siêu thấm nước [1-3]. Một trong những hướng nghiên cứu đang rất được quan tâm hiện nay là tạo lớp phủ kỵ nước lên bề mặt của vật liệu, trong đó có vật liệu vải nhằm mang lại những tính năng ưu việt, ví dụ như tính chất siêu kỵ nước, khả năng chống bám dính chất bẩn, chống bám bẩn sinh học. Những loại vải này có thể dùng may quần áo chuyên dụng, trang phục dã ngoại, giày, ba lô, mũ chống nước nhưng vẫn giữ được độ thoáng khí cao [2].

Để đạt được tính chất siêu kỵ nước cần đồng thời thỏa mãn hai yêu cầu, một là độ nhám bề mặt của vật liệu ở cấp độ nanomet, micromet phải cao; hai là năng lượng bề mặt của vật liệu thấp.

Để tăng độ nhám bề mặt vật liệu, người ta có thể áp dụng nhiều phương pháp khác nhau: sử dụng giấy nhám mài bề mặt; xử lý bề mặt trong dung dịch axit hoặc bazơ; dùng tia laser để khắc bề mặt thành các rãnh nhỏ; phủ các hạt có kích thước nano lên bề mặt vật liệu [4-7]. Các chất phủ có năng lượng bề mặt thấp thường được dùng là các hợp chất có chứa flo, silic, các hydrocarbon, các oxit TiO_2 , SiO_2 có kích thước nano [8-11]. Trong đó, các polyme có chứa nhóm alkyl mạch dài là một trong những hợp chất quan trọng dùng để chế tạo lớp phủ siêu kỵ nước bởi sự phổ biến

về nguồn nguyên liệu, giá thành rẻ so với các nano oxit và không độc hại so với các hợp chất chứa flo [12, 13]. Người ta có thể tạo lớp phủ siêu kỵ nước lên nhiều loại bề mặt vật liệu khác nhau như kim loại, gỗ, thủy tinh hay vải may mặc [6, 14-16]. Trong các công trình nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã chế tạo các lớp phủ axit béo và các copolyme alkyl, fluoroalkyl methacrylate lên bề mặt vải sợi cotton nhằm thu được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt tới 168°; các khảo sát cho thấy, lớp phủ siêu kỵ nước có độ bền cao khi tiếp xúc trong thời gian dài với các môi trường axit, kiềm, dung dịch muối [12, 13, 16].

Để tạo được lớp phủ polyme bền trên bề mặt vải, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp copolyme của alkylmethacrylate với nhóm thế alkyl dài và glycidylmethacrylate, sau đó gắn polyme thu được lên bề mặt vải. Theo đó, nhóm epoxy của polyme nhờ khả năng bám dính tốt và tạo các liên kết cộng hóa trị với nhóm hydroxide của sợi cellulose giúp polyme bám chặt vào bề mặt vải. Bên cạnh đó, các nhóm thế alkyl đóng vai trò là tác nhân tạo cho vải tính chất siêu kỵ nước.

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát sự ảnh hưởng của độ dài nhóm thế alkyl trong copolyme lên các tính chất siêu kỵ nước của vải sau khi biến tính.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Trong bài báo này chúng tôi sử dụng các hoá chất và vật liệu sau: vải 100% cotton không nhuộm (vải mộc thường,

* Tác giả liên hệ: Email: ducmanh89@gmail.com

Denaturation of cotton fabric by superhydrophobic alkyl methacrylate copolymers

Duc Manh Le*, Thi Van Dinh, Chi Cuong Nguyen

Vietnam-Russia Tropical Center

Received 31 March 2020; accepted 13 May 2020

Abstract:

The authors studied the modification of cotton fabric to obtain the superhydrophobic property by creating a poly- alkyl methacrylate on the surface of the fabric. Poly- alkyl methacrylates were synthesised by free radical copolymerisation in solution method from glycidyl methacrylate monomer and alkyl methacrylate monomer, which contained 4 to 18 atoms of carbon in the alkyl substituent. The obtained copolymers, which had a molecular weight from 60,000 to 160,000 daltons and polymer dispersion index (PDI) around 2, were used to coat the surface of cotton fabric by immersion, and then heated at 140°C. ISO 9237-95 has also been used to determine the permeability of the modified cotton fabric. The contact angle analyst results showed that the modified cotton fabrics have the contact angle from 152 to 165°. In addition, the superhydrophobic property of the modified cotton fabrics was still stable and was remained up to 78 hours in water environment and after 25 times washing in detergent solution.

Keywords: contact angle, glycidyl methacrylate copolymers, hydrophobic polymer coating, superhydrophobic fabric.

Classification number: 1.4

vải kaki, vải thun do Công ty Cổ phần dệt may 7 (Quận khu 7 sản xuất), vải cotton nhuộm màu (vải dùng may chân cho bộ đội), vải rằn ri pha (65% cotton, 35% polyester), dung môi methylethylketon (MEK, $C_2H_5C(O)CH_3$), methanol (CH_3OH), acetone ($CH_3C(O)CH_3$), isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$), nước cất, glycidylmethacrylate (GMA), butylacrylate (BA - C_4), hexylmethacrylate (HeMA - C_6), decylmethacrylate (DMA - C_{10}), laurylmethacrylate (LMA - C_{12}), tetradecylmethacrylate (TDMA - C_{14}), stearyl methacrylate (SMA - C_{18}) (Sigma Aldrich), perchloethylene (C_2Cl_4). GMA trước khi sử dụng được chưng cất chân không ở nhiệt độ 50°C và áp suất 15 mmHg.

Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp copolyme: các copolyme của GMA và

alkylmethacrylate (BA, HeMA, DMA, LMA, TDMA, SMA) được tổng hợp với tỷ lệ tính toán trước bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung môi MEK ở điều kiện nhiệt độ 70°C. Copolyme tạo thành được tách trong isopropanol lạnh 5°C và đem sấy chân không đến khối lượng không đổi ở điều kiện nhiệt độ phòng.

Thành phần của copolyme được xác định thông qua máy phân tích nguyên tố Vario EL Cube CHNOS (Đức). Thời gian phân tích cho mỗi mẫu là 10 phút. Mức tiêu thụ của He là 230 ml/phút, của oxy là 38 ml/phút với thời gian cung cấp oxy là 70 giây, nhiệt độ cột oxy hóa - khử lần lượt là 1150 và 850°C.

Khối lượng phân tử copolyme được đo bằng phương pháp sắc ký gel trên máy Shimadzu (Nhật Bản) với cột sắc ký chứa chất nhồi polystyren kích thước lỗ 10^5 và 10^4 Å, dung môi tetrahydrofuran ở 40°C, chất chuẩn polymethylmethacrylate.

Tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của chúng: vải sợi cotton được biến tính bằng cách ngâm trong dung dịch của các copolyme với nồng độ 0,5; 1,5 và 3% khối lượng trong dung môi MEK. Sau đó các mẫu vải được vớt ra, gia nhiệt trong lò sấy ở nhiệt độ 140°C trong vòng 30 phút, phần polyme dư thừa trên bề mặt vải được loại bỏ bằng cách rửa lại mẫu vải trong dung môi MEK, cuối cùng các mẫu vải được mang đi sấy đến khối lượng không đổi.

Góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính được đo bằng dụng cụ SCA-15 ES của Công ty Data Physic.

Độ bền lớp phủ polyme theo thời gian giặt trong xà phòng được đo theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95. Theo đó, hòa tan 1,2 g bột giặt trong 400 ml nước cất và đun nóng dung dịch lên 40°C. Các mẫu vải được bỏ vào dung dịch và khuấy đều liên tục trong vòng 10 phút. Sau đó các mẫu vải được vớt ra, rửa bằng nước cất 3 lần, đem phơi khô ở điều kiện nhiệt độ phòng. Quy trình nêu trên được tính là 1 lần giặt. Góc dính ướt của vải được đo sau mỗi 5 lần giặt.

Độ bền lớp phủ polyme theo số lần giặt trong dung môi perchlorethylen được đo theo tiêu chuẩn GOST 9733.13-83, theo đó perchlorethylen là dung môi thường được sử dụng trong giặt khô. Quá trình thí nghiệm được tiến hành như sau: cho 50 ml perchlorethylen vào cốc thủy tinh, sau đó nhúng các mẫu vải cần khảo sát vào và dùng cá từ khuấy trong vòng 30 phút với tốc độ 50 vòng/phút. Sau đó các mẫu vải được mang sấy khô ở 110°C. Kết thúc quá trình đó được gọi là 1 lần giặt. Góc dính ướt trên bề mặt vải được đo sau mỗi lần giặt.

Độ thoát khí của vải được đo theo tiêu chuẩn ISO 9237-95 tại Viện Nghiên cứu Dệt may, Chi nhánh TP Hồ Chí Minh.

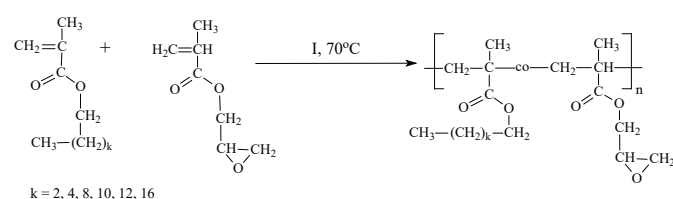
Độ ổn định của tính chất kỵ nước theo thời gian tiếp xúc

với nước được xác định bằng cách đo sự thay đổi góc dính ướt theo thời gian của giọt nước trên bề mặt vải biến tính đặt trong môi trường bão hòa hơi nước.

Kết quả và thảo luận

Đồng trùng hợp copolyme alkylmethacrylate và nghiên cứu tính chất của chúng

Các copolyme alkylmethacrylate trùng hợp bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do trong dung môi methylethylketone ở 70°C. Sau khi quá trình trùng hợp kết thúc, copolyme được tách trong isopropanol lạnh và mang sấy khô bằng máy sấy chân không. Hình 1 thể hiện sơ đồ tổng hợp copolyme.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate.

Các copolyme đã tổng hợp được mang đi xác định khối lượng phân tử bằng phương pháp sắc ký gel và xác định thành phần bằng phương pháp phân tích nguyên tố.

Từ các kết quả sắc ký gel và phân tích nguyên tố, tính toán được tỷ lệ mol các monome có trong copolyme tổng hợp được, khối lượng phân tử và độ phân tán khối lượng của copolyme. Các kết quả tính toán được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Khối lượng phân tử và tỷ lệ monome thành phần của copolyme alkylmethacrylate.

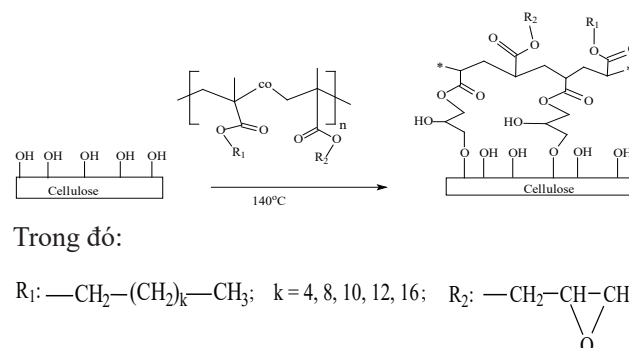
Copolyme	Tỷ lệ mol monome GMA với alkylmethacrylate		Khối lượng phân tử		
	Lý thuyết	Thực nghiệm	$M_n \cdot 10^3$	$M_w \cdot 10^3$	M_w/M_n
PGMA			36,4	65,0	1,7
Poly(GMA-co-BA)	1÷1 (5÷5)	2,6÷1	46,4	61,7	2,8
Poly(GMA-co-HeMA)	9÷1 (9÷1)	9,1÷1	36,6	75,4	2,1
Poly(GMA-co-HeMA)	4÷1 (8÷2)	3,1÷1	35,7	71,6	2
Poly(GMA-co-HeMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,0÷1	39,8	77,9	1,9
Poly(GMA-co-DMA)	2,3÷1 (7÷3)	1,9÷1	51,6	92,8	1,8
Poly(GMA-co-LMA)	9÷1 (9÷1)	9,4÷1	40,3	71,8	1,8
Poly(GMA-co-LMA)	4÷1 (8÷2)	5,2÷1	37,1	78,3	2,1
Poly(GMA-co-LMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,2÷1	71,1	159,5	2,2
Poly(GMA-co-TDMA)	2,3÷1 (7÷3)	1,9÷1	44,6	81,8	1,8
Poly(GMA-co-SMA)	9÷1 (9÷1)	8,6÷1	45,8	97,3	2,1
Poly(GMA-co-SMA)	4÷1 (8÷2)	3,0÷1	42,0	96,3	2,3
Poly(GMA-co-SMA)	2,3÷1 (7÷3)	2,0÷1	64,6	155,7	2,4

Từ các kết quả đo được thấy rằng, khối lượng phân tử của các copolyme thu được không lớn, chỉ từ khoảng 60.000 đến 160.000 đvC. Khối lượng phân tử polymer thấp cho phép chúng nhanh chóng tan trong các dung môi cũng như dễ dàng phân tán đồng đều lên bề mặt các sợi vải, giúp bề mặt vải được biến tính đồng nhất.

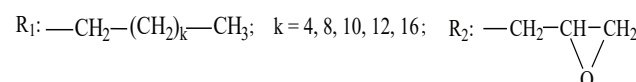
Bên cạnh đó, tỷ lệ mol của các monome có trong copolyme thu được tương đương với tỷ lệ tính toán ban đầu. Độ phân tán khối lượng phân tử copolyme tương đối thấp, đạt ở mức khoảng 2 (ngoại trừ poly(GMA-co-BA)), chứng tỏ các copolyme thu được khá đồng nhất về kích thước, điều này cho phép nghiên cứu sự ảnh hưởng của thành phần copolymer lên các tính chất của lớp phủ siêu kỵ nước.

Tạo lớp phủ polymer lên bề mặt vải và nghiên cứu tính chất của vải biến tính

Vải sợi cotton được biến tính bằng cách ngâm trong các dung dịch copolyme với nồng độ khác nhau từ 0,5 đến 3%, sau đó gia nhiệt ở 140°C. Sơ đồ hình 2 thể hiện nguyên lý quá trình gắn polymer lên sợi vải cotton.

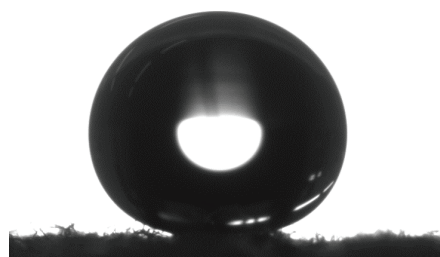


Trong đó:



Hình 2. Sơ đồ quá trình tương tác giữa copolyme và vải cotton.

Để đánh giá tính chất kỵ nước của vải, chúng tôi tiến hành đo góc dính ướt của giọt nước trên bề mặt vải sau khi biến tính. Góc dính ướt được đo bằng máy đo chuyên dụng SCA-15 của Công ty Data Physic. Hình 3 thể hiện hình ảnh giọt nước trên bề mặt vải sau khi đã được phóng to qua camera của thiết bị SCA-15.



Hình 3. Hình ảnh giọt nước trên bề mặt vải sợi cotton được phủ copolyme GMA-co-SMA (165°).

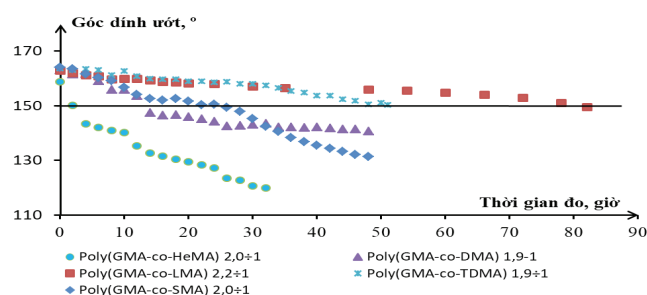
Đối với mỗi mẫu vải, góc dính ướt được đo tại 10 điểm khác nhau của từng mẫu, sau đó lấy kết quả trung bình. Kết quả đo sau khi tính toán được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Góc dính ướt trên bề mặt vải sợi cotton được biến tính bằng các copolyme acrylate.

Copolyme	Tỷ lệ mol monome GMA với alkylmethacrylate	Nồng độ dung dịch copolyme (%)	Góc dính ướt (°)
PGMA		3,0	Dính ướt
Poly(GMA-co-BA) C ₄	2,6÷1	0,5	152±3
		1,5	159±2
		3,0	158±2
Poly(GMA-co-HeMA) C ₆	9,1÷1	0,5	Dính ướt
		1,5	152±3
		3,0	162±2
	3,1÷1	0,5	160±2
		1,5	159±3
		3,0	162±2
		0,5	155±3
Poly(GMA-co-DMA) C ₁₀	2,0÷1	1,5	155±3
		3,0	162±1
		0,5	165±2
Poly(GMA-co-LMA) C ₁₂	1,9÷1	3,0	165±2
		0,5	156±3
		1,5	159±1
	9,4÷1	3,0	162±2
		0,5	159±2
		1,5	161±3
		3,0	165±2
Poly(GMA-co-TDMA) C ₁₄	2,2÷1	0,5	155±2
		1,5	160±3
		3,0	165±2
	1,9÷1	0,5	164±2
		1,5	161±1
		3,0	161±2
		0,5	161±2
Poly(GMA-co-SMA) C ₁₈	8,6÷1	1,5	160±1
		3,0	163±2
		0,5	161±2
	3,0÷1	1,5	163±2
		3,0	164±3
		0,5	163±2
		1,5	164±3

Từ bảng 2 thấy rằng, vải được phủ poly(GMA) vẫn dính ướt, điều đó chứng tỏ, với một lớp phủ poly(GMA) cực mỏng ở cấp độ nano thì PGMA không có khả năng mang lại cho vải tính chất kỵ nước. Ngược lại, khi tạo lớp phủ của các copolyme GMA và alkylmethacrylate lên bề mặt vải sợi cotton đều thu được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt đạt từ 152-165°. Dung dịch poly(GMA-co-HeMA) 9,1÷1 (C₆) nồng độ 0,5% khối lượng không mang lại cho vải tính chất siêu kỵ nước, điều này có thể giải thích rằng số lượng nhóm alkyl trong lớp phủ copolyme chưa đủ lớn để mang lại hiệu ứng kỵ nước, khi tăng nồng độ của dung dịch copolyme thì góc dính ướt cũng tăng lên. Khi độ dài nhóm thế alkyl tăng lên (C₁₂) thì lớp phủ copolyme có khả năng tạo hiệu ứng siêu kỵ nước ngay cả đối với dung dịch poly(GMA-co-LMA) 9,4÷1 nồng độ 0,5%. Từ kết quả trên có thể kết luận rằng, các copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate với nhóm thế alkyl dài có khả năng tạo lớp phủ siêu kỵ nước mỏng lên bề mặt vải sợi cotton.

Khi tăng tỷ lệ monome alkylmethacrylate thì góc dính ướt cũng tăng theo, theo đó, khi tỷ lệ monome GMA và alkylmethacrylate gần bằng 2 thì góc dính ướt đạt kết quả cao nhất. Tiếp tục tăng tỷ lệ alkylmethacrylate sẽ khiến copolyme trở thành dạng keo, gây khó khăn cho quá trình tạo lớp phủ. Các nghiên cứu tiếp theo về tính chất của vải siêu kỵ nước sẽ được tiến hành trên các mẫu được phủ copolyme có tỷ lệ mol 7:3.

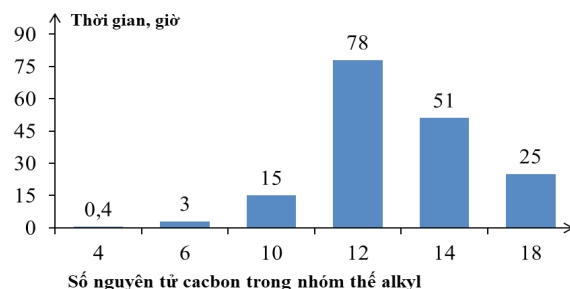


Hình 4. Sự thay đổi góc dính ướt theo thời gian tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt vải được phủ các loại copolyme.

Để đánh giá độ ổn định của tính chất siêu kỵ nước, chúng tôi đã tiến hành đo sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo thời gian tiếp xúc trực tiếp với nước. Theo đó, giọt nước được đặt trên bề mặt vải biến tính trong môi trường bão hòa hơi nước. Góc dính ướt được đo tự động bằng dụng cụ SCA-15 của Công ty Data Physic sau mỗi 2 phút, kết quả đo được biểu diễn ở đồ thị hình 4.

Đối với copolyme GMA-co-BA, giọt nước chỉ tồn tại được 15 phút, sau đó bị thấm vào vải. Khi tăng chiều dài của nhóm thế alkyl trong các copolyme thì sự thay đổi góc dính ướt cũng chậm hơn, hay nói cách khác, độ ổn định của tính chất kỵ nước khi tiếp xúc trực tiếp cũng cao hơn. Từ hình 4 nhận thấy, lớp phủ poly(GMA-co-LMA) có tính chất siêu kỵ nước bền nhất khi tiếp xúc liên tục với giọt nước, theo đó nó có khả năng giữ góc dính ướt trên 150° (trạng thái siêu kỵ nước) trên 3 ngày đêm.

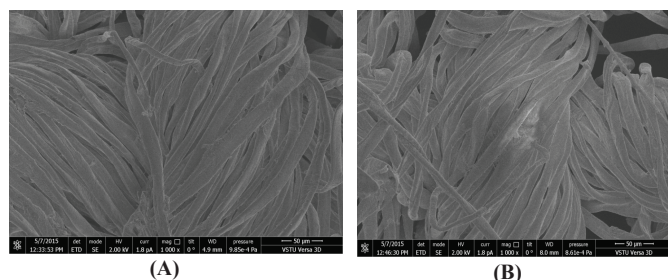
Biểu đồ ở hình 5 cho thấy trực quan hơn về mối liên hệ giữa số nguyên tử cacbon trong nhóm thế alkyl (n) với thời gian lưu giữ góc dính ướt trên 150° đối với từng lớp phủ copolyme.



Hình 5. Mối liên hệ giữa thời gian giọt nước tiếp xúc liên tục trên bề mặt vải kỵ nước giữ góc dính ướt lớn hơn 150° và độ dài nhóm thế alkyl trong các copolymer alkylmethacrylate phủ lên vải.

Từ hình 5 cho thấy, khi tăng chiều dài trong nhóm thế alkyl từ 4 nguyên tử cacbon lên 12 nguyên tử cacbon thì thời gian giữ góc dính ướt trên 150° của vải cũng tăng theo, điều này có thể giải thích rằng khi chiều dài của nhóm thế alkyl tăng thì năng lượng bề mặt của lớp phủ copolyme sẽ giảm, làm tăng tính kỵ nước của vải. Bên cạnh đó, việc tăng chiều dài của nhóm alkyl cũng cản trở khả năng tiếp xúc của giọt nước với bề mặt sợi vải cellulose có chứa nhóm hydroxyl vốn rất ưa nước. Khi tiếp tục tăng chiều dài nhóm thế alkyl từ 12 lên 18 nguyên tử cacbon thì độ bền của tính chất siêu kỵ nước giảm xuống. Điều này có thể giải thích rằng, khi chiều dài nhóm alkyl tăng lên thì trong dung dịch chúng có xu hướng cuộn tròn sợi polyme lại, khiến khả năng tương tác của các nhóm epoxy với các nhóm hydroxyl trên bề mặt cellulose giảm đi, dẫn tới các copolyme bám trên bề mặt vải kém hơn so với poly(GMA-co-LMA).

Để sử dụng vải trong may mặc, một trong những tính chất quan trọng cần quan tâm là độ thoáng khí của chúng. Ngày nay, mặc dù người ta có thể chế tạo ra nhiều loại vải chống thấm nước, kỵ nước tốt bằng cách dệt vải dày và cán lớp nhựa lên bề mặt vải, nhưng điều đó khiến vải không còn giữ được tính thoáng khí vốn có của nó, gây cảm giác khó chịu khi mang mặc. Ưu điểm của loại vải siêu kỵ nước được chế tạo bằng phương pháp phủ copolyme alkylmethacrylate lên bề mặt là khả năng lưu giữ tính thoáng khí. Điều này có được là nhờ các polyme chỉ tạo một lớp màng rất mỏng (cỡ vài nanomet) lên bề mặt từng sợi vải, nên vải vẫn giữ được các lỗ thoáng khí vốn có của nó.



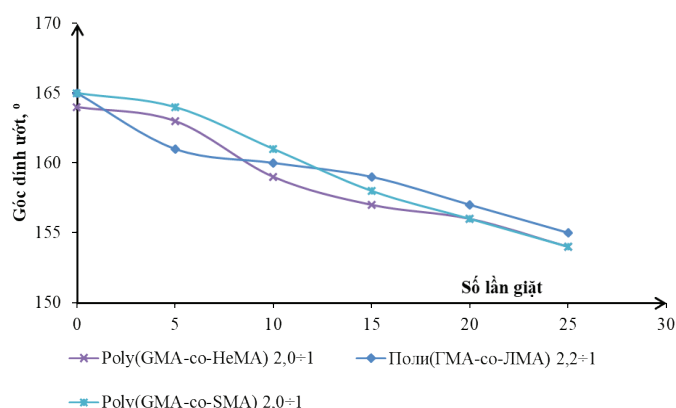
Hình 6. Ảnh SEM bề mặt của vải cotton. (A) vải ban đầu (x1000); (B) vải sau khi phủ poly(GMA-co-LMA) (x1000).

Từ các kết quả chụp SEM (hình 6) nhận thấy rằng, sau khi phủ polyme lên bề mặt vải, các sợi vải không bị kết dính vào nhau và bản thân vải vẫn giữ được các lỗ thoáng khí ban đầu của nó.

Các kết quả đo độ thoáng khí theo tiêu chuẩn ISO 9237-95 tại Chi nhánh Viện Nghiên cứu Dệt may TP Hồ Chí Minh cũng cho thấy rằng, đối với vải ban đầu, độ thoáng khí đạt $199,5 \text{ cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$, đối với vải sau khi biến tính, độ thoáng khí đạt $198,9 \text{ cm}^3/\text{s}/\text{cm}^2$. Điều này cho thấy, sau khi tạo lớp phủ polyme siêu kỵ nước lên bề mặt vải, độ thoáng khí của vải gần như không thay đổi.

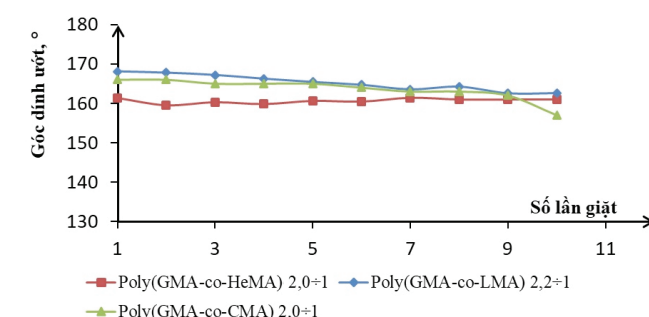
Đối với các loại vải siêu kỵ nước, một tính chất quan trọng cần nghiên cứu là độ bền của lớp phủ polyme sau các

lần giặt. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm đo sự thay đổi góc dính ướt của vải sau các lần giặt trong dung dịch bột giặt theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95 và trong dung môi C_2Cl_4 theo tiêu chuẩn GOST 9733.13-83. Thí nghiệm được tiến hành đối với 3 loại lớp phủ copolyme là poly(GMA-co-HeMA), poly(GMA-co-LMA), poly(GMA-co-SMA). Kết quả đo được thể hiện trong hình 7 và 8.



Hình 7. Sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo số lần giặt trong bột giặt.

Từ hình 7 thấy rằng, sau 25 lần giặt tẩy vải vẫn giữ được tính chất siêu kỵ nước (góc dính ướt lớn hơn 150° , hay nói cách khác, lớp phủ polyme bền trong quá trình giặt trong dung dịch xà phòng).



Hình 8. Sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải biến tính theo số lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 .

Tiếp tục khảo sát độ bền lớp phủ siêu kỵ nước trên bề mặt sợi cotton bằng cách đo sự thay đổi góc dính ướt theo số lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 . Kết quả khảo sát trên cả 3 loại lớp phủ được thể hiện trên hình 8 thấy rằng, sau 10 lần giặt trong dung môi C_2Cl_4 góc dính ướt trên bề mặt vải đều lớn hơn 160° .

Từ kết quả ở hình 7 và 8 có thể kết luận rằng, lớp phủ polymer không bị rửa trôi bởi dung môi hữu cơ và chất tẩy rửa. Điều này có thể được giải thích rằng, quá trình phủ polyme lên bề mặt sợi cotton đã hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa nhóm epoxy của copolyme và nhóm hydroxyl của cellulose, giúp polyme bám chắc vào bề mặt sợi vải và không thể bị rửa trôi bằng các dung môi hay chất tẩy rửa thông thường.

Từ các kết quả đo cho thấy, lớp phủ poly(GMA-co-LMA) 2,2÷1 đạt được góc dính ướt cao và có độ bền cao nhất khi tiếp xúc liên tục với môi trường nước. Để nghiên cứu khả năng tạo lớp phủ trên các loại vải khác, chúng tôi tiến hành biến tính các loại vải kaki, vải thun, vải cotton nhuộm màu (dùng may chăn bộ đội), vải rằn ri dùng may quần áo dã ngoại cho bộ đội (65% cotton, 35% polyester) trong dung dịch 3% polyme GMA-co-LMA 2,2÷1. Các kết quả đo góc dính ướt được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Góc dính ướt trên bề mặt các loại vải khác nhau được biến tính bằng polyme (GMA-co-LMA) 2,2÷1.

Loại vải	Vải cotton				Vải pha 65% cotton - 35% polyester (vải rằn ri)
	Vải cotton dệt thường	Vải kaki	Vải thun	Vải chần	
Góc dính ướt, °	165±2	162±1	157±3	164±2	162±1

Từ các kết quả đo ở bảng 3 nhận thấy rằng, lớp phủ polyme GMA-co-LMA có khả năng mang lại tính chất siêu kỵ nước (góc dính ướt >150°) đối với tất cả các mẫu vải thử nghiệm. Tuy nhiên, góc dính ướt của các mẫu vải mới (vải kaki, vải thun, vải chần, vải rằn ri) thấp hơn 165°, trong đó, mẫu vải thun chỉ đạt góc dính ướt 157°, điều này có thể giải thích là do các loại vải trên có bề mặt tương đối nhẵn, dẫn đến góc dính ướt không được cao như đối với trường hợp vải cotton dệt thường.

Để khảo sát độ bền của lớp phủ polyme trên các mẫu vải đã biến tính, chúng tôi tiến hành thí nghiệm đo sự thay đổi góc dính ướt trên bề mặt vải rằn ri (65% cotton, 35% polyester) đã được nhuộm màu, theo số lần giặt theo tiêu chuẩn GOST 30157.1-95 và so sánh với vải sợi cotton dệt thường chưa nhuộm.

Các kết quả đo cho thấy sau 25 lần giặt trong dung dịch bột giặt, vải rằn ri biến tính vẫn giữ được tính chất siêu kỵ nước với góc dính ướt trên bề mặt đạt 154°, thấp hơn không đáng kể so với vải cotton dệt thường chưa nhuộm (155°). Từ đó có thể kết luận rằng mặc dù tỷ lệ sợi cotton trong vải rằn ri chỉ chiếm 65% và vải đã được nhuộm màu, nhưng lớp phủ polyme GMA-co-LMA vẫn bám dính tốt trên bề mặt vải nhờ các nhóm chức epoxy không những có khả năng tạo liên kết cộng hóa trị với nhóm hydroxy mà còn có khả năng bám dính vật lý trên bề mặt sợi vải.

Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp được các copolyme glycidylmethacrylate và alkylmethacrylate bằng phương pháp trùng hợp gốc tự do có độ phân tán khối lượng phân tử khoảng 2, khối lượng phân tử đạt từ 60.000 đến 160.000 đvC. Tỷ lệ monome trong sản phẩm polyme thu được xấp xỉ tỷ lệ monome đưa vào dung dịch lúc đầu. Các kết quả đo cho thấy các mẫu vải được phủ bởi copolyme GMA-co-LMA có độ bền cao nhất. Lớp phủ polyme siêu kỵ nước có độ bền cao khi tiếp xúc liên tục với nước trong môi trường hơi nước bão hòa, bền với bột giặt và có khả năng giữ tính chất siêu kỵ nước đến 25 lần giặt bằng dung dịch xà phòng. Vải sau khi tạo lớp phủ polyme vẫn giữ tính thoáng khí như ban đầu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] S. Kumar, S. Krishnan, S.K. Samal, S. Mohanty, S.K. Nayak (2019), "Polymer nanocomposites coating for anticorrosion application", *Advances in*

Chemical and Materials Engineering, pp.254-294. DOI: 10.4018/978-1-5225-7838-3.ch009.

[2] H. Teisala, M. Tuominen, J. Kuusipalo (2014), "Superhydrophobic coatings on cellulose- based materials: fabrication, properties, and applications", *Advanced Materials Interfaces*, **1**(1), p.1300026.

[3] O.C. Monteiro, M.H.M. Mendonça, M.I.S. Pereira, J.M.F. Nogueira (2006), "Preparation of lead and tin oxide thin films by spin coating and their application on the electrodegradation of organic pollutants", *J. Solid State Electrochem.*, **10**, pp.41-47.

[4] H. Zhao, K.Y. Law, V. Sambhy (2017), "Fabrication, surface properties, and origin of superoleophobicity for a model textured surface", *Langmuir*, **27**, pp.5927-5935.

[5] S.V. Gnedenkov, V.S. Egorkin, S.L. Sinebryukhov, I.E. Vyalyi, A.S. Pashinin, A.M. Emelyanenko, L.B. Boinovich (2013), "Superhydrophobic composite coatings on the surface of magnesium alloy", *Вестник ДВО РАН*, **5**, pp.3-11.

[6] V.V. Klimov, S.A. Repin, E.V. Bryuzgin, A.V. Navrotskyi, I.A. Novakov (2017), "Stability investigation of superhydrophobic properties of the aluminum surface modified by copolymers of fluoroalkyl methacrylates", *Izvestia Volgograd State Technical University, Series "Chemistry and technology of hetero-organic monomers and polymer materials"*, **3**(198), pp.82-88.

[7] H. Saeed, J.T. Mohammad, S.S.A. Seye (2018), "Superhydrophobic surface based silica nanoparticle modified with diisocyanate and short and long normal chain alcohols", *Asian Journal of Nanoscience and Materials*, **1**(2), pp.74-80.

[8] Z. Huang, J. Li, F. Wang, X. Yan and Y. Wei (2015), "Fabrication of superhydrophobic surface with discarded silicone under arc exposure", *RSC Advances*, **125**, pp.103739-103743.

[9] N. Ishikawa and Y. Kobayashi (1979), "Fluorine compounds - chemistry and application", *Mir, Moscow*, 280p.

[10] H. Yang, P. Pi, Z. Yang, Z. Lu, R. Chen (2016), "Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymersilica hybrid", *Applied Surface Science*, **388**, pp.268-273.

[11] T. Lü, D. Qi, D. Zhang, Q. Liu, H. Zhao (2016), "Fabrication of self-cross-linking fluorinated polyacrylate latex particles with core-shell structure and film properties", *Reactive and Functional Polymers*, **104**, pp.9-14.

[12] V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, M.D. Le, E.A. Zelenova, T.H. Nguyen, A.V. Navrotskyi, H. Nishide, and I.A. Novakov (2016), "An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface", *Polymer Science, Series D*, **9**(4), pp.364-367.

[13] E.V. Bryuzgin, V.V. Klimov, D.M. Le, T.H. Nguyen, A.V. Navrotskyi, I.A. Novakov (2017), "Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface", *Surface Innovations*, **5**(3), pp.147-153.

[14] L.B. Boinovich, A.G. Domantovskiy, A.M. Emelyanenko, A.S. Pashinin, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, P.N. Saltuganov (2014), "Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass", *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**(3), pp.2080-2085, DOI: 10.1021/am4051603.

[15] M.D. Le, P.O. Belukhina, O.O. Belukhina, N.G. Smirnova, V.V. Klimov, E.V. Bryuzgin, A.V. Navrotskyi (2016), "Fiberboard modification with glycidyl methacrylate and alkyl methacrylate copolymers to improve water resistance of material", *Izvestia Volgograd State Technical University, Series "Chemistry and technology of hetero-organic monomers and polymer materials, Volgograd*, **12**(191), pp.145-151.

[16] E.V. Bryuzgin, V.V. Klimov, O.V. Dvoretzskaya, L.D. Manh, A.V. Navrotskyi, I.A. Novakov (2014), "Hydrophobization of cellulose-containing materials with fluoroacrylic polymers and fatty carboxylic acids", *Russian Journal of Applied Chemistry*, **87**, pp.1119-1125.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong môi trường nước của composite polyaniline-gương sen

Đặng Kim Tại^{1*}, Nguyễn Thị Mộng Tuyền^{1,2}

¹Khoa Sư phạm Lý - Hóa - Sinh, Trường Đại học Đồng Tháp

²Trường THPT Long Xuyên, An Giang

Ngày nhận bài 1/6/2020; ngày chuyển phản biện 5/6/2020; ngày nhận phản biện 9/7/2020; ngày chấp nhận đăng 17/7/2020

Tóm tắt:

Composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong môi trường acid clohydric với sự có mặt của chất oxy hóa amoni persulfate. Đặc trưng cấu trúc vật liệu được đánh giá thông qua kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR, hình thái học bề mặt vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, diện tích bề mặt riêng được xác định bằng phương pháp BET. Nồng độ của ion Cu^{2+} trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Các kết quả thực nghiệm cho thấy pH thích hợp cho sự hấp phụ Cu^{2+} là 5,0; thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Sự hấp phụ được mô tả khá tốt theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại là 25,91 mg/g. Động học hấp phụ Cu^{2+} của PANi-gương sen tuân theo phương trình biểu kiến bậc hai của Lagergren.

Từ khóa: composite, Cu^{2+} , hấp phụ, mô hình hấp phụ Langmuir, polyaniline-gương sen.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Đồng là kim loại điển hình có mặt ở hầu hết các loại nước thải của ngành công nghiệp hoá chất, luyện kim, điện tử và xi mạ. Do có độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể, gây ra những tác động hết sức nguy hiểm cho sức khỏe con người và hệ sinh vật nên việc xử lý loại bỏ đồng khỏi nước và nước thải là rất cần thiết, và đòi hỏi phải có những phương pháp thích hợp, hiệu quả [1]. Một trong các phương pháp đang được nhiều người quan tâm hiện nay là sử dụng vật liệu composite tổng hợp từ polyaniline với phụ phẩm nông nghiệp để làm vật liệu hấp phụ. Hướng nghiên cứu này có nhiều ưu điểm là tận dụng được nguồn nguyên liệu rẻ tiền, dễ kiếm, phương pháp tổng hợp đơn giản, đặc biệt không phát sinh bùn thải và không đưa thêm các tác nhân độc hại khác vào môi trường [2, 3]. Ngoài các phụ phẩm nông nghiệp như mùn cưa, vỏ đỗ, vỏ trấu, rơm, vỏ lạc đã được nghiên cứu [4] thì gương sen là một trong các nguồn phụ phẩm nông nghiệp có khối lượng lớn ở nước ta chưa được nghiên cứu trong tổng hợp vật liệu composite polyaniline hấp phụ. Ở Việt Nam, cây sen được trồng phổ biến từ Bắc vào Nam, trong đó tập trung nhiều ở các tỉnh Đồng bằng sông Cửu Long. Gương sen sau khi tách lấy hạt, chỉ một phần rất nhỏ được sử dụng làm dược phẩm, phần lớn bỏ đi nên gây lãng phí một nguồn tương đối lớn cellulose. Do đó việc sử dụng nguồn phụ phẩm nông nghiệp (gương sen) để tổng hợp ra vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng vừa có ý nghĩa về mặt khoa học, vừa góp phần tận dụng tốt nguồn phụ phẩm sẵn có.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp vật liệu composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) bằng

phương pháp hoá học và nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước của vật liệu.

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Gương sen lấy ở tỉnh Đồng Tháp (sau khi tách lấy hạt) được rửa sạch bùn, đất, cát bằng nước và được phơi ngoài trời, sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Sau đó sản phẩm được nghiền nhỏ đến cỡ hạt khoảng 100÷200 μm thu được nguồn nguyên liệu gương sen ban đầu (GS0) để điều chế vật liệu composite polyaniline-gương sen.

Các hóa chất khác được sử dụng trong nghiên cứu đều ở dạng hóa chất tinh khiết (phân tích) như: aniline, amoni persulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, axit clohydric, acetone, methanol, natri hydroxyt...

Phương pháp tổng hợp vật liệu composite PANi-gương sen

Cho 10 ml aniline và 10 ml dung dịch HCl 1 M vào cốc rồi làm lạnh trong tủ lạnh 30 phút. Sau đó đặt cốc vào trong chậu thủy tinh đựng hỗn hợp đá muối để làm lạnh (0-5°C) và khuấy trộn hỗn hợp trên với 150 ml nước cất trong 30 phút. Tiếp tục cho thêm 6,7 g gương sen (GS0) và một lượng amoni persulfat (APS) sau khi hòa tan trong 30 ml nước cất vào cốc phản ứng (với tỷ lệ mol APS:aniline tương ứng là 1:1) và tiếp tục khuấy liên tục trong 150 phút ở 0-5°C. Sau đó để yên hỗn hợp trong 1 giờ để quá trình polymer hóa được xảy ra hoàn toàn.

Sản phẩm được lọc rửa bằng nước cất trên máy bơm hút chân không đến pH=7, rồi rửa lại bằng dung dịch hỗn hợp acetone và methanol (tỷ lệ thể tích acetone:methanol là 1:1) để loại bỏ hết

*Tác giả liên hệ: kimtai81@gmail.com

Investigation of the adsorption abilities of Cu^{2+} in aqueous media by polyaniline-lotus seed pod composite

Kim Tai Dang^{1*}, Thi Mong Tuyen Nguyen^{1,2}

¹Department of Education of Physics - Chemistry - Biology,
Dong Thap University

²Long Xuyen High School, An Giang

Received 1 June 2020; accepted 17 July 2020

Abstract:

Composites based on polyaniline (PANI) and lotus seed pod (PANI-lotus seed pod) were synthesised by a chemical method in a hydrochloric acid environment with the presence of persulfate ammonium oxidant. Material structure characteristics were evaluated through FTIR analysis, material surface morphology was analysed by SEM image, the specific surface area was determined by BET method. The concentration of Cu^{2+} ions before and after adsorption was determined by atomic absorption spectrometry (AAS). Experimental results showed that the appropriate pH for adsorption of Cu^{2+} was 5.0. Time to reach the adsorption equilibrium of Cu^{2+} was 90 minutes. The adsorption was well described by the isothermal adsorption model Langmuir with the maximum adsorption capacity of 25.91 mg/g. PANI-lotus seed pod of adsorption kinetics Cu^{2+} followed pseudo-second order kinetics of Lagergren.

Keywords: adsorption, composite, Cu^{2+} , Langmuir adsorption model, polyaniline-lotus seed pod.

Classification number: 1.4

aniline dư. Sau đó, ngâm sản phẩm trong dung dịch NH_3 0,5 M trong 2 giờ. Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ 50-60°C trong thời gian 12 giờ, sau đó đem nghiền mịn rồi đưa vào bảo quản trong bình hút ẩm.

Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Cấu trúc của vật liệu được xác định bằng phổ FTIR và nhiễu xạ tia X (XRD), thành phần hóa học của vật liệu được xác định bằng EDX, hình thái học bề mặt vật liệu được phân tích qua ảnh SEM, diện tích bề mặt riêng được xác định bằng BET.

Đánh giá hoạt tính xúc tác của vật liệu điều chế

Hiệu quả xúc tác của vật liệu composite PANi-gương sen được đánh giá bởi quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước bằng cách lấy

một lượng nhất định vật liệu composite PANi-gương sen (0,3 g) cho vào 100 ml dung dịch Cu^{2+} 50 ppm. Nồng độ Cu^{2+} sau khi hấp phụ được phân tích trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

Hiệu suất hấp phụ $H(\%)$ và dung lượng hấp phụ q_e (mg/g) được tính theo các công thức sau:

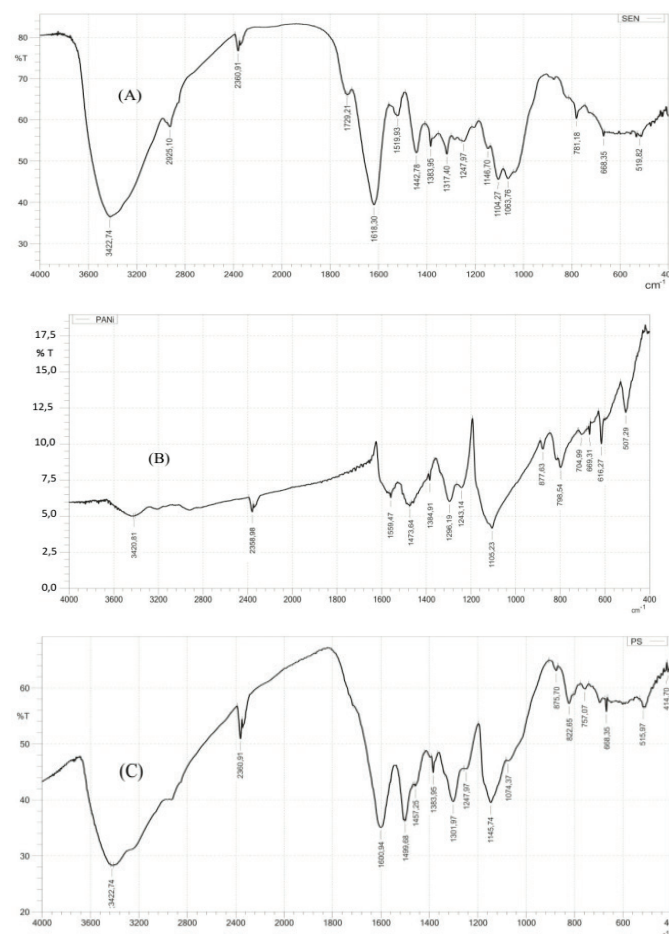
$$H(\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100; \quad q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

Trong đó: C_o , C_e lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ sau khi hấp phụ (mg/l), V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (lít), m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Kết quả và thảo luận

Đánh giá một số đặc tính của vật liệu

Kết quả phân tích phổ hồng ngoại (FTIR): phổ FTIR của gương sen, PANi, PANi-gương sen được trình bày ở hình 1.

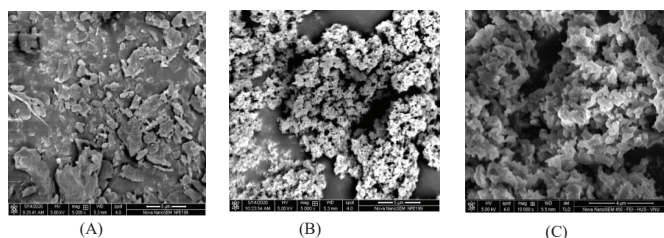


Hình 1. Phổ FTIR của gương sen (A), PANi (B), composite PANi-gương sen (C).

Từ hình 1 cho thấy, PANi-gương sen tồn tại trong composite với các dao động của nhóm chức N-H tại pic 3422 cm^{-1} , dao động của nhóm $\text{C}=\text{N}$ tại pic 2360 cm^{-1} , dao động của nhóm chức benzoide và quinoide tại pic 1600 và 1499 cm^{-1} , dao động của

nhóm $-N=quinoide=N-$ tại pic 1383 và 1301 cm^{-1} , dao động của nhóm $C-N^+$ tại pic 1247 và 1145 cm^{-1} . Bên cạnh đó, trên phổ hồng ngoại của vật liệu composite PANi-gương sen cũng tồn tại các dao động đặc trưng cho gương sen như dao động của nhóm O-H kéo dài, nhóm này có thể tồn tại trong liên kết -OH liên phân tử, nội phân tử cellulose, hemicellulose và lignin tại pic 3420 cm^{-1} và 3422 cm^{-1} ; nhóm C=C vòng thơm tại pic 1457 và 1442 cm^{-1} ; nhóm C-O tại khoảng vân phổ 1063-1104 cm^{-1} [5-12]. Do đó vật liệu tổng hợp tồn tại ở dạng composite polyaniline với gương sen.

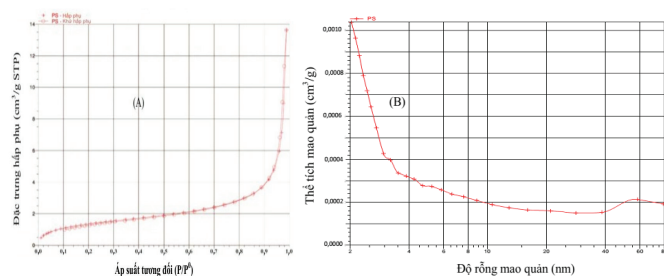
Kết quả phân tích ảnh SEM: kết quả phân tích ảnh SEM của gương sen, PANi, composite PANi-gương sen được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Ảnh SEM của gương sen (A), PANi (B) và composite PANi-gương sen (C).

Quan sát ảnh SEM cho thấy, gương sen (hình 2A) sau khi nghiền mịn có dạng thớ, kích thước không đồng đều. Cấu trúc này là do thành phần chính của gương sen gồm lignin, cellulose và hemicellulose. PANi (hình 2B) có hình dạng các lỗ xốp với kích thước lớn. Vật liệu composite PANi-gương sen (hình 2C) sau khi tổng hợp có dạng sợi với kích thước khá đồng đều, có chứa các lỗ xốp dạng lớp xếp chồng lên nhau một cách gồ ghề, tạo ra nhiều khoảng trống trên bề mặt hơn, do đó làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen: đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N_2 của mẫu composite PANi-gương sen được chỉ ra trong hình 3A và phân bố kích thước lỗ xốp được trình bày trong hình 3B.



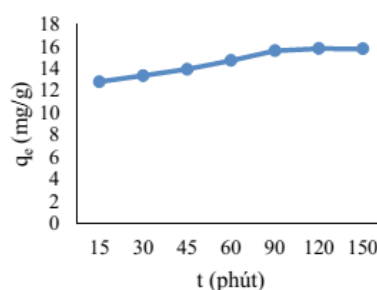
Hình 3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ (A) và đường phân bố kích thước lỗ xốp (B) của vật liệu PANi-gương sen.

Từ kết quả phân tích BET (hình 3) cho thấy, phân bố đường kính mao quản (hình 3B) chủ yếu nằm trong khoảng 0-60 nm và đạt cực đại ở 58 nm thuộc dạng đường loại III (theo phân loại của IUPAC), đường kính lỗ xốp (mao quản) trung bình là 21,8314 nm

($2 < d < 50$). Như vậy, theo lý thuyết thì vật liệu composite này thuộc vật liệu có cấu trúc lỗ xốp dạng marco với đường kính mao quản trung bình. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu composite PANi-gương sen tổng hợp được là 50,901 (m^2/g) so với diện tích bề mặt riêng của polyaniline tinh khiết (30,1 m^2/g) [13] thì tăng lên khá nhiều. Thể tích lỗ xốp của vật liệu PANi-gương sen là 0,020513 (cm^3/g) giảm so với thể tích lỗ xốp của polyaniline tinh khiết là 0,080 (cm^3/g) [13]. Từ số liệu đã phân tích cho thấy, tuy kích thước lỗ xốp giảm nhưng diện tích bề mặt riêng vẫn tăng, bởi vì diện tích bề mặt riêng của vật liệu chính là tổng diện tích bề mặt bên ngoài và diện tích các mao quản bên trong. Mặt khác, vì các phân tử cellulose trong gương sen có độ xốp cao đã bao phủ lên hệ thống mao quản của polyaniline nên hình thành vật liệu composite PANi-gương sen có khả năng hấp phụ tốt.

Đánh giá khả năng hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen

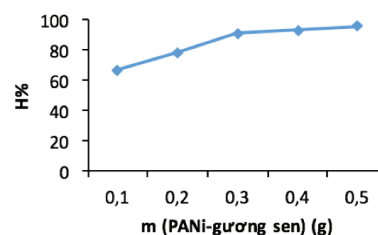
Thời gian đạt cân bằng hấp phụ - giải hấp: kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ Cu^{2+} vào thời gian hấp phụ được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ Cu^{2+} theo thời gian hấp phụ.

Từ kết quả thu được ở hình 4 cho thấy, khi thời gian hấp phụ tăng thì hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ tăng lên. Tuy nhiên, từ thời điểm 90 phút trở về sau dung lượng hấp phụ tăng không đáng kể, đường hấp phụ gần như nằm ngang. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng hay phản ứng kết thúc được chọn ở thời điểm 90 phút là thích hợp nhất.

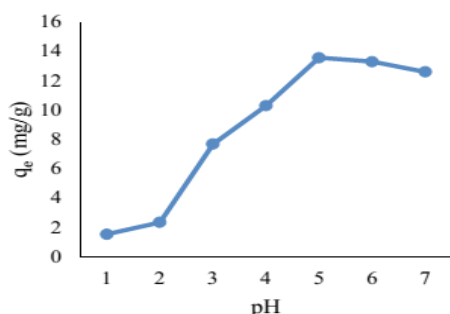
Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ: kết quả phân tích sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} vào khối lượng chất hấp phụ được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa hiệu suất và khối lượng chất hấp phụ Cu^{2+} của PANi-gương sen.

Từ hình 5 cho thấy, khi tăng dần lượng composite PANi-gương sen thì hiệu suất hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu này tăng (giá trị q_e giảm). Mặc dù mẫu composite PANi-gương sen 0,1 g có dung lượng hấp phụ q_e lớn nhất nhưng hiệu suất hấp phụ chỉ đạt khoảng 66,66% nên hiệu quả loại bỏ ion Cu^{2+} ra khỏi môi trường nước chưa cao. Vì thế, khối lượng composite PANi-gương sen là 0,3 g được chọn làm điều kiện thích hợp và giữ cố định cho các khảo sát tiếp theo (hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} khoảng 91,04%).

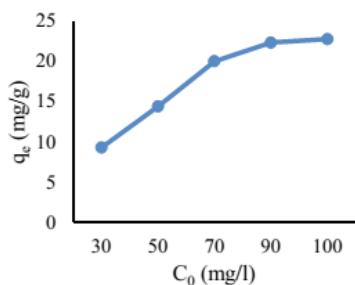
Ảnh hưởng của pH dung dịch: kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ Cu^{2+} vào pH của dung dịch được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào pH dung dịch.

Từ hình 6 cho thấy, composite PANi-gương sen hấp phụ ion Cu^{2+} đạt dung lượng hấp phụ cao nhất ở môi trường pH=5. Nguyên nhân là do trong dung dịch, ion Cu^{2+} tồn tại ở dạng cation nên ở môi trường acid yếu (pH=5÷6) khả năng tạo phức chelat của cặp electron tự do trong nhóm amin hay imin của composite với các cation kim loại lớn, do đó khả năng hấp phụ cation kim loại tăng lên. Còn ở môi trường acid mạnh, PANi chuyển về dạng không có các electron tự do nên không có khả năng tạo phức với cation kim loại, vì vậy mà khả năng hấp phụ kém [4]. Nhưng nếu pH quá cao sẽ xảy ra phản ứng tạo kết tủa $\text{Cu}(\text{OH})_2$, không đánh giá đúng hiệu quả hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$. Như vậy, môi trường pH=5 là thích hợp cho quá trình hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} ban đầu: kết quả phân tích sự phụ thuộc dung lượng hấp phụ vào nồng độ dung dịch Cu^{2+} ban đầu được trình bày ở hình 7.

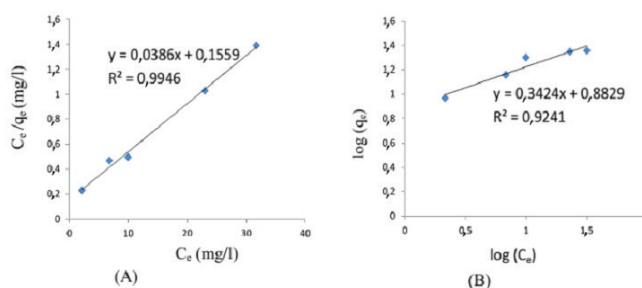


Hình 7. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào nồng độ dung dịch Cu^{2+} .

Kết quả ở hình 7 cho thấy, khi tăng dần nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ thì hiệu suất hấp phụ đều giảm nhưng dung lượng hấp phụ (q_e) lại tăng. Nguyên nhân là khi nồng độ ban đầu của các cation kim loại còn thấp, tức là dung dịch càng loãng thì sự tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ (cation kim loại) lên các trung tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu hấp phụ càng thấp nên dung lượng hấp phụ thấp. Hơn nữa, khi nồng độ cation kim loại tăng lên thì sự tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ (cation kim loại) lên các trung tâm hấp phụ trên bề mặt của vật liệu hấp phụ càng cao nên dung lượng hấp phụ tăng là nhờ cấu trúc xốp của lignin và cellulose có mặt trong vật liệu hấp phụ. Ngoài ra, khi nồng độ cation kim loại tăng có khả năng tạo dạng “keo cation kim loại”, ngăn cản quá trình tập hợp cation kim loại lên trung tâm bề mặt vật liệu hấp phụ, nên làm giảm hiệu suất hấp phụ của nó. Từ các kết quả trên, chúng tôi lựa chọn nồng độ Cu^{2+} 50 mg/l và giữ cố định cho các thí nghiệm tiếp theo (hiệu suất >85%).

Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen

Để khảo sát khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} của vật liệu PANi-gương sen theo hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich bằng cách thay đổi nồng độ ban đầu của Cu^{2+} lần lượt là 30, 50, 70, 90 và 100 mg/l. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\log(q_e)$ vào $\log(C_e)$ theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich cho kết quả như trong hình 8. Các thông số hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu PANi-gương sen theo mô hình Langmuir và Freundlich được liệt kê ở bảng 1.



Hình 8. Đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen theo phương trình Langmuir (A) và theo phương trình Freundlich (B).

Bảng 1. Các thông số hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu PANi-gương sen theo mô hình Langmuir và Freundlich.

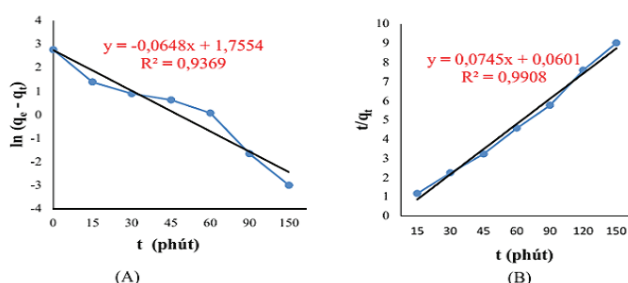
Mô hình Langmuir	Mô hình Freundlich
$y = 0,0386x + 0,1559$	$y = 0,3424x + 0,8829$
$R^2 = 0,9946$; $q_m = 25,91$ (mg/g)	$R^2 = 0,9241$; $n_F = 2,92$
$K_L = 0,25$	$K_F = 7,64$

Từ kết thu được ở bảng 1 và hình 8 cho thấy, dung lượng hấp phụ Cu^{2+} cực đại của composite PANi-gương sen theo mô hình Langmuir là $q_{\max} = 25,91$ (mg/g), hằng số Langmuir $K_L = 0,25$ (l/mg), hằng số Freundlich $K_F = 7,64$, hệ số $n_F = 2,92$. Quá trình hấp phụ Cu^{2+} thuộc dạng hấp phụ vật lý vì $n_F > 1$. Thông số R_L tính toán

được ($R_L=0,074$) có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu composite PANi-gương sen là vật liệu rất thích hợp để sử dụng hấp phụ ion Cu^{2+} . Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật đẳng nhiệt hấp phụ Cu^{2+} tốt hơn nhiều so với phương trình đẳng nhiệt Freundlich vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp phụ ion kim loại nặng trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ nói chung hay chế tạo từ composite polyaniline với phụ phẩm nông nghiệp nói riêng (hầu hết đều tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir) [4, 8-12].

Khảo sát động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen

Để khảo sát yếu tố động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen bằng cách đánh giá sự thay đổi của dung lượng hấp phụ theo sự thay đổi của thời gian hấp phụ từ 0 đến 150 phút. Từ đó xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln(q_e - q_t)$ vào t theo phương trình động học bậc 1 và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của giá trị t/q_t vào t theo phương trình động học bậc 2 cho kết quả như trong hình 9.



Hình 9. Phương trình động học biểu kiến bậc 1 (A) và bậc 2 (B) của quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen.

Khảo sát phương trình động học hấp phụ ion Cu^{2+} trên vật liệu hấp phụ composite PANi-gương sen, qua tính toán thu được các giá trị như sau: đối với động học biểu kiến bậc 1 tính được q_e (tt)=5,7858 (mg/g); $R^2=0,9369$; $k_1=0,0648$ (phút⁻¹). Đối với động học biểu kiến bậc 2 tính được q_e (tt)=13,4228 (mg/g); $R^2=0,9908$; $k_2=0,0923$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹). Khi so sánh giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng tính toán từ phương trình động học q_e (tt) với dung lượng hấp phụ cân bằng theo thực nghiệm (q_e (tn)=15,82) nhận thấy, q_e theo mô hình động học bậc 2 có giá trị gần với các giá trị thực nghiệm hơn q_e tính theo mô hình động học bậc 1. Từ đó khẳng định rằng quy luật động học hấp phụ ion Cu^{2+} trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ composite PANi-gương sen tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2. Do đó, cả lượng chất hấp phụ và nồng độ chất hấp phụ đều ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.

Kết luận

Vật liệu composite polyaniline-gương sen (PANi-gương sen) được điều chế bằng phương pháp hóa học, trong đó PANi tồn tại ở dạng trung hòa. Vật liệu có cấu trúc lỗ xốp dạng marco, đường kính mao quản trung bình ($d=21,8314$ nm) và có diện tích bề mặt riêng là 59,901 (m²/g). Khả năng hấp phụ Cu^{2+} của composite phụ thuộc vào pH môi trường và đạt hiệu quả tốt nhất ở pH=5. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút. Lượng chất hấp phụ là 0,3

g, nồng độ Cu^{2+} là 50 mg/l. Quá trình hấp phụ Cu^{2+} trên vật liệu composite PANi-gương sen nghiệm đúng theo mô hình Langmuir. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc hai. Dung lượng hấp phụ Cu^{2+} cực đại của composite PANi-gương sen đạt 25,91 mg/g.

Qua nghiên cứu nhận thấy, vật liệu composite PANi-gương sen có khả năng hấp phụ tốt Cu^{2+} trong nước. Điều này mở ra triển vọng sử dụng vật liệu hấp phụ composite PANi-gương sen để xử lý một số kim loại nặng khác trong nước cũng như có khả năng ứng dụng vật liệu này để xử lý một số nguồn nước ô nhiễm kim loại nặng trong thực tiễn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Trịnh Thị Thanh (2001), *Độc học, môi trường và sức khỏe con người*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2] Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, Nxb Thống kê.
- [3] Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương (2000), *Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải*, Nxb Khoa học và Kỹ thuật.
- [4] Bùi Minh Quý (2016), *Nghiên cứu tổng hợp composít PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các kim loại nặng Pb(II), Cr(VI) và Cd(II)*, Luận án Tiến sĩ hoá học, Đại học Thái Nguyên.
- [5] Phạm Luận (2003), *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nxb Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [6] Sambhu Bhadra, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singh, Joong Hee Lee (2009), "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", *Progress in Polymer Science*, **34**, pp.783-810.
- [7] E.T. Kang, K.G. Neoh, K.L. Tan (1998), "Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states", *Progress in Polymer Science*, **23**, pp.277-324.
- [8] Tran Thi Ha, Vo An Quan, Nguyen Quang Hop, Tran Minh Thuy, Nguyen Thi Ngoc, Le Xuan Que (2018), "Studying on the adsorption of Chromium (IV) on polyaniline modified with activated tea residue", *Vietnam. J. Chem.*, **56(5)**, pp.559-563.
- [9] Thi Tot Pham, Thi Thanh Thuy Mai, Minh Quy Bui, Thi Xuan Mai, Thi Binh Phan (2014), "Synthesis of absorbent materials based on polyaniline and agriculture waste by soaking method for removal heavy metal ions from solution", *ChemExpress*, **3(1)**, pp.1-10.
- [10] Nguyễn Tuấn Dung, Hồ Thu Hương, Vũ Kế Oánh, Tô Thị Xuân Hằng (2009), "Tổng hợp hóa học polyanilin hoạt hóa bằng camphosphonic axit", *Tạp chí Hóa học*, **47(4A)**, tr.44-48.
- [11] S.B. Daffalla, H. Mukhtar, M.S. Shaharun (2010), "Characterization of adsorbent developed from rice husk: effect of surface functional group on phenol adsorption", *J. Appl. Sci.*, **10(12)**, pp.1060-1067.
- [12] Niladri Ballav, Sushanta Debnath, Kriveshini Pillay, Arjun Maity (2015), "Efficient removal of Reactive Black from aqueous solution using polyaniline coated ligno-cellulose composite as a potential adsorbent", *Journal of Molecular Liquids*, **209**, pp.387-396.
- [13] M.V. Lebedeva, A.B. Ayupov, P.M. Yeletsy, V.N. Parmon (2018), "Rice husk derived activated carbon/polyaniline composites as active materials for supercapacitors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, pp.3674-3690.

Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiểu sim (*Rhodamnia dumetorum* (Poir.) Merr. & Perry) và Trâm tích lan (*Syzygium zeylanicum* (L.) DC.)

Trần Hậu Khanh^{1, 2*}, Phạm Hồng Ban¹, Trần Minh Hợi³

¹Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

²Sở KH&CN Hà Tĩnh

³Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

Ngày nhận bài 15/5/2020; ngày chuyển phản biện 20/5/2020; ngày nhận phản biện 30/6/2020; ngày chấp nhận đăng 10/7/2020

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu về thành phần hóa học tinh dầu loài Tiểu sim (*Rhodamnia dumetorum*) và Trâm tích lan (*Syzygium zeylanicum*). Kết quả cho thấy, hàm lượng tinh dầu đạt lần lượt là 0,82 và 0,12% tương ứng theo nguyên liệu tươi. Tinh dầu được phân tích bằng sắc ký khí (GC) và sắc ký khí khối phổ (GC-MS). Loài Tiểu sim đã xác định được 16 hợp chất chiếm 99,99% tổng lượng tinh dầu. Thành phần chính của tinh dầu là: α -pinene (90,47%), β -caryophyllene (3,65%), Limonene (1,41%), β -pinene (1,03%). Loài Trâm tích lan đã xác định được 56 hợp chất chiếm 98,19% tổng lượng tinh dầu, trong đó Bicyclogermacrene (25%), β -caryophyllene (20,14%), α -pinene (7,66%), α -humulene (4,25%), δ -cadinene (3,47%), (*E,E*)- α -farnesene (2,82%), (*E*)- β -ocimene (2,44%), (*E,Z*)-farnesol (2,25%), α -amorphene (2,05%) là các thành phần chính của tinh dầu. Trong tinh dầu của loài Tiểu sim và Trâm tích lan có chứa một số hợp chất có hoạt tính sinh học có thể chống lại côn trùng, nấm và vi khuẩn. Đây là những dẫn liệu đầu tiên về hóa học tinh dầu của 2 loài này ở Việt Nam.

Từ khóa: họ Sim, Tiểu sim, Trâm tích lan.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Theo J. Parnell và cs (2002) [1], họ Sim (*Myrtaceae*) gồm 14 chi, 204 loài, chủ yếu là cây gỗ hoặc cây bụi, phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới; theo phân loại của J.M. Christenhusz Maarten và W. Byng James (2016), họ Sim có 132 chi và 5.950 loài [2]; Thực vật chí Trung Quốc ghi nhận 13 chi, 122 loài [3]. Tại Việt Nam, theo Phạm Hoàng Hộ họ Sim gồm 14 chi, 101 loài [4]; còn theo Nguyễn Tiến Bán (2003), họ này có 15 chi với 107 loài [5]. Trong đó, loài Tiểu sim (*Rhodamnia dumetorum*) phân bố ở Quảng Ninh, Thanh Hóa, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Đà Nẵng, Nam Bộ; Trâm tích lan (*Syzygium zeylanicum*) phân bố ở Kon Tum, TP Hồ Chí Minh.

Hiện nay, tinh dầu của một số loài thuộc họ Sim được sử dụng rộng rãi trên thế giới trong chăm sóc răng miệng (được sử dụng như một chất khử trùng và giảm đau có hiệu quả), chống lại một số vi khuẩn (chống nhiễm trùng) và nấm. Do có các hoạt tính sinh học khác nhau, một số tinh dầu thuộc họ Sim được sử dụng trong kem đánh răng, nước súc miệng, xà phòng và các mặt hàng mỹ phẩm. Thành phần chính của

các loại tinh dầu này chủ yếu thuộc nhóm Monoterpene và Sesquiterpes như: α -pinene, β -caryophyllene, α -humulene, humulene epoxide, eugenyl acetate... [6-8]. Ngoài ra, tinh dầu của Đinh hương (*Syzygium aromaticum*) còn có tiềm năng chống bệnh ung thư [8, 9] và có khả năng tiêu diệt một số loại côn trùng [10]; tinh dầu của *Syzygium gardneri* có hoạt động kháng khuẩn chống lại vi khuẩn Gram dương và Gram âm cũng như chống lại nấm *Candida albicans* và *C. glabrata* [11].

Ở Việt Nam, nhiều loài trong họ Sim đã được sử dụng làm thuốc chữa bệnh [12, 13] và cho tinh dầu [14]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu về tinh dầu của 2 loài Tiểu sim và Trâm tích lan được công bố. Do vậy, nghiên cứu được thực hiện nhằm mục đích xác định các thành phần hóa học trong tinh dầu của loài Tiểu sim và Trâm tích lan, đồng thời xem xét các hoạt tính sinh học tiềm năng có trong tinh dầu có thể chống lại một số tác nhân gây bệnh. Những kết quả này có thể là cơ sở cho việc nghiên cứu sản xuất các chất có hoạt tính sinh học mới có tác dụng chữa bệnh và có ý nghĩa thương mại như: thuốc Alpha Pinene từ tinh dầu loài *R. dumetorum* có tác dụng kháng viêm, chống nhiễm khuẩn.

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

Chemical composition of essential oils of *Rhodamnia dumetorum* (Poir.) Merr. & Perry and *Syzygium zeylanicum* (L.) DC.

Hau Khanh Tran^{1,2*}, Hong Ban Pham¹, Minh Hoi Tran³

¹School of Natural Sciences Education, Vinh University

²Ha Tinh Department of Science and Technology

³Institute of Ecology and Biological Resources, VAST

Received 15 May 2020; accepted 10 July 2020

Abstract:

Chemical compositions of essential oils obtained from the leaf of *Rhodamnia dumetorum* and *Syzygium zeylanicum* were reported, corresponding oil content 0.82 and 0.12%. The analysis was performed by means of Gas chromatography-flame ionization detector (GC-FID) and Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS). Sixteen components were identified in leaf oil of *R. dumetorum*, which presented about 99.99% of the total composition of the oil. The major constituents of the essential oil were α -pinene (90.47%), β -caryophyllene (3.65%), Limonene (1.41%), β -pinene (1.03%). Fifty-six components were identified in leaf oil of *S. zeylanicum*, which presented about 98.19% of the total composition of the oil. The major constituents of the essential oil were Bicyclogermacrene (25%), β -caryophyllene (20.14%), α -pinene (7.66%), α -humulene (4.25%), δ -cadinene (3.47%), (*E,E*)- α -farnesene (2.82%), (*E*)- β -ocimene (2.44%), (*E,Z*)-farnesol (2.25%), α -amorphene (2.05%). Essential oils of *R. dumetorum* and *S. zeylanicum* may be active against gram-positive and gram-negative bacteria as well as against the fungi and insects. For the first time, the chemical compositions of the essential oils of *R. dumetorum* and *S. zeylanicum* from Vietnam were reported.

Keywords: Myrtaceae, *Rhodamnia dumetorum*, *Syzygium zeylanicum*.

Classification number: 1.4

Cũng có thể kết hợp tinh dầu loài *R. dumetorum* với các hoạt chất Anethol, Borneol, Camphene, Cineol và Fenchone để sản xuất thuốc làm tan sỏi tiết niệu. Ngoài ra, tinh dầu loài *S. zeylanicum* có thể được sử dụng làm thuốc điều trị bệnh lo âu, trầm cảm và hỗ trợ điều trị bệnh xoang...

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

Lá loài Tiểu sim và Trâm tích lan được thu hái ở Khu bảo tồn thiên nhiên Kẽ Gỗ, tỉnh Hà Tĩnh vào tháng 7/2019 (THK 810, THK 818). Tiêu bản của 2 loài này đã được định loại, so với mẫu chuẩn và lưu giữ ở Bộ môn Thực vật, Viện Sự phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh.

Phương pháp

Tách tinh dầu: lá (1 kg) được cắt nhỏ và chưng cất bằng phương pháp lôi cuốn hơi nước trong thời gian 2 giờ ở áp suất thường theo Dược điển Việt Nam IV [15].

Phân tích tinh dầu: hoà tan 1,5 mg tinh dầu đã được làm khô bằng Na_2SO_4 khan trong 1 ml n-hexan tinh khiết loại dùng cho sắc ký và phân tích phổ.

GC: được thực hiện trên máy Agilent Technologies HP 6890N Plus gắn vào detector FID của Hãng Agilent Technologies (Mỹ). Cột sắc ký HP-5MS với chiều dài 30 m, đường kính trong (ID) 0,25 mm, lớp phim mỏng 0,25 mm đã được sử dụng. Khí mang sử dụng là H_2 . Nhiệt độ buồng bơm mẫu (kỹ thuật chương trình nhiệt độ - PTV) 250°C. Nhiệt độ Detector 260°C. Chương trình nhiệt độ buồng điều nhiệt: 60°C (2 phút), tăng 4°C/phút cho đến 220°C, dừng ở nhiệt độ này trong 10 phút.

GC-MS: việc phân tích định tính được thực hiện trên hệ thống thiết bị GC-MS của Hãng Agilent Technologies. Agilent Technologies HP 6890N ghép nối với Mass Selective Detector Agilent HP 5973 MSD. Cột HP-5MS có kích thước 0,25 mm x 30 m x 0,25 mm và HP1 có kích thước 0,25 mm x 30 m x 0,32 mm. Chương trình nhiệt độ với điều kiện 60°C/2 phút; tăng nhiệt độ 4°C/1 phút cho đến 220°C, sau đó lại tăng nhiệt độ 20°C/phút cho đến 260°C, với He làm khí mang. Việc xác nhận các cấu tử được thực hiện bằng cách so sánh các dữ kiện phổ MS của chúng với phổ chuẩn đã được công bố trước đó [16-19].

Kết quả nghiên cứu

Nghiên cứu thành phần hóa học của tinh dầu từ lá Tiểu sim và Trâm tích lan cho thấy, hàm lượng tinh dầu đạt lần lượt là 0,82 và 0,12% trọng lượng tươi, tinh dầu có màu vàng nhạt, được phân tích bằng GC và GC-MS (bảng 1).

Bảng 1. Thành phần hóa học tinh dầu lá loài Tiểu sim và Trâm tích lan.

TT	Hợp chất	RI	Tỷ lệ (%)	
			Tiểu sim	Trâm tích lan
1	α -thujene	930	0,37	-
2	α -pinene	939	90,47	7,66
3	β -pinene	984	1,03	0,43
4	Myrcene	991	-	1,13
5	o-cymene	1029	0,12	-
6	Limonene	1033	1,41	0,27
7	(Z)- β -ocimene	1037	-	1,77
8	(E)- β -ocimene	1049	-	2,44
9	Terpinolene	1094	0,26	-
10	Linalool	1101	-	0,54
11	Trans-verbenol	1151	0,13	-
12	4Z-decenal	1195	-	0,12
13	α -terpineol	1197	0,12	-
14	Decenal	1206	-	0,20
15	Octyl acetate	1210	-	0,31
16	Sabinyl acetate	1306	0,17	-
17	δ -elemene	1347	-	0,91
18	α -ylangene	1385	-	0,15
19	α -copaene	1389	-	0,22
20	Cis- β - elemene	1403	-	1,10
21	α -gurjunene	1425	-	0,25
22	(E)-caryophyllene (= β -caryophyllene)	1437	3,65	20,14
23	β -gurjunene (=Calarene)	1445	-	0,29
24	Aromadendrene	1456	0,42	0,98
25	Selina-5,11-diene	1460	-	0,23
26	Cis-murola-4(14),5-diene	1466	-	0,22
27	α -humulene	1471	0,29	4,25
28	(E)-epi-9-caryophyllene	1479	-	0,68
29	Trans-cadina-1(6),4-diene	1487	-	0,68
30	γ -murolene	1490	-	0,38
31	α -amorphene	1494	-	2,05
32	Germacrene D	1497	-	1,52
33	β -selinene	1503	-	0,37
34	Trans-murola-4(14),5-diene	1510	-	0,83
35	(E,E)- α -farnesene	1511	-	2,82
36	Viridiflorene	1511	0,16	-
37	Bicyclogermacrene	1513	0,39	25,00
38	δ -amorphene	1521	-	1,29
39	γ -cadinene	1529	-	0,92
40	δ -cadinene	1536	-	3,47
41	Zonarene	1540	-	0,30

42	Trans-cadina-1,4-diene	1547	-	0,19
43	α -cadinene	1552	-	0,20
44	Germacrene B	1578	-	0,25
45	Palustrol	1588	-	0,41
46	Spathulenol	1596	0,51	0,92
47	Viridiflorol	1603		1,36
48	Caryophyllene oxide	1603	0,50	-
49	Cubeban-11-ol	1612	-	0,75
50	Rosifolol	1621	-	0,32
51	Ledol	1624	-	0,23
52	Epi-6-cubenol	1628	-	0,27
53	1,10-di-epi-cubenol	1633	-	0,23
54	5-guaiene-11-ol	1642	-	0,23
55	1-epi-cubenol	1646	-	0,39
56	Epi- α -cadinol (=Tau-cadinol)	1657	-	1,50
57	Epi- α -muurolol (=T-muurolol)	1658	-	0,51
58	α -muurolol (= δ -cadinol)	1662	-	0,41
59	α -cadinol	1671	-	1,57
60	Neo-intermedeol	1675	-	0,19
61	(Z,Z)-farnesol	1723	-	1,77
62	(E,E)-farnesol	1727	-	0,20
63	(E,Z)-farnesol	1749	-	2,25
64	(E,E)-farnesylacetate	1844	-	0,12
Tổng			99,99	98,19
Monoterpene hydrocarbon			93,54	13,7
Monoterpene có chứa oxy			0,42	1,17
Sesquiterpene hydrocarbon			4,91	69,44
Sesquiterpene có chứa oxy			1,01	13,88
Các hợp chất khác			0,12	0,0

RI: Retention Index.

Từ lá Tiểu sim đã xác định được 16 hợp chất chiếm 99,99% tổng lượng tinh dầu. Trong tinh dầu được đặc trưng bởi các Monoterpene hydrocarbon (93,54%), Sesquiterpene hydrocarbon (4,91%), Sesquiterpenes có chứa oxy (1,01%), monoterpene có chứa oxy (0,42%) và các thành phần khác chiếm tỷ lệ rất thấp (0,12%). Các thành phần chính trong tinh dầu là α -pinene (90,47%), β -caryophyllene (3,65%), Limonene (1,41%) và β -pinene (1,03%).

Lá loài Trâm tích lan xác định được 56 hợp chất chiếm 98,19% tổng lượng tinh dầu. Trong đó chủ yếu là các Sesquiterpene hydrocarbons (69,44%), Oxygenated Sesquiterpenes (13,88%), Monoterpene hydrocarbons (13,70%), Oxygenated monoterpenes chiếm tỷ lệ thấp nhất (1,17%). Tinh dầu được đặc trưng bởi các thành phần như: Bicyclogermacrene (25%), β -caryophyllene (20,14%), α -pinene (7,66%), α -humulene (4,25%), δ -cadinene (3,47%), (E,E)- α -farnesene (2,82%), (E)- β -ocimene (2,44%), (E,Z)-farnesol (2,25%) và α -amorphene (2,05%).

Bảng 2. Các thành phần hóa học chính trong tinh dầu lá của một số loài thuộc chi *Rhodamnia* và *Syzygium* đã được nghiên cứu.

Tên loài	Nguồn gốc	Các thành phần hóa học chính trong tinh dầu	Tài liệu tham khảo
<i>R. acuminata</i> C.T. White	Úc	Liminene (16,8%), β -phellandrene (9,9%), δ -cadinene, α -pinene (4,9%), Globulol (4,5%), α -cadinol (4,3%), δ -cadinene (4,2%)	[20]
<i>R. argentea</i> Benth.	Úc	Globulol (11,6%), Spathulenol (7,4%) Caryophyllene oxide (7,3%), Liminene (7,0%), β -caryophyllene (4,9%), δ -cadinene (4,6%)	[20]
<i>R. australis</i> A.J. Scott	Úc	β -pinene (35,3%), α -pinene (12,2%), Limonene (6,1%), Guaiol (5,7%), α -eudesmol (5,1%), γ -eudesmol (4,8%)	[20]
<i>R. blairiana</i> F. Muell.	Úc	β -pinene (39,1%), α -pinene (15,2%), Spathulenol (6,3%), Globulol (6,1%)	[20]
<i>R. costata</i> A.J. Scott	Úc	γ -eudesmol (17,6%), α -eudesmol (16,3%), β -eudesmol (15,2%), α -pinene (13,7%), Viridiflorol (5,8%), Globulol (4,2%)	[20]
<i>R. dumicola</i> Guymey & Jessup	Úc	α -pinene (65,3%), <i>allo</i> -aromadendrene (3,8%), β -eudesmol (2,9%), Globulol (2,7%)	[20]
<i>R. glabrescens</i> Guymey & Jessup	Úc	Bicyclogermacrene (30,6%), Globulol (11,5%), Viridiflorol (7,8%), Viridiflorene (6,7%)	[20]
<i>S. zeylanicum</i> (L.) DC.	Ấn Độ	α -Humulene (24,0%), Caryophyllene oxide (18,9%), Humulene epoxide II (17,6%), α -cadinol (12,2%), β -caryophyllene (11,1%)	[21]
<i>S. aromaticum</i> (L.) Merr and Perry	Madagascar	Eugenol (80,87-83,58%), β -caryophyllene (11,65-15,02)	[22]
<i>S. aromaticum</i> (L.) Merr and Perry	Indonesia	Eugenol (75,04-77,54%), β -caryophyllene (17,04-19,53%)	[22]
<i>S. caryophyllatum</i> (L.) Alston	Bangladesh	Eugenol (74,28%), Eucalyptol (5,78%)	[23]
<i>Syzygium cumini</i> L.	Ái Cập	α -pinene (17,53%), α -terpineol (16,67%), Alloocimene (13,55%), Caryophyllene (5,41%)	[24]
<i>Syzygium cordatum</i> Hochst. ex C.Krauss	Nam Phi	6,10,14-trimethylpentadecane-2-one (14,41%), 2,3-butanediol diacetate (13,13%), Ethane, n-hexadecanoic acid (7,25%), 2-chloro-1,1-bis(2-chloroethoxy) (6,25%), Isopentyloxyethyl acetate (5,03%)	[25]

Kết quả bảng 2 cho thấy, trong thành phần hóa học chính của một số loài thuộc chi *Rhodamnia* đều có thành phần α -pinene [20], tuy nhiên thành phần này thấp hơn nhiều so với loài mà chúng tôi nghiên cứu (α -pinene đạt 90,47%), chỉ có loài *R. dumicola* Guymey & Jessup có hàm lượng α -pinene khá cao (65,3%). Nhìn chung, các loài này có thành phần hóa học tương đối khác nhau, loài *R. acuminata* được đặc trưng bởi Liminene (16,8%) và β -phellandrene (9,9%); *R. argentea* đặc trưng bởi Globulol (11,6%) và Spathulenol (7,4%); *R. australis* và *R. blairiana* được đặc trưng bởi β -pinene và α -pinene; *R. costata* chủ yếu là các Eudesmol. Bicyclogermacrene (30,6%) và Globulol (11,5%) đặc trưng cho loài *R. glabrescens*.

Trong thành phần hóa học chính của một số loài thuộc chi *Syzygium* nhìn chung đều chứa Eugenol và Caryophyllene. Tuy nhiên, mỗi loài được đặc trưng bởi một vài chất chính khác nhau, loài *S. aromaticum* và *S. caryophyllatum* có hàm lượng Eugenol cao nhất (74,28-83,58%) [22, 23], trong khi đó loài *S. cordatum* có thành phần chất chính là 6,10,14-trimethylpentadecane-2-one (14,41%) và 2,3-butanediol diacetate (13,13%) [25]. Khi so sánh loài chúng tôi nghiên cứu (*S. zeylanicum*) với các loài khác cùng chi trong bảng 2 cho thấy có sự khác biệt, loài nghiên cứu được đặc trưng bởi Bicyclogermacrene (25%) và β -caryophyllene (20,14%), trong đó Bicyclogermacrene không có trong thành phần chính của các loài đã công bố ở bảng 2.

Tinh dầu của một số loài thuộc họ Sim có hoạt tính sinh học chống lại các vi khuẩn [6, 11, 26], côn trùng [10], nấm [7, 11], ức chế protease ngoại bào của *Escherichia coli* [16] và có tiềm năng chống bệnh ung thư [8, 9]. Hoạt tính sinh học của tinh dầu có thể phụ thuộc vào hợp chất chính hoặc sự kết hợp giữa hợp chất chính và một số thành phần phụ khác. Các hợp chất có mặt trong tinh dầu của *R. dumetorum* và *S. zeylanicum* cho thấy tiềm năng về hoạt tính sinh học có thể sử dụng để điều trị một số bệnh cho con người. Ví dụ: β -caryophyllene và α -humulene là những chất chính trong tinh dầu của *S. zeylanicum* tạo ra các enzyme giải độc ức chế quá trình gây ung thư [8], còn hợp chất Bicyclogermacrene có tác dụng kháng khuẩn và tiêu diệt một số loại nấm [27, 28]. Trong khi đó, α -pinene và β -pinene là những hợp chất chính trong tinh dầu của *R. dumetorum* có hoạt tính diệt vi khuẩn, chống lại một số loại nấm (có độc tính cao đối với *Candida albicans*, giết chết 100% lượng chủng trong vòng 60 phút), đồng thời có khả năng ức chế các hoạt động phospholipase và esterase [29].

Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã cung cấp thông tin về thành phần hóa học trong tinh dầu từ lá của loài Tiểu sim và Trâm tích lan ở Khu bảo tồn thiên nhiên Kẽ Gõ, tỉnh Hà Tĩnh. Các thành phần hóa học trong tinh dầu lá của *R. tomentosa* và *S.*

zeylanicum chứa một số hợp chất chính có khả năng tiêu diệt vi khuẩn, chống lại một số loại nấm và có tiềm năng chống bệnh ung thư. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy sự khác nhau đáng kể về một số thành phần có hàm lượng cao như: α -pinene, β -pinene, Eugenol, β -caryophyllene, α -humulene, Bicyclogermacrene, Caryophyllene oxide, Limonene... ở các loài khác nhau thuộc cùng một chi. Đây là những dẫn liệu đầu tiên về thành phần hóa học trong tinh dầu của 2 loài này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Parnell, et al. (2002), *Flora of Thailand*, The Forest Herbarium, Royal Forest Department, Bangkok, pp.778-914.
- [2] J.M. Christenhusz Maarten, W. Byng James (2016), "The number of known plant species in the world and its annual increase", *Phytotaxa*, **261**(3), pp.201-217.
- [3] J. Chen, et al. (2007), *Flora of China*, Science Press, Beijing and Missouri Botanical Garden Press, St Louis, Missouri, pp.321-359.
- [4] Phạm Hoàng Hộ (2003), *Cây cỏ Việt Nam*, **2**, Nhà xuất bản Trẻ.
- [5] Nguyễn Tiến Bân (2003), *Danh lục các loài thực vật Việt Nam*, **Tập 2**, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [6] A.H. Webb, F.W. Tanner (1944), "Effect of spices and flavouring materials on growth of yeast", *Food Res.*, **10**, pp.273-282.
- [7] L.B. Bullerman, F.Y. Lieu, S.A. Seier (1977), "Inhibition of growth and aflatoxin production by cinnamon and clove oils, cinnamic anhydride and eugenol", *J. Food Sci.*, **42**, pp.1107-1109.
- [8] G.Q. Zheng, et al. (1992), "Sesquiterpenes from clove (*Eugenia caryophyllata*) as potential anticarcinogenic agents", *J. Nat. Prod.*, **55**, pp.999-1003.
- [9] M. Islamuddin, D. Sahal, F. Afrin (2014), "Apoptosis-like death in *Leishmania donovani* promastigotes induced by eugenol-rich oil of *Syzygium aromaticum*", *J. Med. Microbial.*, **63**, pp.74-85.
- [10] M.A. Sukari, et al. (1992), "Toxicity studies of plant extracts on insects and fish", *Pertanika*, **14**(1), pp.41-44.
- [11] G. Raj, et al. (2008), "Chemical composition and antimicrobial activity of the leaf oil of *Syzygium gardneri* Thw", *J. Essent. Oil Res.*, **20**, pp.72-74.
- [12] Võ Văn Chi (2018), *Từ điển cây thuốc Việt Nam*, **Tập 2**, Nhà xuất bản Y học.
- [13] Đỗ Tất Lợi (2004), *Những cây thuốc và vị thuốc Việt Nam*, Nhà xuất bản Y học.
- [14] Lê Đình Môi, Lưu Đàm Cư, Trần Minh Hợi, Trần Huy Thái, Ninh Khắc Bản (2000), *Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam*, **Tập 1**, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [15] Bộ Y tế (2010), *Dược điển Việt Nam IV*, Nhà xuất bản Y học.
- [16] R.P. Adams (2001), *Identification of essential oil components by gas chromatography/quadrupole mass spectrometry*, Allured Publishing Corp, Carol Stream, IL.
- [17] S.R. Heller, G.W.A. Milne (1983), *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*, U.S. Government Printing Office, Washington DC.
- [18] E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F.W. McLafferty (1974), *Registry of Mass Spectral Data*, Wiley.
- [19] National Institute of Science and Technology (2011), *Chemistry web book*, Data from NIST Standard Reference Database 69, USA.
- [20] Joseph J. Brophy, Robert J. Goldsack, Paul I. Forster (1997), "The leaf essential oils of the Australian species of *Rhodamnia* (Myrtaceae)", *Flavour and Fragrance Journal*, **12**, pp.345-354.
- [21] B.R. Koranappallil, A.A.P. Anu, G.V. Tharayil (2015), "Leaf essential oil composition of six *Syzygium* species from the Western Ghats, South India", *Records of Natural Products*, **9**(4), pp.592-596.
- [22] G. Razafimamonjison, et al. (2014), "Bud, leaf and stem essential oil composition of *Syzygium aromaticum* from Madagascar, Indonesia and Zanzibar", *International Journal of Basic and Applied Sciences*, **3**(3), pp.224-233.
- [23] M.N.I. Bhuiyan, et al. (2010), "Constituents of the essential oil from leaves and buds of clove (*Syzygium caryophyllatum* (L.) Alston)", *African J. Plant Sc.*, **4**, pp.451-454.
- [24] H.O. Elansary, et al. (2012), "Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of leaves essential oils from *Syzygium cumini* L., *Cupressus sempervirens* L. and *Lantana camara* L. from Egypt", *J. Agri. Sc.*, **4**(10), pp.144-152.
- [25] R.K. Chalannavar, H. Baijnath, B. Odhav (2011), "Chemical constituents of the essential oil from *Syzygium cordatum* (Myrtaceae)", *Afr. J. Biotechnol.*, **10**(14), pp.2741-2745.
- [26] L.J. Reddy, B. Jose (2011), "Chemical composition and antibacterial activity of the volatile oil from the leaf of *Syzygium samarangense* (Blume) Merr. & L.M. Perry", *Asian J. Biochem. Pharmaceutical Res.*, **1**, pp.263-269.
- [27] N. Tabanca, et al. (2001), "Composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Origanum × dolichosiphon* P.H. Davis", *Chemistry of Natural Compounds*, **37**, pp.238-241.
- [28] A. Shafagha, M. Shafaghatlonbar (2011), "Antimicrobial activity and chemical constituents of the essential oils from flower, leaf and stem of *Gypsophila bicolor* from Iran", *Nat. Prod. Commun.*, **6**(2), pp.275-276.
- [29] Ana Cristina da Silva Rivas, et al. (2012), "Biological activities of α -Pinene and β -pinene enantiomers", *Molecules Journal*, **17**(6), pp.6305-6316.

Đánh giá rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ

Huỳnh Thị Lan Hương, Nguyễn Xuân Hiền*, Nguyễn Thị Thanh, Nguyễn Thị Lan

Viện Khoa học Khí tượng Thủy văn và Biến đổi khí hậu

Ngày nhận bài 10/7/2020; ngày chuyển phản biện 17/7/2020; ngày nhận phản biện 17/8/2020; ngày chấp nhận đăng 28/8/2020

Tóm tắt:

Bài báo này đánh giá rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ dựa trên cách tiếp cận của Ủy ban Liên chính phủ về biến đổi khí hậu (IPCC) trên cơ sở phân tích các yếu tố hiểm họa, mức độ phơi bày và tính dễ bị tổn thương. Dữ liệu lượng mưa và lượng bốc hơi tại các trạm quan trắc được sử dụng để tính toán mức độ hiểm họa. Dữ liệu về kinh tế - xã hội được thu thập từ điều tra, khảo sát thực địa và niên giám thống kê được sử dụng để tính toán mức độ phơi bày và tính dễ bị tổn thương. Kết quả đánh giá cho thấy, rủi ro do hạn hán lớn nhất ở tỉnh Quảng Bình, đặc biệt ở các huyện Lệ Thủy và Bố Trạch.

Từ khóa: hạn hán, hiểm họa, phơi bày, rủi ro, tính dễ bị tổn thương, Trung Trung Bộ.

Chỉ số phân loại: 1.5

Drought risk assessment in Mid-Central Vietnam

Thi Lan Huong Huynh, Xuan Hien Nguyen*,
Thi Thanh Nguyen, Thi Lan Nguyen

Vietnam Institute of Meteorology Hydrology and Climate Change

Received 10 July 2020; accepted 28 August 2020

Abstract:

This paper assesses the drought risk on the IPCC's approach based on the analysis of hazard factors, exposure to hazards, and vulnerability in Mid-Central Vietnam. Precipitation and evaporation data at stations were used to calculate drought hazard. Socio-economic data collected from the results of surveys, field surveys and statistical yearbooks were used to calculate drought exposure and vulnerability. The result showed that drought risk has max level in Quang Binh especially in Le Thuy and Bo Trach districts.

Keywords: drought, exposure, hazard, Mid-Central Vietnam, risk, vulnerability.

Classification number: 1.5

Mở đầu

Hạn hán là thiên tai diễn ra từ từ nhưng đứng hàng thứ ba về mức độ gây thiệt hại, chỉ sau bão và lũ lụt. Ở nước ta, hạn hán xảy ra hàng năm với mức độ và thời gian khác nhau, gây ra thiệt hại lớn đối với kinh tế - xã hội, môi trường, hệ sinh thái tự nhiên, đặc biệt là nguồn nước, vì hạn hán thường đi kèm với xâm nhập mặn và đe dọa an ninh lương thực ở các khu vực dễ bị tổn thương.

Khu vực nghiên cứu bao gồm 6 tỉnh Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Đà Nẵng, Quảng Nam và Quảng Ngãi, là dải đất hẹp ngang, phía tây là dãy Trường Sơn, phía đông giáp biển, độ dốc địa hình tạo nên sự chênh lệch rất lớn về lượng nước các sông giữa mùa mưa và mùa khô. Vào mùa khô, khả năng tự điều tiết và trữ nước của địa hình kém, dễ dẫn đến hạn hán tại khu vực, nước biển xâm nhập sâu vào các cửa sông và nội đồng ven biển gây nhiễm mặn, trong khi ở trung và thượng lưu các sông dòng chảy cơ bản giảm, nhiều đoạn sông khô cạn, ảnh hưởng rất lớn đến cấp nước dân sinh, môi trường và sự sinh trưởng của các loại cây trồng, vật nuôi. Đặc biệt, ở duyên hải Trung Trung Bộ, nắng nóng khô hạn kéo dài thường xuất hiện vào giữa mùa hè, làm thiếu hụt nguồn nước, đe dọa nghiêm trọng tới sản xuất nông nghiệp. Hạn hán còn ảnh hưởng đến nguồn nước sinh hoạt, nguồn nước sản xuất, dẫn tới tình trạng thiếu điện nghiêm trọng do nhu cầu làm mát tăng cao. Do đó, việc đánh giá rủi ro thiên tai do hạn hán có ý nghĩa quan trọng, là cơ sở cho việc tìm kiếm các giải pháp để giảm thiểu thiệt hại và quản lý nguồn nước tại khu vực. Bài báo này dựa trên cách tiếp cận của IPCC để đánh giá rủi ro thiên tai do hạn hán khu vực Trung Trung Bộ trên cơ sở đánh giá các yếu tố hiểm họa, mức độ phơi bày và tính dễ bị tổn thương.

*Tác giả liên hệ: Email: nguyentuanhien79@gmail.com

Số liệu và phương pháp

Số liệu

Số liệu được sử dụng trong đánh giá rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ bao gồm: 1) Số liệu kinh tế - xã hội theo huyện để tính mức độ phơi bày và tính dễ bị tổn thương từ kết quả điều tra, khảo sát thực địa và từ niên giám thống kê trong các năm 2016-2018 [1]; 2) Số liệu lượng mưa và bốc hơi tháng được sử dụng để tính toán mức độ hiểm họa được thu thập từ 20 trạm khí tượng khu vực Trung Trung Bộ và lân cận (bảng 1).

Bảng 1. Danh sách các trạm khí tượng được sử dụng để tính toán mức độ hiểm họa.

STT	Tên trạm	Tỉnh	Kinh độ	Vĩ độ	Thời kỳ
1	Hương Khê	Hà Tĩnh	105°43'	18°11'	1961-2017
2	Hà Tĩnh	Hà Tĩnh	105°54'	18°21'	1961-2017
3	Kỳ Anh	Hà Tĩnh	106°17'	18°05'	1962-2017
4	Tuyên Hóa	Quảng Bình	106°01'	17°53'	1961-2017
5	Đồng Hới	Quảng Bình	106°36'	17°29'	1961-2017
6	Ba Đồn	Quảng Bình	106°25'	17°45'	1961-2017
7	Khe Sanh	Quảng Trị	106°44'	16°38'	1977-2017
8	Đồng Hà	Quảng Trị	107°05'	16°51'	1974-2017
9	Cồn Cỏ	Quảng Trị	107°20'	17°10'	1975-2017
10	A Lưới	Thừa Thiên - Huế	107°17'	16°13'	1976-2017
11	Nam Đông	Thừa Thiên - Huế	107°43'	16°10'	1975-2017
12	Huế	Thừa Thiên - Huế	107°35'	16°26'	1961-2017
13	Đà Nẵng	Đà Nẵng	108°12'	16°02'	1976-2017
14	Tam Kỳ	Quảng Nam	108°28'	15°34'	1979-2017
15	Trà My	Quảng Nam	108°14'	15°21'	1978-2017
16	Ba Tơ	Quảng Ngãi	108°44'	14°46'	1980-2017
17	Quảng Ngãi	Quảng Ngãi	108°48'	15°07'	1977-2017
18	Lý Sơn	Quảng Ngãi	109°09'	15°23'	1985-2017
19	Hoài Nhơn	Bình Định	109°02'	14°31'	1979-2017
20	Quy Nhơn	Bình Định	109°13'	13°46'	1961-2017

Phương pháp

Phương pháp xác định rủi ro:

Các nghiên cứu về rủi ro hạn hán hiện nay đang phát triển dựa trên hướng tiếp cận rủi ro của IPCC (2001) [2], trong đó rủi ro thiên tai được cấu thành từ ba yếu tố chính là hiểm họa (H), phơi bày (E) và tính dễ bị tổn thương (V). Trong một số nghiên cứu, yếu tố E có thể được ẩn trong V, hoặc yếu tố E có thể tách riêng thành một trong ba thành phần chính của rủi ro do hạn hán [3-6].

Hiểm họa H được tính dựa vào các tiêu chí về tần suất hạn (H_1) và cường độ hạn (H_2) cho từng huyện. Cường độ hạn H_{2i} tại huyện i được nội suy từ các trạm theo phương pháp Kriging. Cường độ hạn được thể hiện qua chỉ số khô hạn mùa khô trung bình nhiều năm, được tính theo công thức [7]:

$$K_j = \frac{E_j}{R_j} \quad (1)$$

Trong đó, K_j là chỉ số khô hạn tại trạm j; E_j là tổng lượng bốc hơi tháng tại trạm j; R_j là tổng lượng mưa tháng tại trạm j.

Các chỉ thị về E, V sẽ được lựa chọn dựa trên kết quả tham vấn chuyên gia, mức độ có sẵn của nguồn số liệu nhằm đảm bảo tính đại diện, tính đầy đủ và liên tục, tính cập nhật, tính đồng bộ, sau đó thu thập, chuẩn hóa và sử dụng để tính toán các tiêu chí chính thông qua phương pháp trọng số bất cân bằng.

Sau khi xác định được trọng số của các chỉ thị, giá trị của tiêu chí cần tính toán đối với từng đơn vị hành chính sẽ được tính theo công thức sau:

$$M_i = \sum_{j=1}^m w_j x_{ij} \quad (2)$$

Trong đó: $i = 1 \div n$, số đơn vị hành chính của khu vực tính toán; m : số chỉ thị trong tiêu chí M; M_i : giá trị của tiêu chí cần tính toán của đơn vị hành chính thứ i; w_j : giá trị trọng số chỉ thị thứ j của tiêu chí cần tính toán; x_{ij} là giá trị của chỉ thị j tại huyện i.

Sau khi tính được giá trị của các tiêu chí (nhóm chỉ thị), tiến hành xác định giá trị cho từng thành phần chính (H, E, V) của chỉ số rủi ro cho từng đơn vị hành chính tương tự như trên. Ví dụ, tính giá trị của thành phần mức độ phơi bày E như sau:

$$E_i = \sum_{j=1}^k w_j E_{ij} \quad (3)$$

Trong đó: E_i : giá trị mức độ phơi bày của đơn vị hành chính thứ i; k : số tiêu chí (nhóm chỉ thị) của thành phần mức độ phơi bày E; E_{ij} : giá trị tiêu chí thứ j của mức độ phơi bày E của đơn vị hành chính thứ i; w_j : giá trị trọng số tiêu chí thứ j của mức độ phơi bày E, tính tương tự w_j trong công thức (2).

Các thành phần hiểm họa H_i , độ nhạy cảm S_i , năng lực thích ứng AC_i cũng được tính toán tương tự. Cuối cùng, rủi ro thiên tai do hạn hán cho từng huyện được tính như sau:

$$R_i = H_i \times E_i \times V_i \quad (4)$$

Kết quả tính toán rủi ro thiên tai do hạn hán từ các yếu tố thành phần sẽ được chuẩn hóa thành các giá trị trong khoảng 0-1. Giá trị sau khi chuẩn hóa sẽ được phân cấp tương ứng với các cấp độ rủi ro thiên tai. Một số nghiên cứu về rủi ro thiên tai do hạn hán thường phân cấp cấp độ rủi ro thành các cấp tương ứng với giá trị từ 0-1 theo các khoảng giá trị bằng nhau, chẳng hạn phân chia thành 4 cấp tương ứng với các giá trị 0-0,25, 0,25-0,5, 0,5-0,75 và 0,75-1 [3, 5, 8]. Việc phân cấp này tuy đơn giản nhưng thường không làm nổi bật được sự so sánh tương đối giữa các đơn vị khác nhau trong khu vực nghiên cứu.

Để khắc phục nhược điểm này, bài báo sử dụng phương pháp phân tích phân vị trong thống kê để phân chia các khoảng phân cấp mức độ rủi ro như trong bảng 2.

Bảng 2. Tiêu chuẩn phân cấp cấp độ rủi ro do hạn hán.

Mức độ	Phân vị tương ứng
Rất cao	>80 th
Cao	60 th -80 th
Trung bình	40 th -60 th
Thấp	20 th -40 th
Rất thấp	<20 th

Phương pháp chuẩn hóa và xác định trọng số của các tiêu chí/chỉ thị:

Các chỉ số sau khi thu thập được chuẩn hóa về các giá trị từ 0-1. Trước khi chuẩn hóa cần xác định mối quan hệ giữa chỉ số cần chuẩn hóa với chỉ số rủi ro dựa trên tham vấn chuyên gia. Nếu quan hệ là đồng biến, công thức tính giá trị chuẩn hóa x_{ij} được áp dụng như công thức (5), nếu nghịch biến, công thức áp dụng như công thức (6):

$$x_{ij} = \frac{x_{ij} - \min\{x_{ij}\}}{\max\{x_{ij}\} - \min\{x_{ij}\}} \quad (5)$$

$$x_{ij} = \frac{\max\{x_{ij}\} - x_{ij}}{\max\{x_{ij}\} - \min\{x_{ij}\}} \quad (6)$$

Trong đó: x_{ij} là giá trị của chỉ số i tại huyện j ; $\max\{x_{ij}\}$ và $\min\{x_{ij}\}$ là giá trị lớn nhất và nhỏ nhất của chỉ số i cho từng huyện.

Sau khi chuẩn hóa số liệu, cần xác định mức độ đóng góp (trọng số) của từng chỉ số đối với các thành phần rủi ro. Bài báo sử dụng phương pháp tính trọng số bất cân bằng của Iyengar và Sudarshan [9] dựa trên độ lệch chuẩn của từng chỉ số. Theo đó, trọng số w_j của từng tiêu chí/chỉ thị thành phần được xác định bởi công thức:

$$w_j = \frac{c}{\sqrt{\text{Var}(x_j)}} \quad (7)$$

$\text{Var}(x_j)$ là phương sai của chỉ số phụ thứ j được xác định bởi công thức (8), hệ số C được xác định bởi công thức (9) với m là số các tiêu chí/chỉ thị thành phần đóng góp vào tiêu chí chính.

$$\text{Var}_{x_j} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{(n-1)} \quad (8)$$

$$C = \left[\sum_{j=1}^m \frac{1}{\sqrt{\text{Var}(x_j)}} \right]^{-1} \quad (9)$$

Kết quả và thảo luận

Hiểm họa do hạn hán

Hiểm họa H được biểu thị bằng các tiêu chí về tần suất hạn (H_1 - số tháng hạn trong năm trung bình nhiều năm),

cường độ hạn (H_2 - chỉ số khô hạn mùa khô trung bình nhiều năm). Kết quả tính toán cho thấy, số tháng hạn trong năm trung bình nhiều năm tại khu vực Trung Trung Bộ dao động trong khoảng 2,0-6,7 tháng, lớn nhất tại các huyện ven biển. Nếu xét giá trị số tháng hạn trung bình theo cấp tỉnh thì thành phố Đà Nẵng có số tháng hạn trung bình lớn nhất với khoảng 5,7 tháng hạn và tỉnh Thừa Thiên - Huế có số tháng hạn trung bình nhỏ nhất với khoảng 3,9 tháng hạn.

Chỉ số khô hạn trung bình mùa khô có giá trị lớn nhất tại một số huyện ven biển thuộc các tỉnh/thành phố Quảng Trị, Đà Nẵng, Quảng Nam. Nếu xét giá trị chỉ số khô hạn trung bình theo cấp tỉnh thì thành phố Đà Nẵng có giá trị chỉ số khô hạn lớn nhất, tỉnh Thừa Thiên - Huế có giá trị chỉ số khô hạn nhỏ nhất.

Kết quả tính toán phân cấp cấp độ hiểm họa cho khu vực Trung Trung Bộ cho thấy một số quận huyện ven biển thuộc tỉnh Quảng Trị, thành phố Đà Nẵng, tỉnh Quảng Nam có mức độ hiểm họa do hạn hán gây ra lớn nhất. Nếu xét trung bình cấp tỉnh thì thành phố Đà Nẵng có mức độ hiểm họa trung bình lớn nhất, tiếp đến là tỉnh Quảng Trị; tỉnh Thừa Thiên - Huế có mức độ hiểm họa trung bình do hạn hán nhỏ nhất (bảng 5).

Mức độ phơi bày trước hạn hán

Hai tiêu chí chính thể hiện mức độ phơi bày trước hạn hán được sử dụng bao gồm: con người ($E1$) và nông nghiệp ($E2$). Tiêu chí con người ($E1$) được thể hiện qua tiêu chí phụ (chỉ thị) là dân số ($E11$). Tiêu chí nông nghiệp ($E2$) được thể hiện qua ba chỉ thị: diện tích đất sản xuất nông nghiệp ($E21$); diện tích đất nuôi trồng thủy sản ($E22$) và số lượng gia súc, gia cầm ($E23$) (bảng 3).

Bảng 3. Các tiêu chí/chỉ thị thể hiện mức độ phơi bày đối với hạn hán.

Tiêu chí	Chỉ thị	Đơn vị	Ý nghĩa
Con người ($E1$)	Dân số ($E11$)	Người	Quy mô dân số có thể chịu tác động của hạn hán
Nông nghiệp ($E2$)	Diện tích đất sản xuất nông nghiệp ($E21$)	ha	Quy mô các yếu tố nông nghiệp có thể chịu tác động của hạn hán
	Diện tích đất nuôi trồng thủy sản ($E22$)	ha	
	Số lượng gia súc, gia cầm ($E23$)	con	

Kết quả tính toán cho thấy, mức độ phơi bày cao nhất ở huyện Bố Trạch và Lệ Thủy (Quảng Bình), các huyện có mức độ phơi bày ở mức rất cao là nơi tập trung đông dân số, đặc biệt có quy mô sản xuất nông nghiệp và thủy sản lớn, vì nếu hạn hán xảy ra, nguy cơ lớn nhất sẽ là đời sống con người và sản xuất của ngành nông nghiệp do thiếu nước sinh hoạt, nước tưới tiêu (bảng 5).

Tính dễ bị tổn thương do hạn hán

Mức độ tổn thương do hạn hán (V) bao gồm hai thành phần chính là mức độ nhạy cảm trước hạn hán (S) và khả năng ứng phó với hạn hán (AC). Các tiêu chí về mức độ nhạy cảm được lựa chọn bao gồm tiêu chí về kinh tế - xã hội (S1) và môi trường (S2). S1 bao gồm hai chỉ thị: tỷ lệ hộ nghèo (S11) và tỷ lệ dân số nông thôn (S12). S2 được thể hiện qua chỉ thị tỷ lệ dân số không được sử dụng nguồn nước hợp vệ sinh (S21). Khả năng ứng phó với hạn hán được thể hiện qua các tiêu chí về con người (AC11 - tỷ lệ học sinh tốt nghiệp trung học phổ thông/tổng số dân), kinh tế (AC21 - thu nhập bình quân đầu người), thông tin truyền thông (AC31 - số thuê bao internet/100 dân), công trình phòng chống thiên tai (AC41 - tổng dung tích hồ chứa thủy lợi và thủy điện) (bảng 4).

Bảng 4. Các tiêu chí/chỉ thị thể hiện tính dễ bị tổn thương đối với hạn hán.

Tiêu chí	Chỉ thị	Đơn vị	Ý nghĩa
Mức độ nhạy cảm trước hạn hán			
Kinh tế - xã hội (S1)	Tỷ lệ hộ nghèo (S11)	%	Người nghèo và dân số nông thôn có khuynh hướng dễ bị tổn thương hơn dưới tác động của hạn hán
	Tỷ lệ dân số nông thôn (S12)	%	
Môi trường (S2)	Tỷ lệ dân số không được sử dụng nguồn nước hợp vệ sinh (S21)	%	Dân số không được sử dụng nguồn nước hợp vệ sinh sẽ dễ bị tổn thương hơn trong điều kiện thiếu nước do hạn hán
Khả năng ứng phó trước hạn hán			
Con người (AC1)	Tỷ lệ học sinh tốt nghiệp trung học phổ thông/tổng số dân (AC11)	%	Khả năng sử dụng tri thức trong phòng chống hạn hán
Kinh tế (AC2)	Thu nhập bình quân đầu người	Triệu đồng	Khả năng khôi phục kinh tế trong điều kiện hạn hán
Thông tin truyền thông (AC3)	Số thuê bao internet/100 dân	Thuê bao	Khả năng sử dụng công nghệ thông tin trong phòng tránh hạn hán
Công trình phòng chống thiên tai (AC4)	Tổng dung tích hồ chứa thủy lợi và thủy điện	Triệu m ³	Khả năng phòng tránh và giảm thiểu tác động của hạn hán

Tính dễ bị tổn thương do hạn hán có xu hướng tăng lên ở những khu vực nông thôn, phụ thuộc chủ yếu vào nông nghiệp, nguồn nước không được đảm bảo; ngược lại tại những khu vực có kinh tế ổn định, trình độ dân trí cao, thông tin truyền thông tốt, có nguồn nước dự trữ dồi dào thì khả năng ứng phó với hạn hán cao. Kết quả tính toán tính dễ bị tổn thương cho khu vực Trung Trung Bộ cho thấy các huyện nông thôn, miền núi có khả năng ứng phó thấp (bảng 5).

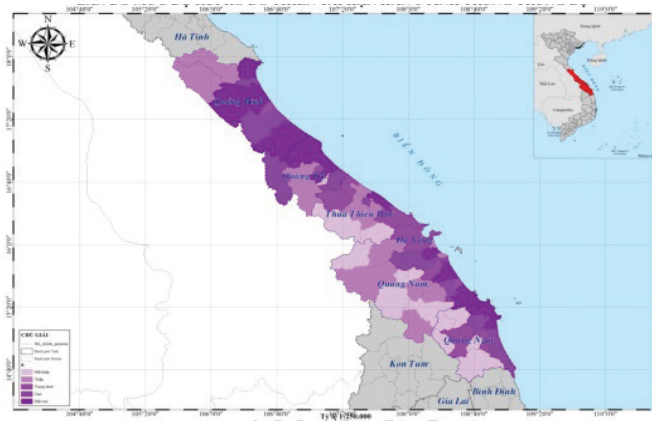
Bảng 5. Kết quả tính toán và phân cấp rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ.

Tỉnh	Quận/Huyện/Thị xã	Hiểm họa (H)	Phơi bày (E)	Tính dễ bị tổn thương (V)	Rủi ro (R)	Phân cấp rủi ro
Quảng Bình	TP Đồng Hới	0,58	0,29	0,34	0,26	Trung bình
	TX Ba Đồn	0,68	0,31	0,41	0,35	Cao
	Mình Hóa	0,32	0,14	0,66	0,10	Thấp
	Tuyên Hóa	0,28	0,29	0,57	0,16	Thấp
	Quảng Trạch	0,59	0,44	0,60	0,50	Rất cao
	Bố Trạch	0,54	1,00	0,56	0,99	Rất cao
	Quảng Ninh	0,56	0,40	0,57	0,43	Rất cao
	Lệ Thủy	0,59	0,97	0,51	1,00	Rất cao
Quảng Trị	TP Đông Hà	0,88	0,15	0,31	0,21	Trung bình
	TX Quảng Trị	0,66	0,00	0,01	0,01	Rất thấp
	Vinh Linh	0,71	0,38	0,54	0,49	Rất cao
	Hương Hóa	0,51	0,39	0,59	0,38	Cao
	Gio Linh	0,79	0,32	0,58	0,49	Rất cao
	Đăkông	0,53	0,17	0,69	0,20	Trung bình
	Cam Lộ	0,74	0,14	0,46	0,20	Thấp
	Triệu Phong	0,80	0,31	0,54	0,45	Rất cao
	Hải Lăng	0,59	0,28	0,57	0,32	Cao
	TP Huế	0,36	0,68	0,30	0,37	Cao
Thừa Thiên - Huế	Phong Điền	0,39	0,31	0,50	0,22	Trung bình
	Quảng Điền	0,38	0,24	0,54	0,18	Thấp
	TX Hương Trà	0,34	0,31	0,07	0,12	Thấp
	Phủ Vang	0,35	0,74	0,53	0,49	Rất cao
	TX Hương Thủy	0,30	0,27	0,18	0,10	Thấp
	Phủ Lộc	0,28	0,47	0,49	0,25	Trung bình
	Nam Đông	0,11	0,04	0,56	0,01	Rất thấp
	A Lưới	0,06	0,12	0,56	0,01	Rất thấp
Đà Nẵng	Liên Chiểu	0,87	0,28	0,09	0,28	Trung bình
	Thanh Khê	0,99	0,32	0,08	0,36	Cao
	Hải Châu	0,99	0,37	0,00	0,36	Cao
	Sơn Trà	0,92	0,27	0,03	0,26	Trung bình
	Ngũ Hành Sơn	0,97	0,10	0,04	0,12	Thấp
	Cẩm Lệ	1,00	0,17	0,13	0,21	Trung bình
	Hòa Vang	0,69	0,32	0,24	0,30	Trung bình
	TP Tam Kỳ	0,91	0,22	0,12	0,24	Trung bình
Quảng Nam	TP Hội An	0,80	0,15	0,25	0,17	Thấp
	Tây Giang	0,29	0,07	0,89	0,06	Rất thấp
	Đông Giang	0,33	0,10	0,86	0,09	Thấp
	Dại Lọc	0,58	0,37	0,53	0,39	Cao
	TX Điện Bàn	0,90	0,47	0,38	0,65	Rất cao
	Duy Xuyên	0,75	0,28	0,50	0,38	Cao
	Quế Sơn	0,67	0,21	0,52	0,27	Trung bình
	Nam Giang	0,38	0,19	0,41	0,13	Thấp
	Phước Sơn	0,38	0,08	0,48	0,06	Rất thấp
	Hiệp Đức	0,32	0,15	0,49	0,09	Thấp
	Thăng Bình	0,78	0,49	0,52	0,68	Rất cao
	Tiên Phước	0,25	0,24	0,55	0,12	Thấp
	Bắc Trà My	0,00	0,17	0,32	0,00	Rất thấp
	Nam Trà My	0,30	0,09	1,00	0,09	Thấp
	Núi Thành	0,69	0,34	0,53	0,44	Rất cao
	Phủ Ninh	0,85	0,21	0,53	0,33	Cao
	Nông Sơn	0,48	0,05	0,62	0,07	Rất thấp
Quảng Ngãi	TP Quảng Ngãi	0,63	0,54	0,35	0,51	Rất cao
	Bình Sơn	0,62	0,55	0,54	0,62	Rất cao
	Sơn Tịnh	0,61	0,27	0,63	0,34	Cao
	Tư Nghĩa	0,63	0,32	0,51	0,37	Cao
	Nghĩa Hành	0,49	0,22	0,56	0,21	Trung bình
	Mộ Đức	0,53	0,35	0,53	0,34	Cao
	Đức Phổ	0,54	0,41	0,57	0,42	Cao
	Trà Bồng	0,50	0,06	0,64	0,08	Rất thấp
	Tây Trà	0,33	0,06	0,72	0,05	Rất thấp
	Sơn Hà	0,44	0,28	0,55	0,23	Trung bình
	Sơn Tây	0,42	0,04	0,63	0,04	Rất thấp
	Minh Long	0,45	0,00	0,66	0,02	Rất thấp
	Ba Tư	0,16	0,19	0,65	0,07	Rất thấp

Rủi ro do hạn hán

Kết quả tính toán và phân cấp cấp độ rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ được đưa ra trong bảng 5. Kết quả tính toán cho thấy rủi ro lớn nhất ở một số huyện thuộc các tỉnh Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Quảng Nam, Quảng Ngãi. Giá trị rủi ro thiên tai lớn nhất ở các huyện Lệ Thủy và Bố Trạch (Quảng Bình). Nếu tính trung bình giá trị rủi ro do hạn hán theo cấp tỉnh thì tỉnh Quảng Bình có mức độ rủi ro thiên tai lớn nhất, tỉnh Thừa Thiên - Huế có mức độ rủi ro thiên tai nhỏ nhất (hình 1).

Huyện Lệ Thủy (tỉnh Quảng Bình) có mức độ hiểm họa và tính dễ bị tổn thương trung bình, tuy nhiên mức độ phơi bày rất cao, do đó rủi ro thiên tai rất cao. Huyện Bố Trạch cũng có mức độ hiểm họa trung bình, tuy nhiên, mức độ phơi bày và tính dễ bị tổn thương rất cao, do đó rủi ro thiên tai rất cao. Các quận, huyện thuộc thành phố Đà Nẵng tuy có mức độ hiểm họa ở mức cao đến rất cao, mức độ phơi bày ở mức rất thấp đến cao, tuy nhiên tính dễ bị tổn thương lại ở mức rất thấp do ít nhạy cảm với hạn hán và khả năng phòng chống thiên tai, phục hồi sau thiên tai tốt hơn các khu vực còn lại, do đó, mức độ rủi ro thiên tai chỉ ở mức thấp, trung bình, cao. Có thể thấy rằng, hầu hết các huyện có mức độ rủi ro ở mức rất cao đều có khả năng xảy ra hiểm họa ở mức trung bình đến rất cao.



Hình 1. Bản đồ cấp độ rủi ro do hạn hán khu vực Trung Trung Bộ.

Kết luận và kiến nghị

Rủi ro thiên tai do hạn hán được đánh giá thông qua ba thành phần rủi ro cơ bản: hiểm họa, phơi bày và tính dễ bị tổn thương. Kết quả tính toán cho thấy, hiểm họa do hạn hán lớn nhất ở thành phố Đà Nẵng, tiếp đến là Quảng Trị, mức độ phơi bày lớn nhất ở tỉnh Quảng Bình, tính dễ bị tổn thương lớn nhất lần lượt ở Quảng Ngãi và Quảng Bình. Mức độ rủi ro thiên tai tổng hợp do hạn hán lớn nhất ở tỉnh Quảng Bình và nhỏ nhất tại tỉnh Thừa Thiên - Huế. Ngoài yếu tố hiểm họa là

tác nhân chính tạo nên rủi ro thiên tai do hạn hán thì các yếu tố về kinh tế, xã hội, môi trường, hệ sinh thái cũng là yếu tố ảnh hưởng rất lớn.

Nghiên cứu này mới xem xét rủi ro hạn hán theo yếu tố hiểm họa hạn khí tượng trên cơ sở số tháng hạn trong năm trung bình nhiều năm và chỉ số khô hạn mùa khô trung bình nhiều năm. Để có đánh giá toàn diện hơn về rủi ro do hạn hán cho khu vực, trong các nghiên cứu tiếp theo, cần đánh giá thêm các hiểm họa hạn hán liên quan đến hạn thủy văn, hạn kinh tế - xã hội.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả xin cảm ơn đề tài “Nghiên cứu cơ sở khoa học phân cấp cấp độ rủi ro cho các loại hình thiên tai ở Việt Nam”, mã số TNMT.2017.05.04 và đề tài “Nghiên cứu các giải pháp khoa học và công nghệ quản lý đa thiên tai, xây dựng công cụ hỗ trợ ra quyết định ứng phó với đa thiên tai, áp dụng thí điểm cho khu vực ven biển Trung Trung Bộ”, mã số KC.08.36/16-20 đã hỗ trợ về số liệu và phương pháp để thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Tổng cục Thống kê (2016-2018), *Niên giám thống kê các tỉnh Quảng Bình, Quảng Trị, Thừa Thiên - Huế, Đà Nẵng, Quảng Nam, Quảng Ngãi*, Nhà xuất bản Thống kê.
- [2] IPCC (2001), “Vulnerability to climate change and reasons for concern: a synthesis”, *Climate change 2001: working group II: impacts, adaptation and vulnerability*, Cambridge University Press.
- [3] Hà Hải Dương (2014), *Nghiên cứu đánh giá tính dễ bị tổn thương do biến đổi khí hậu đối với sản xuất nông nghiệp: áp dụng thí điểm cho một số tỉnh vùng Đồng bằng sông Hồng*, Luận án tiến sĩ, Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam.
- [4] Hugo Carrão, Gustavo Naumann, Paulo Barbosa (2016), “Mapping global patterns of drought risk: an empirical framework based on sub-national estimates of hazard, exposure and vulnerability”, *Global Environmental Change* **39**, pp.108-124.
- [5] Hungsoo Kim (2013), “Assessment of drought hazard, vulnerability, and risk: a case study for administrative districts in South Korea”, *Journal of Hydro-environment Research*, **9**(1), pp.28-35.
- [6] Gustavo Naumann (2018), “Dynamics of socioeconomic exposure, vulnerability and impacts of recent droughts in Argentina”, *Geosciences*, DOI:org/10.3390/geosciences9010039.
- [7] Nguyễn Trọng Hiệu (1998), *Phân bố hạn và tác động của chúng ở miền Trung*, Báo cáo kết quả đề tài cấp Tổng cục Khí tượng Thủy văn.
- [8] Tăng Thế Cường (2015), *Nghiên cứu tích hợp vấn đề biến đổi khí hậu vào quy hoạch phát triển kinh tế - xã hội của tỉnh Thừa Thiên - Huế qua đánh giá môi trường chiến lược*, Luận án tiến sĩ, Viện Khoa học Khí tượng Thủy văn và Biến đổi khí hậu.
- [9] N.S. Iyengar and P. Sudarshan (1982), “A method of classifying regions from multivariate data”, *Economic and Political Weekly*, **17**, pp.2048-2052.

Phân tích diễn biến lũ lụt và khô hạn ở Đồng bằng sông Cửu Long trong 20 năm gần đây

Lê Anh Tuấn*

Viện Nghiên cứu Biến đổi Khí hậu, Trường Đại học Cần Thơ

Ngày nhận bài 20/4/2020; ngày chuyển phản biện 24/4/2020; ngày nhận phản biện 25/5/2020; ngày chấp nhận đăng 1/6/2020

Tóm tắt:

Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) là nơi nhận toàn bộ nguồn nước của sông Mekong trước khi đổ ra biển Đông. Về mặt khí hậu, vùng đất này chỉ có hai mùa phân biệt: mùa mưa và mùa khô. Tháng cuối của hai mùa này là hiện tượng cực trị của thủy văn - dòng chảy: lũ lụt và khô hạn diễn ra. Đặc điểm khí tượng và thủy văn này ảnh hưởng lớn không chỉ đến canh tác nông nghiệp và nuôi trồng thủy sản, mà còn đến tập quán sinh hoạt cư dân trên toàn châu thổ. Trong hai thập kỷ qua, lưu vực sông Mekong nói chung và vùng ĐBSCL nói riêng đã chứng kiến nhiều hiện tượng cực đoan khí hậu, phá vỡ các quy luật khí tượng và thủy văn đã ghi nhận trước đó. Bài viết phân tích một số thay đổi khí hậu, tập trung cho các số liệu trong 20 năm qua về mức đỉnh lũ và tình trạng khô hạn, gây xâm nhập mặn ở vùng đồng bằng. Kết quả cho thấy, trong hai thập niên qua, xu thế giảm số năm có lũ lớn và gia tăng số năm lũ nhỏ, đồng thời đường ranh mặn đang vào sâu hơn ở khu vực ven biển.

Từ khóa: biến đổi khí hậu, Đồng bằng sông Cửu Long, lũ lụt, thủy văn, xâm nhập mặn.

Chỉ số phân loại: 1.5

Dẫn nhập

Số liệu thủy văn thu thập nhiều năm của Ủy hội sông Mekong [1-3] cho biết bình quân mỗi năm sông Mekong có thể tải một khối lượng nước vào khoảng 475-500 tỷ m³ từ nhiều nguồn. Bắt đầu từ quá trình tan tuyết tại cao nguyên Tây Tạng ở độ cao trên 4.000 m, qua tỉnh Vân Nam của Trung Quốc nơi có nhiều đồi núi, độ dốc cao, đi dần xuống bắc Thái Lan với độ dốc trung bình khoảng 0,2% [4], khi sông chảy qua vùng trung và hạ Lào, đến vùng phía bắc Campuchia thì nhận thêm nguồn nước tá ngạn từ cao nguyên miền trung Việt Nam đổ xuống, dòng chảy trao đổi với dòng Tonle Sap phía hữu ngạn và cuối cùng đi vào địa phận ĐBSCL của Việt Nam qua hai dòng sông Tiền và sông Hậu trước khi đổ ra biển Đông (hình 1). Ở vùng hạ lưu từ PhnomPenh đến phần đất Việt Nam, độ dốc bình quân rất nhỏ, chỉ khoảng 0,025% [4]. Trong điều kiện dòng chảy bình thường, bình quân lưu lượng sông Mekong theo năm vào khoảng 15.000 m³/s. Tuy nhiên, con số bình quân này lại biến động rất lớn vào hai mùa khác biệt ở khu vực là mùa mưa, bắt đầu từ giữa tháng 4 đến cuối tháng 10, đầu tháng 11 hằng năm và mùa khô là thời gian còn lại (hình 2). Trong các giai đoạn cao điểm của mùa lũ ở vùng ĐBSCL, trong tháng 9 đến tháng 10, lưu lượng nước lũ có thể đạt 39.000 m³/s [5]. Cao độ mực nước lũ thay đổi theo năm, phỏ

biến trong khoảng 3,50-4,50 m, cường suất ở giai đoạn nước lũ lên khoảng 20-30 cm/ngày [6]. Khoảng 80-85% nước lũ thượng nguồn đổ về đồng bằng qua sông Tiền và sông Hậu, còn chừng 15-20% thì chảy tràn đồng [7] làm ngập hai vùng trũng tự nhiên lớn nhất đồng bằng là vùng Tứ giác Long Xuyên - Hà Tiên (480.000 ha) và vùng Đồng Tháp Mười (680.000 ha). Vùng này nếu không có các công trình đê bao ngăn lũ, mùa lũ sẽ ngập trung bình hơn 2 m [8]. Ước tính, hai lòng chảo tự nhiên này có thể tiếp nhận và chứa khoảng hơn 20-25 tỷ m³ nước trong mùa lũ trong điều kiện lũ cao như năm 2000, gồm lượng nước mặt và nước giữ trong lớp thổ nhưỡng. Lũ hằng năm đến vùng châu thổ Cửu Long có thể làm ngập từ 1,2-1,9 triệu ha mặt đất [7]. Chênh lệch mực nước giữa điểm đầu vào châu thổ là Tân Châu (sông Tiền) và Châu Đốc (trên sông Hậu) vào khoảng 40-50 cm, nhưng khi đến Vàm Nao, nước sông Tiền đổ vào sông Hậu làm lượng nước khi đến điểm Mỹ Thuận (sông Tiền) và Cần Thơ (sông Hậu) gần tương đương nhau, tương ứng khoảng 51 và 49% [9]. Trước năm 2005, nhờ sự tồn tại nguyên vẹn hai vùng trũng chứa nước này, tính chất lũ ở ĐBSCL được xem là hiền hoà về mặt sinh thái. Về mùa khô, hai vùng trũng này tháo nước tự nhiên ra dòng sông chính và dòng nhánh bổ sung nước ngọt cho vùng giữa và vùng cửa sông, có tác dụng làm giảm mức độ xâm nhập của nước mặn từ biển Đông và một phần biển Tây.

*Email: latuan@ctu.edu.vn

Analysis of flood and drought variability in the Mekong River Delta in the last 20 years

Anh Tuan Le

Research Institute for Climate Change, Can Tho University

Received 20 April 2020; accepted 1 June 2020

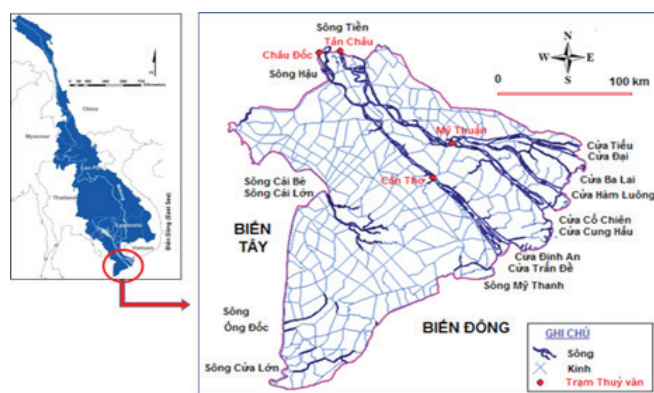
Abstract:

The Mekong River Delta in Vietnam is the region receiving the whole Mekong River's water before flowing into the East Sea. Climatically, this area has only two distinct seasons: the rainy season and the dry season. The last months of these two seasons are the extreme events of river hydrology: floods and drought occurred. These meteorological and hydrological features greatly affect not only agriculture and aquaculture cultivation, but also the residential habits throughout the delta.

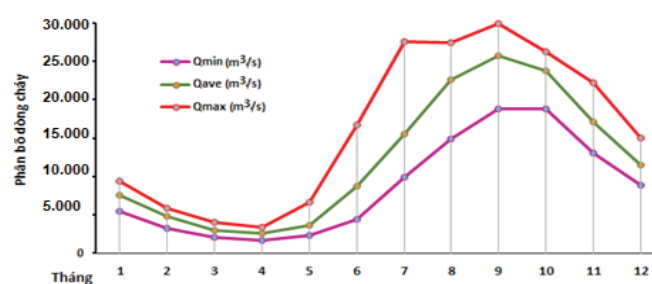
Over the past two decades, the Mekong River basin in general and the Mekong Delta in particular, have witnessed many extremely climatic phenomena, breaking the previously recorded meteorological and hydrological regulations. This paper analyses some of the climate changes, focusing on the past 20 years' data on flooding peak levels and drought situation causing saline intrusion in the delta. The results show that, over the past two decades, there has been a trend in reducing the number of years with heavy floods and increasing the number of small flood years, and the salinity isolation have been deeper in the coastal areas.

Keywords: climate change, floods, hydrology, Mekong River Delta, salinity intrusion.

Classification number: 1.5



Hình 1. Bản đồ lưu vực sông Mekong, bao gồm đoạn thượng lưu Lan-cang và hệ thống sông rạch, các kênh đào chủ yếu vùng ĐBSCL thuộc Việt Nam.



Hình 2. Phân bố lưu lượng bình quân tháng trong nhiều năm (1998-2006) theo 3 mức dòng chảy (lớn nhất, trung bình và nhỏ nhất) sông Mekong qua 2 Trạm thủy văn Tân Châu và Châu Đốc.

Giai đoạn 1998-2006 là thời đoạn mà dòng chảy sông Mekong về đến Việt Nam chưa bị các tác động lớn của chuỗi các công trình thủy điện từ thượng nguồn và sự gia tăng đáng kể các yếu tố của biến đổi khí hậu.

Vào mùa khô, lưu lượng dòng chảy của sông Mekong giảm sút rất nhanh, có những tháng cực thấp như tháng 3, tháng 4, lưu lượng chỉ còn trung bình khoảng 2.500 m³/s hoặc thấp hơn, có những năm lưu lượng dòng chảy vào lúc cao điểm mùa khô dưới 1.700 m³/s [10], thấp hơn khoảng 30 lần so với đỉnh lũ [11, 12]. Trong khi đó, nhu cầu sử dụng nước ở vùng ĐBSCL trong tháng cao điểm mùa khô (tháng 4) có thể lên đến 2.000 m³/s [13]. Song song với tình trạng giảm sút nguồn nước ngọt đổ về, thủy triều biển Đông đem nước mặn tiến sâu vào đồng bằng qua hệ thống sông rạch như một hệ quả. Vào mùa khô, hiện tượng sạt lở bờ sông ở 2 tỉnh An Giang và Đồng Tháp khá phổ biến, do sự tương tác giữa dòng chảy kiệt và yếu tố dao động thủy triều biển [14].

Do sự khan hiếm nước ngọt từ sông rạch, nhiều nơi vùng ven biển đã gia tăng việc khai thác nước ngầm ở các độ sâu khác nhau. Ở vùng châu thổ có 6 vỉa nước ngầm ở độ sâu khác nhau, nước ngầm tầng nông, với độ sâu từ 15-75 m và nước ngầm tầng sâu từ 275-400 m. Nguồn nước ngầm tầng sâu, có tuổi địa chất từ 20.000-30.000 năm, không thể bổ cập tự nhiên bằng nước mưa và nước mặt, nên rất rủi ro lún sụt nếu khai thác quá mức [15].

Hiện tượng biến đổi khí hậu toàn cầu ngày càng thể hiện rõ hơn

và nhiều chứng cứ cho thấy các yếu tố thời tiết cực đoan như nắng nóng, mưa lớn bất thường, thay đổi dòng chảy và nước biển dâng đang có xu thế gia tăng cả về cường độ và tần suất, ảnh hưởng rất lớn đến đời sống và sản xuất. ĐBSCL là một trong ba đồng bằng lớn trên thế giới bị tác động lớn nhất của biến đổi khí hậu [16]. Song song đó, việc xây dựng và vận hành chuỗi các đập thủy điện ở Trung Quốc và Lào là một nhân tố, cùng với biến đổi khí hậu, như là một nguy cơ tác động kép làm thay đổi đặc điểm thủy văn sông Mekong theo hướng bất thường, gây nhiều ảnh hưởng tiêu cực đến mức tải phù sa, nguồn cá và hệ sinh thái [17].

Phương pháp tiếp cận

Nghiên cứu này là một khảo luận tích hợp các kết quả nghiên cứu trước, kết hợp với quan sát thực tế, cộng thêm phân tích thống kê để so sánh chuỗi các số liệu thủy văn, như cao trình đỉnh lũ ghi nhận ở điểm đo Tân Châu trên sông Tiền và Châu Đốc trên sông Hậu, như là hai điểm đầu của sông Mekong khi đi vào Việt Nam, các số liệu đo nồng độ mặn của mùa khô năm 2020, so sánh với mùa khô năm 2016. Số liệu đỉnh lũ của trạm Mỹ Thuận trên sông Tiền và trạm Cần Thơ trên sông Hậu (cách 2 trạm đầu nguồn khoảng 120 km) trong 20 năm qua cũng được tham khảo để đánh giá tính truyền lũ từ trên xuống sau năm 2000. Hiện nay, các nhà thủy văn học ở Việt Nam phân biệt ba mức lũ, dựa vào số liệu mực nước đo được ở Trạm thủy văn Tân Châu (bảng 1).

Bảng 1. Phân chia đặc điểm lũ theo mực nước cao nhất ở Trạm thủy văn Tân Châu.

	Lũ lớn	Lũ trung bình	Lũ nhỏ
Mực nước đỉnh lũ H (cm)	≥450	400-450	≤400
Tổng lượng nước lũ vào ĐBSCL W (tỷ m ³)	>400	350-400	<350

Nguồn: [10, 18].

Chuỗi số liệu cao độ lũ lớn nhất tại Tân Châu được ghi nhận từ 1926 đến 2019 (94 năm) được sử dụng để phân tích tần suất xuất hiện, thể hiện bằng đồ thị với hàm phân tích thống kê Log-Pearson Type III [19] là hàm thủy văn phổ biến ở Việt Nam. Cặp số liệu đỉnh lũ song song giữa hai Trạm thủy văn Tân Châu và Châu Đốc được lấy trong 30 năm (1990-2019) để phân tích hệ số tương quan. Đường cong tần suất lý luận được vẽ theo phần mềm FFC, phiên bản năm 2008 [20].

Để so sánh đặc điểm thay đổi tính chất lũ gần đây theo mực nước thủy văn: lũ lớn, lũ trung bình và lũ nhỏ, số liệu lũ trong 2 thập niên (2000-2019: 20 năm) được sử dụng. Để xác định xu thế thay đổi mực nước đỉnh lũ theo thời gian, phương pháp trung bình trượt [21] mỗi 3 năm lũ liên tiếp được áp dụng. Các thảo luận chủ yếu căn cứ vào kết quả phân tích định lượng số liệu từ năm 2000 đến gần đây, vì đây là giai đoạn mà nhiều công trình thủy điện và thủy lợi trên dòng chính và dòng nhánh được xây dựng và vận hành. Các hoạt động phá rừng, thay đổi sử dụng đất và khai thác nước ngầm đã gia tăng trong 2 thập niên này. Bên cạnh đó, yếu tố thay đổi của hiện tượng khí hậu như nhiệt độ, lượng mưa, mực nước biển dâng, độ lún sụt... đều được xem xét và lý giải định tính.

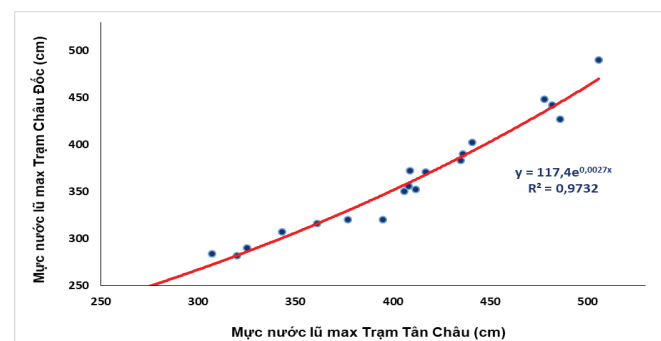
Số liệu mực nước, lưu lượng và độ mặn mùa khô được thu thập

từ các trạm quan trắc địa phương, các thông tin chính thức từ các trang web của Trung tâm Dự báo Khí tượng Thủy văn Quốc gia và Ủy hội sông Mekong. Phần khô hạn và mặn xâm nhập, do giới hạn bài viết, không phân tích theo chuỗi số liệu thống kê mà chỉ dùng phép so sánh qua số liệu thực đo điểm và bản đồ, chủ yếu là 2 năm khô hạn và xâm nhập mặn lịch sử 2016 và 2020. Nghiên cứu [22] đã phân ra 4 loại khô hạn: (i) hạn khí tượng (liên quan đến sự thiếu hụt về lượng và thời gian trong cán cân mưa - bốc hơi); (ii) hạn nông nghiệp (khí lượng mưa không đủ để thỏa nhu cầu nước cho cây trồng trong giai đoạn nào đó); (iii) hạn thủy văn (xảy ra khi dòng chảy sông suối và một phần nước ngầm hạ thấp hơn trung bình nhiều năm đáng kể), và (iv) hạn kinh tế - xã hội (lượng nước mưa và nước mặt không đủ cho nhu cầu sinh hoạt và sản xuất có thể gây thiệt hại). Trong nghiên cứu, tập trung cho phần khô hạn thủy văn và thảo luận thêm một phần tác động của khô hạn lên kinh tế và xã hội. Tổ chức Khí tượng thế giới và Tổ chức Đối tác vì nước toàn cầu [23] đã giới thiệu chỉ số giáng thủy chuẩn (Standard Precipitation Index, SPI) để phân tích các đặc điểm liên quan đến khô hạn dựa vào lượng mưa và mức độ ẩm ướt ở một khu vực theo thời gian. Tuy nhiên, nghiên cứu này không đi vào phân tích khô hạn dựa vào SPI.

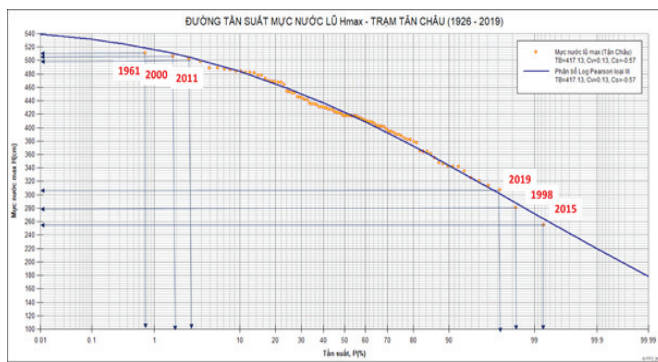
Kết quả và thảo luận

Tương quan mực nước trạm thủy văn đầu nguồn và các thay đổi dòng chảy mùa lũ

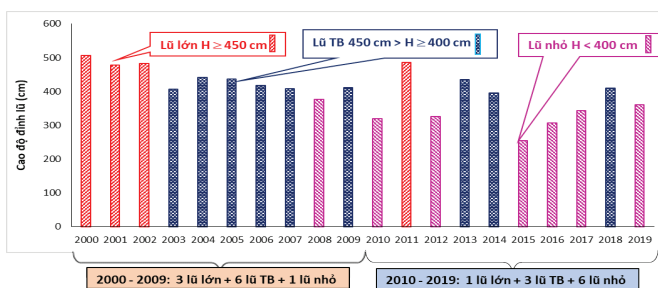
Phân tích tương quan thống kê số liệu mực nước đỉnh lũ trong 30 năm (1990-2019) giữa 2 Trạm thủy văn Tân Châu và Châu Đốc cho thấy mức độ tương quan khá cao, $R^2 = 0,9751$ (hình 3) nên có thể dựa vào mức phân biệt đặc tính lũ của Trạm thủy văn Tân Châu để suy ra Trạm thủy văn Châu Đốc. Đường cong tần suất xuất hiện lũ cực lớn và cực nhỏ trong 94 năm (hình 4) cho thấy năm xuất hiện lũ lớn nhất lịch sử là năm 1961, tiếp theo là năm 2000 và năm 2011 ($P \leq 5\%$) và năm lũ cực nhỏ là những năm 1998, 2005 và 2019 ($P \geq 95\%$). Trong hai thập niên (2000-2019) vừa qua đã xuất hiện 3 trận lũ rất lớn là các năm 2000, 2001, 2002 và phải đến 10 năm sau 2011 mới có lũ lớn. Về lũ nhỏ thì có 7 trận lũ nhỏ: trong 10 năm từ 2000-2009 chỉ có 1 trận lũ nhỏ năm 2008, nhưng trong thập niên kế tiếp 2010-2019 thì có đến 6 trận lũ nhỏ (hình 5). Điều này cho thấy xu thế lũ lớn dần ít đi và số lần xuất hiện lũ nhỏ khi đến vùng ĐBSCL tăng lên (hình 6).



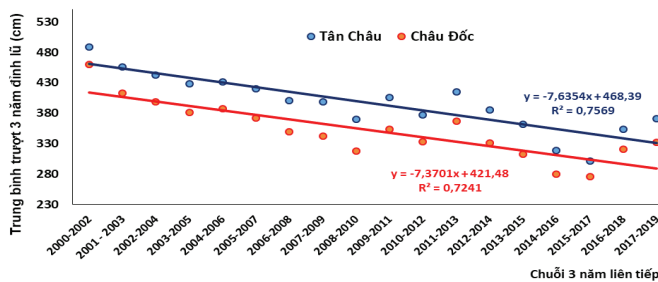
Hình 3. Tương quan mực nước đỉnh lũ giữa 2 Trạm thủy văn Tân Châu và Châu Đốc (1990-2019).



Hình 4. Đường cong tần suất lũy tích xuất hiện lũ theo số liệu Trạm thủy văn Tân Châu từ 1926-2019.



Hình 5. So sánh sự thay đổi của tính chất lũ ở 2 thập niên 2000-2009 và 2010-2019: xu thế số năm lũ lớn và lũ trung bình giảm đi và số năm lũ nhỏ tăng lên.

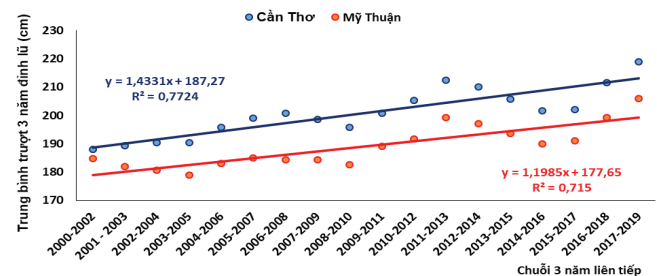


Hình 6. Xu thế trung bình trượt 3 năm trị đỉnh lũ cho thấy lũ đang giảm theo thời gian.

Một điều cần lưu ý là từ sau năm 2000-2006, một loạt công trình trọng điểm về thủy lợi của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn được hình thành theo Quy hoạch kiểm soát lũ vùng Tứ giác Long Xuyên và Đồng Tháp Mười được Thủ tướng phê duyệt năm 1998, hàng loạt đê bao triệt để và công kiểm soát lũ được xây dựng để phù hợp với chủ trương đẩy mạnh sự gia tăng diện tích làm 3 vụ canh tác lúa liên tiếp mỗi năm [24] nhằm đạt sản lượng lúa cao để biến Việt Nam thành một trong quốc gia hàng đầu về xuất khẩu gạo ra thị trường thế giới. Điều này làm thu hẹp không gian chứa lũ của hai vùng trũng, như ở Tứ giác Long Xuyên, khả năng hấp thụ lũ đã giảm từ 9,2 tỷ m³ của năm 2000 còn 4,5 tỷ m³ vào năm 2011 (đã bị giảm 4,7 tỷ m³) [25].

Nước lũ do bị giảm không gian hấp thụ đã tràn nhiều hơn xuống hạ lưu, một phần kết hợp với các kỳ triều cường, nước biển

dâng và sụt lún đã làm gia tăng mức ngập lũ ở các vùng như Cần Thơ, Hậu Giang và Vĩnh Long, điều này khiến xu thế ngập lũ ở vùng hạ lưu tăng lên (hình 7). Theo đánh giá của [26], sự gia tăng ngập lũ này khiến thành phố Cần Thơ đã bị thiệt hại từ 3 đến 11 triệu USD trong đợt ngập lũ năm 2011. Với những năm lũ lớn như năm 2011, mực nước đỉnh lũ tại Châu Đốc ghi được là 427 cm, thấp hơn 63 cm so với đỉnh lũ năm 2000 là 490 cm, nhưng mực nước ngập ở thành phố Cần Thơ năm 2011 là 215 cm đã vượt cao hơn 36 cm mốc đỉnh lũ đã ghi nhận năm 2000 là 179 cm. Theo [27], mùa lũ 2011 đã làm mở rộng diện tích bị ngập ở ĐBSCL tăng hơn 1/3 so với diện tích ngập lũ năm 2000.



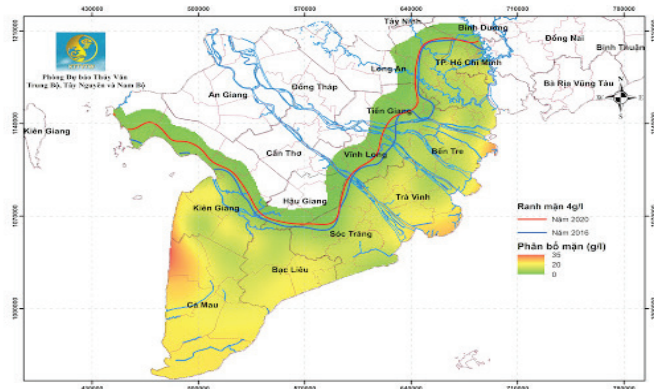
Hình 7. Lũ ở đầu nguồn giảm (Tân Châu và Châu Đốc) nhưng khi đến Mỹ Thuận và Cần Thơ thì tăng lên do (i) sự thu hẹp không gian chứa lũ vùng Tứ giác Long Xuyên và Đồng Tháp Mười, và (ii) cộng thêm tác động mạnh hơn của triều cường từ biển Đông.

Hiện tượng xâm nhập mặn và hiện trạng nhiễm mặn mùa khô 2020

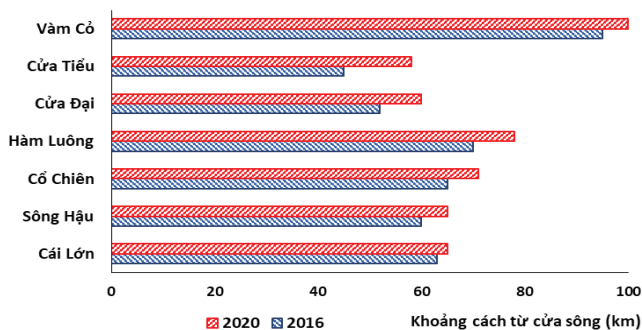
Về mùa khô, lượng mưa ở lưu vực sông Mekong rất thấp, chiếm chưa đến 10% tổng lượng mưa trung bình nhiều năm toàn lưu vực. Mưa ít khiến dòng chảy giảm rất lớn khi đến đồng bằng, khi lưu lượng bình thường xuống thấp hơn 2.000 m³/s thì dòng thủy triều biển Đông chiếm ưu thế, đặc biệt là những ngày nước ròng (giai đoạn triều cường lớn nhất trong tháng, những ngày 16-18 hoặc ngày 2-4 theo tháng âm lịch). Trong mùa khô, khoảng 1,7-1,8 triệu ha đất tự nhiên vùng ven biển ĐBSCL nằm trong khu vực nhiễm mặn. Với những năm bình thường, khi tổng lưu lượng dòng chảy vào Việt Nam khoảng 2.000 m³/s thì nước mặn có nồng độ 1 ppt (1‰) có thể đi vào sâu sông Tiền và sông Hậu khoảng 50 km, còn độ mặn 4 ppt có thể vào sông chính khoảng 40 km. Với nồng độ này nước mặn 4 ppt đi sâu vào các nhánh sông Tiền là Cửa Tiểu, Cửa Đại, Hàm Luông, Cổ Chiên trong khoảng 45-55 km, và nước mặn 4 ppt vượt qua điểm Đại Ngãi khoảng 7-8 km trên sông Hậu [27].

Tuy nhiên, những năm gần đây do sự thiếu hụt nước sông Cửu Long vì thiếu hụt lượng mưa, vận hành của các chuỗi đập thủy điện và các yếu tố tăng cường như nước biển dâng, sự sụt lún của đồng bằng đã dẫn đến sự xâm nhập của nước mặn diễn ra sâu hơn. Trường hợp mùa khô lịch sử 2016, nước mặn 1 ppt đã vào sông Hậu đến 55-60 km, chạm vào điểm Cái Cui ở quận Cái Răng, thành phố Cần Thơ; trên sông Tiền, nước mặn 2 ppt vào sâu các nhánh sông từ 45-65 km; ở phía Kiên Giang, nước mặn 1 ppt đi vào sông Cái Lớn từ 60-65 km. Mùa khô năm 2020, tại vị trí Cái Cui, nước mặn có nồng độ 3 ppt đã xuất hiện. Theo dự báo của

Trung tâm Dự báo Khí tượng Thủy văn Quốc gia (2020) nước mặn đã thực sự đi sâu vào các hệ thống sông ở vùng ĐBSCL, xa hơn năm hạn lịch sử 2016 (hình 8), và các số liệu ban đầu từ các điểm quan trắc đến ngày 05/4/2020 cho thấy xu thế này (hình 9 và 10).

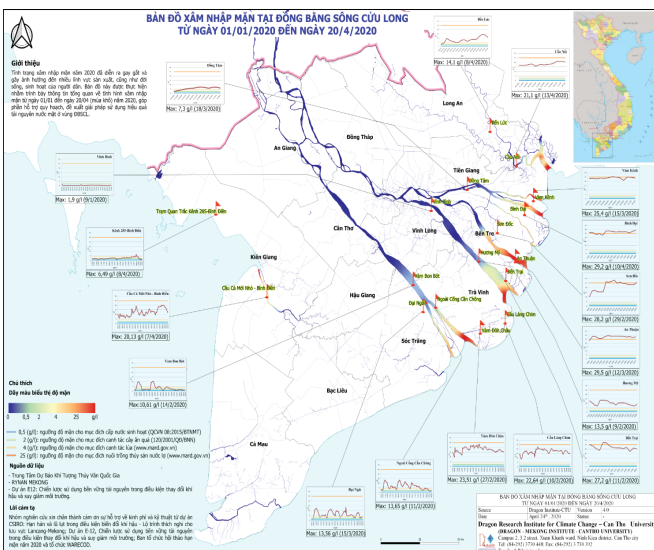


Hình 8. Bản đồ dự báo xâm nhập mặn ở ĐBSCL năm 2020, so với ranh mặn năm 2016 [28].



Hình 9. So sánh mức nước mặn 4 ppt xâm nhập tại các nhánh sông giữa 2 năm 2016 và 2020.

Số liệu thu thập trong giai đoạn thủy triều cao nhất vào tháng 3/2020.



Hình 10. Bản đồ ghi nhận các điểm xâm nhập mặn ở ĐBSCL [29].

Kết luận và khuyến nghị

Việc sử dụng nguồn nước ở vùng ĐBSCL

Về mặt địa chất, vùng ĐBSCL hình thành từ 6.000-7.000 năm nay [30] nhờ quá trình vận chuyển phù sa theo nước lũ hàng năm bồi đắp. Di tích khảo cổ cho thấy dấu vết con người hiện diện ở vùng hạ lưu sông Cửu Long từ đầu thế kỷ thứ I, khoảng hơn 2.000 năm trước [31]. Người Việt Nam định cư và hình thành hệ thống hành chính ở vùng châu thổ này hơn 300 năm [32] và công cuộc khai thác tài nguyên nước, đất và rừng cũng như xây dựng các công trình thủy lợi quy mô cho sản xuất nông nghiệp và ngư nghiệp ở vùng ĐBSCL mạnh mẽ nhất là khoảng 30 năm nay (1990-2020) [33], thời gian này cũng là giai đoạn các nước thượng nguồn khai thác thủy năng dòng chảy Mekong qua việc xây dựng chuỗi các con đập thủy điện loại lớn. Trong khi với một thời gian rất ngắn so với tiến trình lịch sử trong 20 năm qua (2000-2020), các dấu hiệu của biến đổi khí hậu, các bằng chứng về thiên tai, và thời tiết cực đoan xuất hiện ngày càng gia tăng cả về cường độ và tần suất.

Dù được xem là một vùng đất ngập nước lớn nhất nước và là nơi có một tài sản nước chia trên mỗi đầu người là hơn 25.000 m³/năm, vượt 2,5 lần hơn mức chuẩn quốc gia có tài nguyên nước ở mức trung bình theo quan điểm của Hiệp hội Nước quốc tế (IWRA) là 10.000 m³/người/năm [34] và vượt hơn chỉ số về mức căng thẳng nước [35] là phải trên 1.700 m³/người/năm. Thế nhưng ĐBSCL đang phải đối diện nhiều thách thức về nguồn nước. Các yếu tố tác động của biến đổi khí hậu, khai thác nguồn nước xuyên biên giới và các hoạt động nội tại này làm cho đặc điểm thủy văn dòng chảy của sông Mekong thay đổi, ảnh hưởng mạnh mẽ theo hướng tiêu cực đến đời sống, sinh kế và sự phát triển bền vững ở ĐBSCL.

Hạn và mặn xâm nhập năm 2020 đến sớm và sâu hơn so với năm 2016, tuy nhiên một số đánh giá sơ khởi cho thấy thiệt hại về nông nghiệp ít hơn năm 2016. Lý do chính là người nông dân đã rút được những bài học đối phó với khô hạn năm 2016 và nghe theo những khuyến cáo kịp thời của các nhà khoa học. Họ xuống giống sớm hơn, biết trữ nước cuối mùa lũ trước nên đa số kịp thu hoạch, một số nhà vườn do xuống giống trễ nên chấp nhận thua thiệt. Vấn đề căng thẳng là cung cấp nước ngọt sử dụng, tuy nhiên một số nơi đã kịp lắp đặt một số trạm xử lý nước mặn thành nước ngọt... Các phân tích trên, dù chưa toàn diện nhưng cũng khá đủ để chứng minh xu thế thay đổi quy luật vốn có từ nhiều năm nay.

Kiến nghị chính sách cho việc quản lý và sử dụng nước ở ĐBSCL

Việc tìm giải pháp thích ứng với biến đổi khí hậu do các thay đổi không phải dễ dàng và rất tốn kém. Tuy nhiên vẫn có những giải pháp để giảm thiểu các tác động và từng bước phục hồi các tổn thương cho vùng ĐBSCL có thể hướng đến một sự phát triển bền vững. Các kiến nghị cần xem xét bao gồm:

Nên định hướng cho việc phục hồi khả năng hấp thụ và lưu trữ nước ở 2 vùng trũng lớn nhất ĐBSCL là Tứ giác Long Xuyên và Đồng Tháp Mười song song với các vận động từng bước cắt bỏ lúa vụ 3 và chuyển hướng sản xuất nông nghiệp phù hợp.

Nên khuyến khích làm các hồ chứa nhỏ và vừa (dưới 0,5 triệu m³) và phân tán trong các nương vườn, vùng lung địa sẽ hợp lý và rẻ tiền hơn. Hồ chứa nhỏ kết hợp với việc lót bạt nylon sẽ chống thấm rất hiệu quả và khả thi. Các vùng trũng thấp, đất ngập nước cũng cần đưa vào xem xét bảo tồn. Việc xây dựng các hồ chứa lớn hàng triệu m³, đào sâu trên 2 m cần thận trọng vì sẽ đưa một khối lượng đất phèn lên trên mặt đất, gây tình trạng gia tăng phèn hoá, gây ngộ độc vì sinh vật đất và nước; hồ chứa nước lớn có khả năng rút nước xung quanh, gây khô hạn cục bộ.

Hạn chế khai thác nước ngầm, việc bổ cập nhân tạo nước ngầm là cần nhưng cũng phải rất thận trọng, cho dù có nhiều mô hình đã thực hiện ở các nước khác nhưng ở ĐBSCL thì không thành công. Thứ nhất là chất lượng nước bơm xuống phải bảo đảm sạch, không ô nhiễm hoá chất và các kim loại độc hại. Khi nguồn nước ngầm bị ô nhiễm thì khó có phương cách nào xử lý. Thứ hai, phải tốn khá nhiều năng lượng để bơm nén vì cấu trúc địa chất của đồng bằng chủ yếu là tầng sét dày, rất ít cát nên khó thấm tự nhiên được.

Việc lọc nước biển thành nước ngọt hiện chi phí đã giảm nhưng vẫn còn cao. Tuy có đắt đỏ nhưng là một hướng giải quyết khả thi và tiềm năng.

Khuyến khích các biện pháp sử dụng nước tiết kiệm, sử dụng nước tuần hoàn kết hợp với chuyển đổi cơ cấu sản xuất nông ngư nghiệp theo hướng tự nhiên.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ Chính phủ Nhật Bản. Tác giả xin chân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] MRC (2005), *Overview of the hydrology of the Mekong basin*, Mekong River Commission, Vientiane, Laos, 82p.
- [2] MRC (2010), *State of the basin report 2010*, Mekong River Commission, Vientiane, Laos, 232p.
- [3] MDP (2013), *Mekong Delta Plan*, Vietnam-Netherlands Co-operation, Water Sector Synthesis, Hanoi, Vietnam.
- [4] H. Lauri, H. de Moel, P.J. Ward, T.A. Rasanen, M. Keskinen, and M. Kummur (2012), "Future changes in Mekong River hydrology: impact of climate change and reservoir operation on discharge", *Hydrology and Earth System Sciences*, **16**, pp.4603-4919.
- [5] P.T. Adamson (2006), *An Evaluation of Land Use and Climate Change on the recent Historical Regime of the Mekong*, Final Report to the Mekong River Commission, Integrated Basin Flow Management Program, December 2006.
- [6] MONRE (2016), *Mekong Delta Integrated Climate Resilience and Sustainable Livelihoods Project (MD-ICRSL)*, Regional Environmental Assessment Report, 2015p.
- [7] Kingdom of the Netherlands and SR of Vietnam (2013), *Mekong Delta Plan*, https://www.wur.nl/upload_mm/2/c/3/b5f2e669-cb48-4ed7-afb6682f5216fe7d_mekong.pdf.
- [8] WB (2019), *Transforming the Mekong Delta GCF Program for Vietnam*, World Bank Project Document (P167595), 11p.
- [9] Lê Anh Tuấn (2008), *Thủy văn môi trường*, Trường Đại học Cần Thơ.
- [10] Le Anh Tuan, Chu Thai Hoanh, Fiona Miller, and Bach Tan Sinh (2008), *Floods and Salinity Management in the Mekong Delta, Vietnam*, The Sustainable Mekong Research Network (Sumernet)'s publication, Stockholm, Sweden.

- [11] ADB and SEI (2002), *Strategic environmental framework: Integrating development and environment in the transport and water resources sectors*.
- [12] MRC (2003), *State of the basin report*, Mekong River Commission Secretariat, 316p.
- [13] S. Eslami, P. Hoekstra, H.W.J. Kernkamp, N.N. Trung, D.D. Duc, T.T. Quang, M. Februarianto, A. Dam Van, M. van der Gets (2019), "Flow division dynamics in the Mekong Delta: application of a 1D-2D coupled model", *Water*, **11**(4), pp.1-25.
- [14] FoG (1996), *Reports of Project results on the investigation of erosion reasons and predictions of Tien, Hau, Vam Nao river banks*.
- [15] FAO (2011), *AQUASTAT Transboundary River Basins - Mekong River Basin*.
- [16] IPCC (2007), *Climate change 2007: synthesis report*. IPCC, Geneva, Switzerland, 104p.
- [17] F.G. Renaud, C. Kuenzer (2012), *The Mekong Delta System: Interdisciplinary Analyses of a River Delta*, Springer Environmental Science and Engineering, DOI: 10.1007/978-94-007-3962-8_2, © Springer Science+Business Media Dordrecht 2012.
- [18] <https://www.adpc.net/igo/category/ID347/doc/2013-IQHs38-ADPC-S2VN10-1V.pdf>.
- [19] https://streamflow.engr.oregonstate.edu/analysis/floodfreq/Flood_Tutorial_Instantaneous2007.pdf.
- [20] Nghiêm Tiến Lam (2008), *Chương trình phân tích và vẽ tần suất FFC 2008*, Trường Đại học Thủy lợi.
- [21] J.H. Rob (2010), *International Encyclopedia of Statistical Science*, Springer, DOI: 10.1007/978-3-642-04898-2_380.
- [22] WMO (2016), *Guidelines on the Definition and Monitoring of Extreme Weather and Climate Events*, 62p.
- [23] WMO and GW (2016), *Handbook of Drought Indicators and*, Geneva.
- [24] N.V. Manh, N.V. Dung, N.N. Hung, B. Mez, H. Apel (2014), "Large-scale quantification of suspended sediment transport and deposition in the Mekong Delta", *Hydrology and Earth System Science*, **11**, pp.4311-4363, DOI: 10.5194/hessd-11-4311-2014.
- [25] ICEM (2015), *A Guide to Resilient Decision Making in the Mekong Delta*, World Bank, Vietnam.
- [26] N.V.K. Triet, N.V. Dung, H. Fujii, M. Kummur, B. Merz, H. Apel (2017), "Has dyke development in the Vietnamese Mekong Delta shifted flood hazard downstream?", *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, **21**, pp.3991-4010.
- [27] MARD (2005), *Mekong delta flood warning and monitoring system project*.
- [28] <http://thoietvietnam.gov.vn/upload/thuyvan2/2020/2/5/ban-tin-du-bao-han-man-nam-bo-ngay-05022020tvtb.pdf>.
- [29] Viện Nghiên cứu Biến đổi Khí hậu (2020), *Bản đồ hiện trạng xâm nhập mặn ở ĐBSCL đến tháng 3/2020*, Trường Đại học Cần Thơ.
- [30] S.K. Tandon & R. Sinha (2007), *Gupta (ed.) Large rivers: geomorphology and management*, John Wiley & Sons, pp.7-28.
- [31] Lưu Trần Tiêu (1993), "Văn hóa Óc Eo - Nhận thức và vấn đề", *Tạp chí Nghiên cứu Văn hoá Nghệ thuật*, **3**, tr.11-14.
- [32] Trịnh Hoài Đức (1820), *Gia Định thành thông chí*, Nhà xuất bản Tổng hợp Đồng Nai.
- [33] Chu Thai Hoanh, Diana Suhardiman, Le Tuan Anh (2014), "Irrigation development in the Vietnamese Mekong Delta: Towards polycentric water governance?", *International Journal of Water Governance*, **2**, DOI: 10.7564/14-IJWG59.
- [34] Peter H. Gleick (1996), "Basic Water Requirements for Human Activities: Meeting Basic Needs. IWRA", *Water International*, **21**, pp.83-92.
- [35] M. Falkenmark, J. Lundquist and C. Widstrand (1989), "Macro-scale Water Scarcity Requires Micro-scale Approaches: Aspects of Vulnerability in Semi-arid Development", *Natural Resources Forum*, **13**(4), pp.258-267.

Đặc điểm sinh học và định danh chủng vi khuẩn *Bacillus altitudinis* T1008 phân lập từ đất nhiễm mặn

Nguyễn Đức Thành^{1*}, Nguyễn Thế Quyết¹, Hà Viết Cường², Đỗ Tấn Dũng²,
Đào Thị Thu Hằng¹, Phạm Thị Lý Thu¹, Phạm Xuân Hội¹

¹Viện Di truyền Nông nghiệp

²Khoa Nông học, Học viện Nông nghiệp Việt Nam

Ngày nhận bài 15/6/2020; ngày chuyển phản biện 18/6/2020; ngày nhận phản biện 20/7/2020; ngày chấp nhận đăng 29/7/2020

Tóm tắt:

Chủng vi khuẩn T1008 được phân lập từ các mẫu đất bị nhiễm mặn thu thập tại tỉnh Bến Tre trên môi trường Pikovskaya, Luria-Bertani có bổ sung NaCl 1% đã được nghiên cứu và định danh tên loài. Kết quả cho thấy, khuẩn lạc của chủng vi khuẩn có dạng tròn không đều, màu trắng đến vàng nhạt, tế bào có hình que ngắn, di động, gram dương, tạo bào tử và chịu được nồng độ NaCl 5%, có hoạt tính phân giải lân vô cơ và tổng hợp indole acetic acid (IAA) trong điều kiện *in vitro*, có thể sinh trưởng phát triển tốt ở điều kiện nhiệt độ từ 25-40°C. Vùng gen 16S ARN ribosome có mức tương đồng 100% với loài vi khuẩn *Bacillus altitudinis*. Đây là chủng vi khuẩn lần đầu tiên được công bố có tiềm năng tạo chế phẩm vi sinh ứng dụng trong trồng trọt trên vùng đất bị nhiễm mặn.

Từ khóa: *Bacillus altitudinis*, đất nhiễm mặn, IAA, lân vô cơ, tạo bào tử.

Chỉ số phân loại: 1.6

Đặt vấn đề

Tính đến đầu tháng 3/2020 đã có 5 tỉnh (Kiên Giang, Bến Tre, Tiền Giang, Cà Mau, Long An) thuộc vùng Đồng bằng sông Cửu Long công bố tình huống khẩn cấp về hạn hán và xâm nhập mặn. Mặc dù các địa phương đã rút kinh nghiệm từ những đợt hạn hán và xâm nhập mặn trước đây nhưng vẫn không tránh được thiệt hại. Tỉnh Bến Tre là địa phương chịu ảnh hưởng sớm nhất của xâm nhập mặn. Đợt hạn mặn 2015-2016 được xem là kỷ lục, 100 năm mới lặp lại thì mùa khô năm 2020 đã phá vỡ mọi kỷ lục được xác lập trước đó.

Nhiều loài vi khuẩn như các loài thuộc chi *Bacillus* khi lây nhiễm lên cây trồng giúp cho cây trồng tăng khả năng chống khô hạn, chịu được độ mặn trong đất hoặc trong nước tưới, đóng vai trò quan trọng trong quá trình thâm thấu và tạo điều kiện cho sự hấp thụ nước có nồng độ muối cao hơn [1, 2]. Bên cạnh đó, các loài vi khuẩn này cũng đóng vai trò trực tiếp hoặc gián tiếp giúp tăng sức đề kháng, khả năng chống chịu bệnh, đồng thời tăng khả năng hấp thụ chất dinh dưỡng trong đất. Loài vi khuẩn *B. altitudinis* đã được nghiên cứu ứng dụng vào sản xuất nông nghiệp, phân bố rộng rãi trong khí quyển, đất, nước và cây trồng dưới dạng nội sinh [3]. Vi khuẩn *B. altitudinis* đã được nghiên cứu có nhiều hoạt tính sinh học như có khả năng phân giải lân vô cơ, kali, HCN, tổng hợp IAA, phân giải lông vũ và đối kháng với tác

nhân gây bệnh cây như vi khuẩn và nấm bệnh [4-9].

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm phân lập, xác định được các chủng vi khuẩn *B. altitudinis* có khả năng chịu NaCl và có hoạt tính sinh học trong việc tạo ra chế phẩm vi sinh vật cho sản xuất cây ăn quả (bưởi Da xanh, sầu riêng) tại tỉnh Bến Tre nói riêng, Đồng bằng sông Cửu Long nói chung.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Mẫu đất trồng cây sầu riêng, cây bưởi Da xanh nhiễm mặn thu thập ở tỉnh Bến Tre.

Thí nghiệm phân lập, định danh, đánh giá hoạt tính, đặc điểm sinh học của chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 được thực hiện tại Bộ môn Công nghệ vi sinh, Viện Di truyền Nông nghiệp.

Phương pháp nghiên cứu

Môi trường nuôi cấy:

Môi trường Pikovskaya (PVK) dùng để phân lập vi khuẩn có khả năng phân giải lân khó tan, chứa nguồn lân vô cơ là $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, gồm: glucose (10,0 g), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (5,0 g), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,5 g), KCl (0,2 g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g), MnSO_4 (0,002 g), FeSO_4 (0,002 g), cao nấm men (0,5 g),

* Tác giả liên hệ: Email: thanhnguyen.at@gmail.com

Identification and biological characteristics of *Bacillus altitudinis* strain T1008 isolated from affected saline soils

Duc Thanh Nguyen^{1*}, The Quyet Nguyen¹, Viet Cuong Ha², Tan Dung Do², Thi Thu Hang Dao¹, Thi Ly Thu Pham¹, Xuan Hoi Pham¹

¹Agricultural Genetics Institute

²Department of Agronomy, Vietnam National University of Agriculture

Received 15 June 2020; accepted 29 July 2020

Abstract:

Bacillus altitudinis T1008 strain was isolated from saline soil samples collected in Ben Tre province using Pikovskaya and Luria-Bertani medium containing sodium chloride 1% was determined and identified to level species. The results showed that the colonies were irregularly round, white to pale yellow; the cell was short rod-shaped, and motile. This strain was a gram-positive, spore-forming bacterium and resistant to sodium chloride 5% level; hydrolysed the inorganic phosphate compounds, synthesised indole acetic acid under *in vitro* conditions, and grew and developed well at temperature between 25-40°C. The result of the 16S ribosomal RNA sequence analysis indicated that this strain showed a similarity of 100% to *Bacillus altitudinis* species, *Bacillus* genus. This is the first report of *B. altitudinis* T1008 strain as a potential microbial inoculant for crop production in affected saline soils.

Keywords: affected saline soil, *B. altitudinis*, IAA, inorganic phosphate, spore-forming.

Classification number: 1.6

agar (20,0 g) và nước cất 1.000 ml.

Môi trường Luria-Bertani (LB) dùng để phân lập vi khuẩn có khả năng tổng hợp chất kích thích sinh trưởng thực vật, gồm: tryptone (10,0 g), cao nấm men (5,0 g), NaCl (10,0 g), agar (20,0 g) và nước cất 1.000 ml.

Phương pháp thu thập mẫu: thu thập mẫu đất trồng cây sầu riêng, bưởi Da xanh tại huyện Chợ Lách, tỉnh Bến Tre đã bị nhiễm mặn. Mẫu đất được lấy ở độ sâu tầng đất 0-30 cm, 0,5 kg đất/mẫu, cho vào lọ nhựa sạch, ghi thông tin mẫu thu thập.

Phương pháp phân lập: cân 10 g mẫu đất thu thập, nghiền nhỏ rồi cho vào bình tam giác loại 250 ml có chứa 100 ml nước cất vô trùng, lắc trên máy (100 vòng/phút trong 20 phút). Tiếp tục pha loãng mẫu theo dãy thập phân liên tiếp cho đến khi dung dịch mẫu có nồng độ pha loãng 10^{-6} . Ở mỗi một nồng độ pha loãng, dùng pipet hút lấy 0,1 ml dung dịch sang đĩa petri chứa môi trường đặc hiệu PVK có bổ sung thêm NaCl 1%. Dùng que cấy vô trùng chằng đều, sau đó đặt đĩa nuôi cấy ở điều kiện nhiệt độ 30°C trong 4-7 ngày. Chủng vi khuẩn có đặc điểm hình thái đặc trưng được cấy chuyển sang các đĩa petri chứa môi trường mới để làm thuần.

Phương pháp xác định một số đặc điểm hình thái: hình thái khuẩn lạc và tế bào, nhuộm gram, khả năng di động của mẫu phân lập được tiến hành phân tích theo phương pháp mô tả của Nguyễn Xuân Thành và cs (2007) [10].

Phương pháp xác định khả năng phân giải lân vô cơ: chủng vi khuẩn có hoạt tính phân giải lân hình thành vòng phân giải (hay vòng tròn trong suốt) bao quanh khuẩn lạc trên môi trường PVK. Đường kính vòng phân giải lân $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ được xác định theo công thức:

$$k = D - d \text{ (cm)}$$

Trong đó: k là hệ số phân giải; D là đường kính vòng phân giải (cm); d là đường kính lỗ đục (cm).

Phương pháp xác định khả năng sinh IAA: chủng vi khuẩn sau khi làm thuần được nuôi cấy trên môi trường LB lỏng có bổ sung 0,1% tryptophan ở 28°C, tốc độ lắc 200 vòng/phút trên máy lắc ổn nhiệt trong thời gian 2 ngày. Sau 2 ngày nuôi cấy, ly tâm ống nghiệm nuôi dịch vi khuẩn ở tốc độ 5.000 vòng/phút trong 10 phút. Loại bỏ cặn, thu dịch trên tủa để kiểm tra khả năng sinh tổng hợp IAA bằng thuốc thử Salkowski theo theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 10784:2015 [11]. Nếu thấy dịch thử nghiệm chuyển sang màu đỏ, hồng, hoặc hồng nhạt thì chứng tỏ có IAA thô đã được sinh ra trong môi trường nuôi cấy.

Phương pháp xác định danh tính vi khuẩn bằng PCR và giải trình tự:

Tách chiết ADN tổng số: ADN tổng số của vi khuẩn được chiết bằng NaOH có cải tiến theo phương pháp của Wang và cs (1993) [12]. Khuẩn lạc thuần (30 mg) trên môi trường PVK được cho vào ống eppendorf loại 2,0 ml có chứa 50 μl NaOH 0,5 M, nghiền mẫu bằng đầu tip xanh. ADN tổng số được hòa trong 50 μl đệm Tris 0,1 M, pH 8,0 và được bảo quản ở điều kiện -20°C cho đến khi sử dụng.

Phản ứng PCR và giải trình tự: sử dụng cặp mồi 27F (5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3') và 1525R (5'-AAGGAGGTGATCCAGCC-3') [13] để nhân vùng gen 16S ARN ribosome của vi khuẩn. Cho vào mỗi tuýp PCR loại 0,5 ml với tổng thể tích phản ứng là 25 μl , trong đó có chứa 2,5 μl đệm PCR, 0,5 μl dNTPs, 1 μl mỗi loại mồi, 1

μl ADN tổng số và 18,8 μl nước cất vô trùng, khử ion. Sản phẩm PCR được điện di trên gel agarose 1% trong đệm TAE 1X với thời gian 20 phút. Sản phẩm PCR được tinh sạch bằng PureLink Quick Gel Extraction Kit (Invitrogen) theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Giải trình tự trực tiếp 2 chiều với bộ môi dùng trong phản ứng PCR của Hãng Macrogen (Hàn Quốc).

Phân tích phả hệ: dựa vào trình tự nucleotide thu được, tìm kiếm các trình tự gần gũi bằng chương trình trực tuyến BLAST search tại NCBI (bảng 1). Chủng vi khuẩn *Pseudomonas boreopolis* được sử dụng làm đối chứng. Phương pháp phân tích trình tự và phả hệ được thực hiện với các phần mềm ClustalW2 [14] và MEGA 6.0 [15].

Bảng 1. Các loài vi khuẩn *Bacillus* spp. dùng trong phân tích phả hệ vùng gen 16S ARN ribosome.

Tên loài	Mẫu phân lập	Mã truy cập Ngân hàng gen	Quốc gia
<i>Bacillus altitudinis</i>	41KF2b ^T	NR_042337	Singapore
<i>Bacillus altitudinis</i>	Cr2-1 ^T	CP031774	Belarus
<i>Bacillus altitudinis</i>	IHB B1644	MT328683	Ấn Độ
<i>Bacillus atrophaeus</i>	JCM 9070 ^T	NR_024689	Nhật Bản
<i>Bacillus atrophaeus</i>	GLPB6	HF545325	Ấn Độ
<i>Bacillus cereus</i>	ATCC 14579 ^T	NR_074540	Pháp
<i>Bacillus halodurans</i>	DSM 497 ^T	NR_025446	Đức
<i>Bacillus halodurans</i>	38C-2-1	AB274919	Nhật Bản
<i>Bacillus velezensis</i>	FZB42 ^T	NR_075005	Đức
<i>Bacillus velezensis</i>	BB06	MN818627	Đức
<i>Pseudomonas boreopolis</i>	ATCC 33662 ^T	NR_040801	-

Ghi chú: ^T: mẫu chuẩn của loài (type species).

Kết quả và thảo luận

Một số đặc điểm hình thái

Mẫu phân lập T1008 được đánh giá sơ bộ có hoạt tính tốt, như khả năng chịu được NaCl 1%, có hoạt tính phân giải lân vô cơ, mang các đặc điểm hình thái cơ bản của loài vi khuẩn thuộc chi *Bacillus*. Do đó, mẫu phân lập này đã được lựa chọn để định danh tên loài và xác định một số đặc điểm sinh học trong nghiên cứu này. Đặc điểm hình thái của mẫu phân lập T1008 được trình bày ở bảng 2.

Khuẩn lạc mẫu phân lập T1008 có mép hình răng cưa, bề mặt lồi, bóng mịn trên môi trường PVK và LB. Tế bào hình que ngắn, có khả năng di động, tạo bào tử, nhuộm gram dương, hình thành đường kính vòng phân giải lân trên môi trường PVK. Một số đặc điểm hình thái của mẫu T1008 cũng tương tự như các báo cáo đã công bố, có khả năng thuộc chi *Bacillus*.

Đánh giá một số đặc tính hóa sinh trong thí nghiệm này đã cho biết rằng, mẫu phân lập T1008 có khả năng sử dụng nguồn mannitol, glucose, thủy phân tinh bột. Kết quả này

Bảng 2. Đặc điểm hình thái của mẫu phân lập T1008.

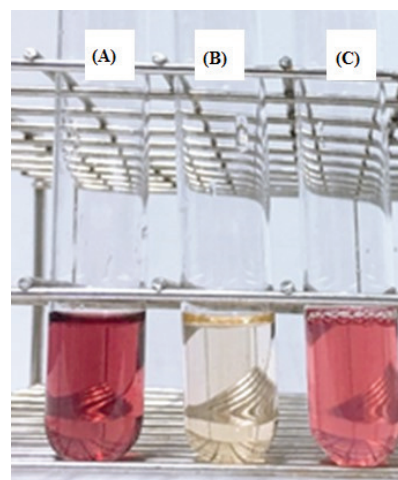
Chỉ tiêu theo dõi	Môi trường PVK	Môi trường LB
Hình thái khuẩn lạc	Mép khuẩn lạc có hình răng cưa, tròn, bề mặt lồi, bóng mịn, tạo vòng vô khuẩn trên môi trường PVK	Mép khuẩn lạc có hình răng cưa, tròn, bề mặt lồi, bóng mịn, không sinh tiết sắc tố
Hình thái tế bào	Hình que ngắn, đứng riêng rẽ hoặc có nối đôi hay nối từng chuỗi	Hình que ngắn, đứng riêng rẽ hoặc có nối đôi hay nối từng chuỗi
Nhuộm gram	Gram (+)	Gram (+)
Khả năng di động	Có	Có
Sinh tiết sắc tố trên môi trường	Không	Không
Đường kính vòng phân giải lân $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,8±0,13 cm	0,0

Ghi chú: đo kích thước sau 7 ngày nuôi cấy, nhiệt độ 30°C.

cũng giống với mô tả của Jin và cs (2012) [8], Lu và cs (2017) [9].

Xác định khả năng sinh IAA bằng thuốc thử Salkowski

Mẫu phân lập T1008 sau khi làm thuần được nuôi cấy trên môi trường LB lỏng, có bổ sung 0,1% tryptophan ở 28°C, tốc độ lắc 200 vòng/phút trên máy ổn nhiệt trong thời gian 2 ngày. Sau nuôi lắc, loại bỏ cặn, thu dịch trên tủa để kiểm tra khả năng sinh tổng hợp IAA bằng thuốc thử Salkowski. Kết quả định tính cho thấy, dịch nuôi cấy mẫu T1008 chuyển sang màu hồng sau khi nhuộm với thuốc thử Salkowski. Điều này chứng tỏ có IAA thô đã được sinh ra trong dịch nuôi cấy mẫu T1008 (hình 1).



Hình 1. Đánh giá hoạt tính tổng hợp chất kích thích sinh trưởng thực vật bằng thuốc thử Salkowski. (A) đối chứng dương; (B) đối chứng âm; (C) mẫu thử T1008.

Định danh vi khuẩn bằng PCR và giải trình tự

Nhằm xác định đến loài phân lập T1008, phản ứng PCR

được dùng với cặp mồi 27F và 1525R [13] đã khuếch đại vạch băng với kích thước khoảng 1.500 bp tương ứng với kích thước cặp mồi sử dụng trong phản ứng PCR (hình không đưa ra). Tiếp theo, sản phẩm PCR từ các mẫu này được tinh sạch bằng kit tách chiết theo hướng dẫn của nhà sản xuất và được giải trình tự 2 chiều dùng cặp mồi giống như trong phản ứng PCR. Sau khi cắt bỏ các đoạn nhiễu, thu được trình tự nucleotide của mẫu T1008 là 1.446 bp được đăng ký lên Ngân hàng gen với mã truy cập MN272333.

Tiến hành tìm kiếm các chuỗi nucleotide gần gũi với trình tự của các mẫu phân tích T1008 bằng công cụ trực tuyến (BLAST search) trên Ngân hàng gen (bảng 3).

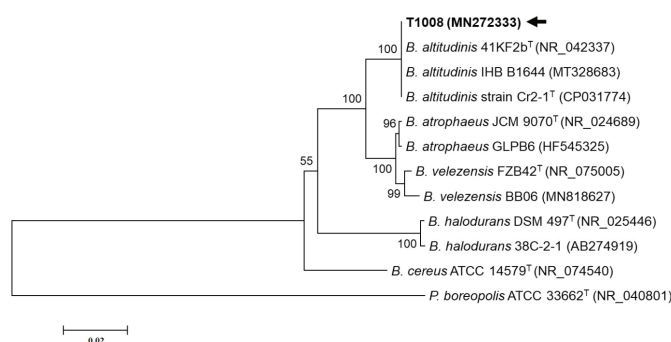
Bảng 3. Các trình tự gần trên Ngân hàng gen của mẫu phân tích T1008.

TT	Tên loài gần nhất*	Mẫu phân lập	Mã truy cập	Phân trăm đoạn so sánh	Mức đồng nhất trình tự (%)
1	<i>Bacillus altitudinis</i>	IHB B1614	MT328638	100	100
2	<i>Bacillus altitudinis</i>	SCU11	CP038517	100	100
3	<i>Bacillus altitudinis</i>	Cr2-1	CP031774	100	100

Ghi chú: *: chỉ trình bày 3 trình tự nucleotide.

Kết quả phân tích cho thấy, trình tự nucleotide tìm được đều là các chuỗi mã hóa gen 16S ARN ribosome của vi khuẩn, trong đó mẫu T1008 (100% đoạn so sánh có mức đồng nhất trình tự 100%) gần nhất với các mẫu phân lập thuộc loài *B. altitudinis* đã được công bố trên Ngân hàng gen. Trong đó, loài vi khuẩn *B. altitudinis* lần đầu được phân lập trên khí quyển [3].

Quan hệ của mẫu T1008 được so sánh với đại diện các mẫu vi khuẩn chuẩn của loài. Kết quả được trình bày ở hình 2.



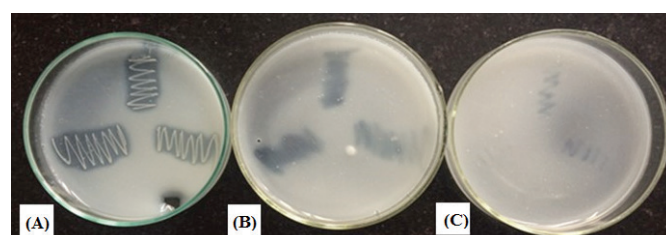
Hình 2. Cây phả hệ dựa trên vùng gen 16S ARN ribosome của các mẫu vi khuẩn Bacillus spp. Chủng vi khuẩn T1008 phân lập tại Việt Nam (in chữ đậm) và các mẫu vi khuẩn sẵn có trên Ngân hàng gen; T: mẫu chuẩn của loài. Thanh bar trình bày khoảng cách di truyền. Giá trị ở các nốt là giá trị thống kê bootstrap dưới dạng % (1.000 lần lặp).

Dựa trên kết quả phân tích phả hệ cho thấy, mẫu phân lập T1008 nằm cùng nhánh với các loài *B. altitudinis*, trong đó có mẫu chuẩn của loài là 41KF2b (mã truy cập NR_042337). Kết quả phân tích trình tự từ giải trình tự vùng gen 16S ARN

ribosome, phân tích phả hệ đã xác định được chính xác tên loài từ mẫu phân lập T1008 là loài *B. altitudinis*.

Khả năng chịu NaCl

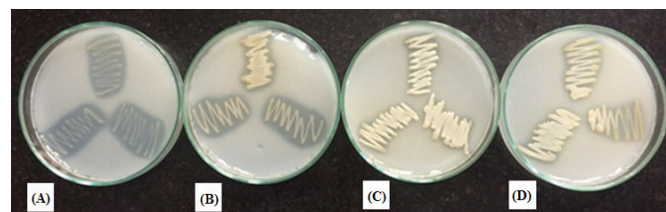
Để đánh giá khả năng chịu NaCl từ 1 đến 5% của chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 trên môi trường PVK trong đĩa petri, chúng tôi thí nghiệm mỗi lần 3 đĩa, với 3 lần nhắc lại. Kết quả cho thấy, chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 chịu được nồng độ NaCl 1-5%, tuy nhiên khuẩn lạc vi khuẩn phát triển tốt nhất ở nồng độ NaCl 1%, ngược lại phát triển chậm và thưa hơn cả ở nồng độ NaCl 5% (hình 3). Khả năng chịu NaCl của chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 trong nghiên cứu này thấp hơn so với kết quả của tác giả Jin và cs (2012) [8], chủng vi khuẩn *B. altitudinis* ZJ 186 chịu được NaCl 8-10%.



Hình 3. Khả năng chịu muối NaCl của chủng vi khuẩn B. altitudinis T1008 trên môi trường PVK. (A) NaCl 1%; (B) NaCl 3%; (C) NaCl 5%.

Ảnh hưởng của nhiệt độ nuôi cấy

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự phát triển của vi sinh vật. Đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ nuôi cấy đến sinh trưởng phát triển của chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 có khả năng chịu NaCl 1%, có hoạt tính sinh học (phân giải lân, tổng hợp IAA) trên môi trường PVK được thực hiện tại 25, 30, 35 và 40°C. Kết quả thí nghiệm cho thấy, chủng vi khuẩn *B. altitudinis* T1008 sinh trưởng phát triển bình thường ở dải nhiệt độ 25-40°C. Tại ngưỡng nhiệt độ 25°C vòng phân giải lân $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ rõ nhất, ở 40°C, vòng phân giải lân vẫn rõ, thậm chí khuẩn lạc dày đặc hơn (hình 4). So sánh với kết quả của Kumar và cs (2011) [4], vi khuẩn *B. altitudinis* sinh trưởng, phát triển ở ngưỡng nhiệt độ 8-45°C.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ nuôi cấy đến sinh trưởng phát triển của chủng vi khuẩn B. altitudinis T1008 trên môi trường PVK. (A) 25°C, (B) 30°C, (C) 35°C, (D) 40°C.

Kết luận

Chủng vi khuẩn T1008 được phân lập từ các mẫu đất bị nhiễm mặn tại tỉnh Bến Tre trên môi trường Pikovskaya, Luria-Bertani có bổ sung NaCl 1%, khuẩn lạc có dạng tròn không đều, màu trắng đến vàng nhạt, tế bào có hình que ngắn, di động, gram dương, tạo bào tử và có khả năng chịu được nồng độ NaCl 5%, có hoạt tính phân giải lân vô cơ và tổng hợp IAA trong điều kiện *in vitro*, có thể sinh trưởng phát triển tốt ở điều kiện nhiệt độ 25-40°C. Kết quả định danh cho thấy, chủng T1008 thuộc *Bacillus altitudinis*, đây là chủng vi khuẩn lần đầu tiên được công bố có tiềm năng tạo chế phẩm vi sinh ứng dụng trong trồng trọt trên vùng đất bị nhiễm mặn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.S. Khan, et al. (2007), "Role of phosphate-solubilizing microorganisms in sustainable agriculture: a review", *Agronomy for Sustainable Development*, **27**(1), pp.29-43.
- [2] D.K. Maheshwari (2013), *Bacteria in agrobiolgy: disease management*, Springer Science and Business Media.
- [3] S. Shivaji, et al. (2006), "*Bacillus aerius* sp. nov., *Bacillus aerophilus* sp. nov., *Bacillus stratosphericus* sp. nov. and *Bacillus altitudinis* sp. nov., isolated from cryogenic tubes used for collecting air samples from high altitudes", *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **56**, pp.1-9.
- [4] E.V. Kumar, et al. (2011), "A novel serine alkaline protease from *Bacillus altitudinis* GVC11 and its application as a dehairing agent", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **34**(4), pp.403-409.
- [5] Nguyễn Thị Đơn, Nguyễn Thị Kiều Diễm, Cao Ngọc Điệp (2012), "Phân lập và nhận diện vi khuẩn hòa tan lân và kali từ mẫu vật liệu phong hóa đá hoa cương núi Sập, tỉnh An Giang", *Tạp chí Khoa học, Trường Đại học An Giang*, **24a**, tr.179-186.
- [6] D.N. Adhyaru, et al. (2014), "Enhanced production of cellulase-free, thermo-alkali-solvent-stable xylanase from *Bacillus altitudinis* DHN8, its characterization and application in sorghum straw saccharification", *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **3**(2), pp.182-190.
- [7] P. Mehta, et al. (2015), "Functional diversity of phosphate solubilizing plant growth promoting rhizobacteria isolated from apple trees in the trans Himalayan region of Himachal Pradesh, India", *Biological Agriculture and Horticulture*, **31**(4), pp.265-288.
- [8] X.B. Jin, et al. (2012), "Isolation and identification of *Bacillus altitudinis* ZJ 186 from marine soil samples and its antifungal activity against *Magnaporthe oryzae*", *Current Research in Bacteriology*, **5**(1), pp.13-23.
- [9] X. Lu, et al. (2017), "Isolation and characterization of *Bacillus altitudinis* JSCX-1 as a new potential biocontrol agent against *Phytophthora sojae* in soybean [*Glycine max* (L.) Merr.]", *Plant and Soil*, **416**(1-2), pp.53-66.
- [10] Nguyễn Xuân Thành, Vũ Thị Hoàn, Nguyễn Thế Bình, Đinh Hồng Duyên (2007), *Thực tập vi sinh vật chuyên ngành*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.
- [11] Bộ Khoa học và Công nghệ (2015), *Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 10784:2015: Vi sinh vật - Khả năng sinh tổng hợp axit 3-indol-axetic (IAA)*.
- [12] H. Wang, et al. (1993), "A simple method of preparing plant samples for PCR", *Nucleic Acids Research*, **21**(17), pp.41-53.
- [13] W.G. Weisburg, et al. (1991), "16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study", *Journal of Bacteriology*, **173**(2), pp.697-703.
- [14] H.W. McWilliam, et al. (2013), "Analysis tool web services from the EMBL-EBI", *Nucleic Acids Research*, **41**, pp.597-600.
- [15] K. Tamura, et al. (2013), "MEGA 6: molecular evolutionary genetics analysis version 6.0", *Molecular Biology and Evolution*, **30**(12), pp.2725-2729.

Nghiên cứu khả năng sinh tổng hợp protease của một số chủng nấm mốc thuộc chi *Aspergillus*

Nguyễn Thị Minh Khanh^{1*}, Nguyễn Thị Trang¹,
Lê Hồng Quang¹, Phạm Thị Lan Anh²

¹Trung tâm Hoá sinh thực phẩm, Viện Công nghiệp Thực phẩm, Bộ Công Thương

²Khoa Sinh học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 15/4/2020; ngày chuyển phản biện 17/4/2020; ngày nhận phản biện 19/5/2020; ngày chấp nhận đăng 12/6/2020

Tóm tắt:

Nấm mốc *Aspergillus* là một trong những chi nấm được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong công nghệ chế biến, công nghệ sản xuất enzyme, bởi nó có khả năng tổng hợp nhiều loại enzyme như: amylase, invertase, protease, pectinase. Nghiên cứu này khảo sát khả năng sinh tổng hợp protease của một số chủng nấm mốc trong sưu tập giống của Trung tâm Vi sinh vật công nghiệp, Viện Công nghiệp Thực phẩm. Từ 10 chủng nấm mốc thuộc chi *Aspergillus* không sinh aflatoxin, kết quả sàng lọc cho thấy, 5 chủng có khả năng sinh tổng hợp protein thấp, 2 chủng cho khả năng sinh protease trung bình và 3 chủng cho khả năng sinh protease cao. Kết quả khảo sát hoạt tính protease theo thời gian nuôi cấy cho thấy, chủng *A. oryzae* CNTP 5043 cho hoạt tính protease cao nhất ở 72 giờ, đạt 645,6 UI/g; tiếp theo là *A. oryzae* CNTP 5027 sau 96 giờ nuôi cấy đạt 535,5 UI/g và *A. oryzae* CNTP 5082 đạt 408,5 IU/g sau 72 giờ nuôi cấy. Như vậy, 3 chủng nấm mốc thể hiện tiềm năng lớn trong việc tạo chế phẩm enzyme thô ứng dụng trong chế biến thực phẩm. Các chủng này sẽ được lựa chọn để nghiên cứu sâu hơn nữa các điều kiện phù hợp để sản sinh enzyme với hoạt tính cao.

Từ khóa: chủng nấm mốc *Aspergillus*, hoạt tính enzyme protease, sinh tổng hợp enzyme protease.

Chỉ số phân loại: 1.6

Mở đầu

Enzyme là chìa khoá quan trọng của rất nhiều phản ứng thủy phân, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong ngành chế biến thực phẩm. Nguồn cung cấp enzyme phổ biến nhất hiện nay là từ vi sinh vật, bởi những ưu điểm nổi trội của chúng như: sản lượng lớn, sinh sản nhanh trên môi trường đơn giản, rẻ tiền, cho hoạt tính thủy phân cao [1]. Một trong những nhóm enzyme được ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn là enzyme protease. Protease là enzyme xúc tác quá trình thủy phân liên kết peptit (-CO-NH-)n trong phân tử protein và polypeptit cho sản phẩm cuối cùng là các axit amin. Protease được sử dụng nhiều trong một số ngành sản xuất như: chế biến thực phẩm, y tế, nông nghiệp... Cũng như một số nhóm enzyme khác, protease có nguồn gốc từ vi sinh vật là phong phú nhất. Protease có thể tìm thấy ở vi khuẩn, nấm mốc và xạ khuẩn.

Trong các loài nấm mốc thì chi *Aspergillus* là một trong những chi nấm có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là ứng dụng trong các ngành công nghệ chế biến, công nghệ lên men, công nghệ sản xuất enzyme, bởi *Aspergillus* có khả năng sinh ra nhiều loại enzyme như: amylase, invertase, protease, pectinase... [2]. Trong hơn 200 loài thuộc chi nấm

mốc *Aspergillus*, một số loài được sử dụng phổ biến trong các sản phẩm truyền thống ở các nước châu Á phải kể đến là *A. oryzae*, *A. sojae*, *A. niger*... [3, 4]. Các loài nấm mốc này được sử dụng trong quy trình chế biến nhiều sản phẩm truyền thống như: nước tương, nước mắm, các sản phẩm thủy phân từ cá giàu đạm. Chúng thường được sử dụng dưới dạng chế phẩm enzyme thô để thủy phân protein thành axit amin.

Đa dạng hoá các dạng sản phẩm thực phẩm, sử dụng các chủng nấm mốc có lợi như các loài nấm mốc *A. oryzae*, *A. sojae*... là một trong những hướng phát triển của ngành công nghiệp chế biến ở Việt Nam. Trong nghiên cứu này, với mục đích phát triển sản phẩm đủ đủ lên men sử dụng các chủng nấm mốc có lợi thuộc chi *Aspergillus*, chúng tôi đã nghiên cứu tuyển chọn được các chủng có khả năng sinh tổng hợp protease cao để làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu và địa điểm nghiên cứu

Thí nghiệm được tiến hành tại Trung tâm Hoá sinh thực phẩm, Viện Công nghiệp Thực phẩm. 10 chủng nấm mốc

* Tác giả liên hệ: Email: minhkhankhanh@firi.vn

Investigation of protease biosynthesis of some molds of the genus *Aspergillus*

Thi Minh Khanh Nguyen^{1*}, Thi Trang Nguyen¹,
Hong Quang Le¹, Thi Lan Anh Pham²

¹Center of Food Biochemistry, Food Industries Research Institute

²Faculty of Biology, University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

Received 15 April 2020; accepted 12 June 2020

Abstract:

Aspergillus species is one of the genera widely used in many fields, especially in food processing and enzyme production. Because, *Aspergillus* can produce many enzymes such as amylase, invertase, protease, and pectinase. This study examined the protease biosynthesis capacity of some mold strains from the collection of the Center for Industrial Microbiology, Food Industry Institute. From 10 selected strains of *Aspergillus* genus, unable to produce aflatoxin after the preliminary selection process, the result exhibited 3 separate groups: 05 strains with low protein biosynthesis, 02 strains for average protease fertility, and 03 strains for high protease production. The results of the protease activity survey indicated that *A. oryzae* CNTP 5043 strain showed the highest protease activity at 72 hours and reached 645.6 UI/g, followed by *A. oryzae* CNTP 5027 with 96 hours of culture reached 535.5 UI/g, and *A. oryzae* CNTP 5082 reached 408.5 UI/g after 72 hours of culture. Thus, 3 strains demonstrated great potential in creating crude enzyme preparations for food processing. These strains will be selected for further study of suitable conditions for enzyme production with high activity.

Keywords: activities of protease enzyme, biosynthesis of protease enzyme, strain of *A. oryzae*.

Classification number: 1.6

được phân lập và lưu trữ tại Trung tâm Vi sinh vật công nghiệp, Viện Công nghiệp Thực phẩm. Các chủng nấm mốc được lựa chọn là những chủng không có khả năng sinh aflatoxin và an toàn cho sử dụng trong thực phẩm được ký hiệu là: *A. niger* CNTP 5014, *A. sojae* CNTP 5026, *A. sojae* Sakaguchi Yamada CNTP 5048, *A. sojae* f. *Sp. flavoviridis* Ohmasa CNTP 5048, *A. sojae* CNTP 5027, *A. oryzae* CNTP 5039, *A. oryzae* CNTP 5042, *A. oryzae* CNTP 5043, *A. oryzae* CNTP 5081, *A. oryzae* CNTP 5082.

Hóa chất và môi trường nuôi cấy vi sinh vật

Các hoá chất chính được sử dụng trong nghiên cứu gồm: agar, ethanol (Việt Nam), peptone (Merck), glucose, casein, NaCl, Na₂CO₃, HCl, Na₂HPO₄, KH₂PO₄ (Trung Quốc), Coomassie Brilliant Blue R-250 (Merck), dung dịch tricloacetic acid (TCA, HIMEDIA), thuốc thử Folin, tyrosin (HIMEDIA).

Môi trường PDA (11) có thành phần gồm: 200 ml dịch chiết khoai tây (4°Bx), 20 g glucose, 20 g agar và nước cất.

Môi trường bán rắn nuôi cấy nấm mốc: 70% bột ngô mảnh, 30% bột mỳ (ngô mảnh được mua tại chợ khu vực Thanh Xuân, Hà Nội với độ ẩm 16%; bột mỳ hiệu Meizan).

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp vi sinh vật:

Khảo sát một số đặc điểm sinh trưởng của các chủng nấm mốc được lựa chọn: các chủng nấm mốc được nuôi cấy trên môi trường PDA. Khuẩn lạc nấm mốc sau 3 ngày nuôi cấy được cấy chuyển, giữ giống trên môi trường PDA và bảo quản trong tủ lạnh thường (4-6°C). Quan sát sự phát triển của khuẩn lạc và vi sợi nấm bằng kính hiển vi quang học (Lieca DM2700M) với vật kính 40X.

Tuyển chọn sơ bộ các chủng nấm mốc có khả năng sinh tổng hợp protease cao: khả năng sinh tổng hợp protease được đánh giá dựa trên sự thủy phân casein trong môi trường casein-aga. Thí nghiệm sử dụng chất chỉ thị Coomassie Brilliant Blue R-250 (CBB R-250). Đánh giá khả năng sinh tổng hợp protease bằng cách so sánh đường kính vòng phân giải casein trên môi trường casein-agar. Các chủng có đường kính đường thủy phân càng lớn thì khả năng sinh tổng hợp protease càng cao và ngược lại. Các chủng nấm mốc sau khi kích hoạt được nuôi cấy trên đĩa petri, bằng môi trường PDA trong 2-3 ngày, ở nhiệt độ 30±1°C. Sau đó, bổ sung nước cất và lắc đều đĩa petri để thu dịch huyền phù bào tử nấm với mật độ 10⁵ CFU/ml [5]. Môi trường casein-agar được chuẩn bị với các thành phần sau: glycerol 0,5%, cao nấm men 0,3%, NaCl 0,5%, agar 2% và casein 1%. Các thành phần môi trường trừ casein được pha với nước cất, casein được pha bằng cách đun sôi cách thủy trong

đệm Sorensen đến tan hoàn toàn, bổ sung vào dung dịch các thành phần còn lại và định mức cho đủ lượng môi trường cần dùng, chỉnh pH môi trường về 5 [6]. Môi trường được hấp khử trùng và đổ ra đĩa petri, dùng dụng cụ đục lỗ trên đĩa thạch (đường kính 4 mm). Bổ sung 0,3 ml dịch huyền phù có chứa bào tử các chủng nấm mốc đã được chuẩn bị ở trên, nuôi ở nhiệt độ $30 \pm 1^\circ\text{C}$ trong 24 giờ. Sau đó nhỏ dung dịch Coomassie Brilliant Blue R-250 lên bề mặt thạch, để trong 2 giờ. Đo đường kính vòng thủy phân và vòng phát triển nấm mốc (mm). Đường kính thủy phân = Đường kính vòng Halo - Đường kính khuẩn lạc [7].

Phương pháp hóa sinh:

Xác định hoạt tính protease của các chủng nấm mốc: hoạt độ enzyme được xác định dựa trên khả năng thủy phân casein bởi enzyme có trong chế phẩm nghiên cứu. Hoạt độ protease được xác định dựa theo phương pháp Anson (1938) và Folin cùng cộng sự (1929) với cơ chất là casein [8, 9].

Sinh khối nấm mốc sau khi nuôi cấy trên môi trường bán rắn (70% ngô mảnh, 30% bột mỳ) được sấy ở 40°C trong 6 giờ, làm nguội trong bình hút ẩm, bao gói và bảo quản lạnh [10].

Cân 1 g mẫu, nghiền mịn và thêm vào 50 ml nước cất. Lắc hỗn hợp để trích ly enzyme (tốc độ 180 vòng/phút, trích ly trong 30 phút). Lọc hỗn hợp để thu dịch trích ly, bảo quản ở 4°C để phân tích. Chuẩn bị phản ứng thủy phân bằng cách lấy 1 ml dung dịch enzyme, bổ sung vào 2 ml dung dịch casein 2% (casein pha giống như trình bày trên, thay đổi theo nồng độ yêu cầu), ủ ở nhiệt độ 30°C trong 10 phút để phản ứng thủy phân xảy ra. Phản ứng kết thúc bằng cách bổ sung 5 ml dung dịch tricloacetic acid (TCA) 5% (để bất hoạt enzyme và kết tủa chất không được thủy phân), lắc đều, để ở nhiệt độ phòng trong thời gian 10 phút, lọc kết tủa, thu dịch. Dung dịch thu được dùng để làm phản ứng tạo màu với thuốc thử Folin 0,2 N có mặt Na_2CO_3 6%. Cho 1 ml dịch lọc enzyme và 4 ml Na_2CO_3 6% lắc đều. Sau đó, cho thêm 1 ml thuốc thử Folin 0,2 N lắc đều, giữ 30 phút ở nhiệt độ phòng. Tiến hành đo mật độ quang (OD) ở bước sóng 750 nm để xác định hoạt độ protease [10].

Đơn vị hoạt độ protease là lượng enzyme chuyển hoá được một lượng casein natri thành dạng không bị kết tủa bởi acid tricloacetic tương đương với 1 mmol tyrosin ở 30°C trong thời gian 1 phút [11].

Hoạt độ protease được tính dựa vào đường chuẩn tyrosin $y = 0,0086x + 0,55$ với $R^2 = 0,978$, trong đó y là mật độ quang của dịch enzyme thủy phân đo ở bước sóng 750 nm; x là nồng độ tyrosin (mmol/ml). Tính hoạt độ protease của 1 mg mẫu theo công thức:

$$Hđ_{\text{protease}} (\text{UI/g}) = \frac{\mu\text{mol tyrosin} \times 8 \times 50}{t \times m}$$

Trong đó: $\mu\text{mol tyrosin}$ được tính ra từ đường chuẩn; 8: tổng thể tích toàn bộ hỗn hợp phản ứng (1 ml enzyme + 2 ml casein + 5 ml TCA); 50: độ pha loãng chế phẩm ($L=50$ ml); t: thời gian để enzyme tác dụng với cơ chất (10 phút); m: khối lượng mẫu chế phẩm đem đi xác định hoạt tính ($m=1$ g). Các thí nghiệm lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình.

Kết quả và thảo luận

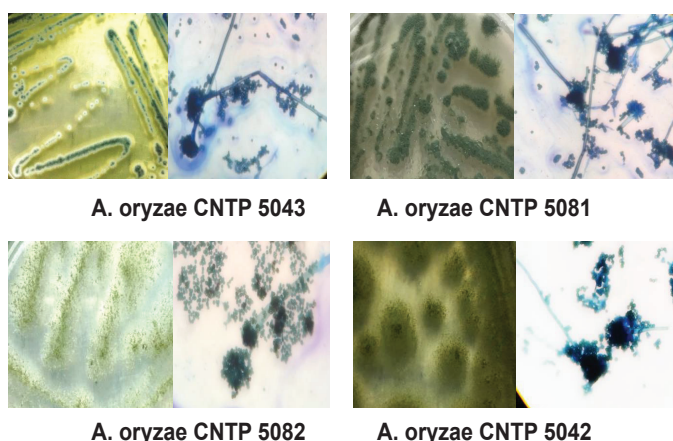
Nghiên cứu một số đặc điểm của các chủng nấm mốc được chọn lọc

10 chủng nấm mốc được tuyển chọn trong bộ sưu tập giống của Trung tâm Vi sinh vật công nghiệp, Viện Công nghiệp Thực phẩm. Các chủng nấm mốc được lựa chọn là những chủng không sinh aflatoxin. Các chủng được khảo sát sơ bộ về một số đặc điểm hình thái và đặc điểm phát triển trên môi trường thạch PDA. Các chủng được lựa chọn đa số là các chủng thuộc loài *A. oryzae*, số còn lại thuộc loài *A. sojae* và *A. niger*. Mục đích của nghiên cứu là sàng lọc các chủng nấm mốc phù hợp để sử dụng cho quá trình nghiên cứu quy trình công nghệ sản xuất sản phẩm du đủ lên men giàu hoạt chất chống oxy hoá. Một số đặc điểm phát triển và màu sắc khuẩn lạc được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Một số đặc điểm của các chủng nấm mốc.

STT	Tên loài	Tên chủng	Địa điểm phân lập	Màu khuẩn lạc	Thời gian xuất hiện bào tử (ngày)
1	<i>A. niger</i>	CNTP 5014	Nga	Xám trắng	3
2	<i>A. sojae</i>	CNTP 5026	Việt Nam	Vàng nâu	2
3	<i>A. sojae</i>	CNTP 5027	Hungari	Xanh đen	1
4	<i>A. oryzae</i>	CNTP 5039	Nga	Xanh rêu đậm	3
5	<i>A. oryzae</i>	CNTP 5042	Việt Nam	Vàng nâu	2
6	<i>A. oryzae</i>	CNTP 5043	Nhật Bản	Xanh rêu	3
7	<i>A. sojae</i> Sakaguchi Yamada	CNTP 5048	Nhật Bản	Vàng nâu	2
8	<i>A. sojae f. sp.</i> <i>Flavoviridis</i> Ohmasa	CNTP 5049	Việt Nam	Xanh đen	1
9	<i>A. oryzae</i>	CNTP 5081	Nhật Bản	Xanh rêu	2
10	<i>A. oryzae</i>	CNTP 5082	Trung Quốc	Vàng nâu	2

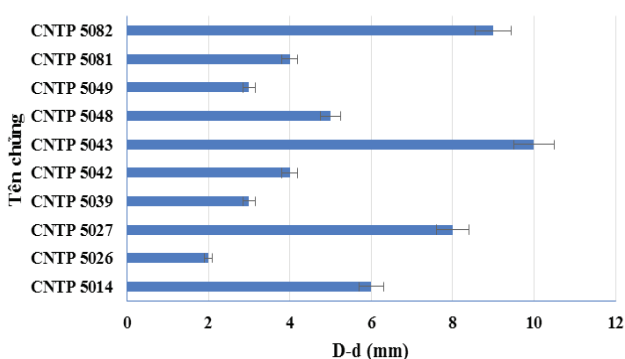
Trong tổng số 10 chủng nấm mốc nghiên cứu đa số các chủng đều có màu sắc khuẩn lạc là vàng nâu hoặc xanh rêu. Đây là những màu sắc đặc trưng cho những khuẩn lạc của các chủng nấm mốc thuộc các loài như *A. oryzae*, loài *A. sojae* và *A. niger*. Hình ảnh đại diện của một số chủng nấm mốc được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Hình ảnh khuẩn lạc và vi sợi của một số chủng nấm mốc trên môi trường PDA, thời gian 3 ngày.

Tuyển chọn sơ bộ các chủng nấm mốc có khả năng sinh tổng hợp protease cao

Hoạt tính của enzyme protease có thể được đánh giá bằng sự xuất hiện của vòng thủy phân xung quanh vòng phát triển của nấm mốc như trình bày ở phần phương pháp [12]. Kết quả thu được về đường kính thủy phân của 10 chủng nấm mốc trên môi trường bổ sung 1% casein được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Đường kính thủy phân của 10 chủng nấm mốc trên môi trường bổ sung 1% casein.

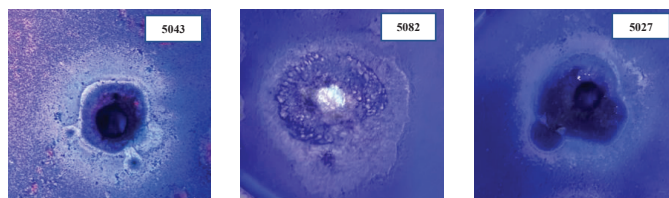
Kết quả ở hình 2 cho thấy, các chủng nấm mốc được phân chia thành các nhóm khác nhau dựa vào hiệu số D-d (D - đường kính vòng phân giải bên ngoài; d - đường kính vòng phát triển của nấm men). D-d: ≤ 5 mm - khả năng phân giải protease yếu; D-d: 5-7 mm - khả năng phân giải protease trung bình; D-d: ≥ 8 mm - khả năng phân giải protease mạnh.

Từ kết quả đánh giá sơ bộ khả năng thủy phân casein của 10 chủng nấm mốc cho thấy, đường kính thủy phân của các chủng biến thiên từ 2 đến 12 cm. Có 5 chủng có khả năng

thủy phân casein thấp là các chủng: CNTP 5081, CNTP 5049, CNTP 5042, CNTP 5039 và CNTP 5026. Có 2 chủng thể hiện khả năng thủy phân casein trung bình là các chủng: CNTP 5048 và CNTP 5014. Có 3 chủng cho khả năng thủy phân casein ở mức cao là các chủng: CNTP 5082, CNTP 5043 và CNTP 5027.

Nghiên cứu khả năng sinh tổng hợp protease của 3 chủng nấm mốc có khả năng sinh enzyme cao ký hiệu là CNTP 5082, CNTP 5043 và CNTP 5027

Phương pháp kiểm tra hoạt tính enzyme protease dựa vào khả năng thủy phân casein và tạo vòng halo quanh khuẩn lạc là phương pháp phổ biến dùng để đánh giá sàng lọc các chủng nấm mốc, vi khuẩn có khả năng sinh tổng hợp protease đã được nhiều tác giả trong nước và nước ngoài sử dụng [6, 7, 12]. Sau khi đánh giá sơ bộ, các chủng nấm mốc đã được phân chia thành các nhóm riêng biệt, chủng nấm mốc trong nhóm cho khả năng thủy phân casein cao sẽ được tiếp tục nghiên cứu đánh giá hoạt tính enzyme protease. Hình ảnh vòng thủy phân casein của các chủng thuộc nhóm có khả năng thủy phân casein cao được thể hiện ở hình 3.

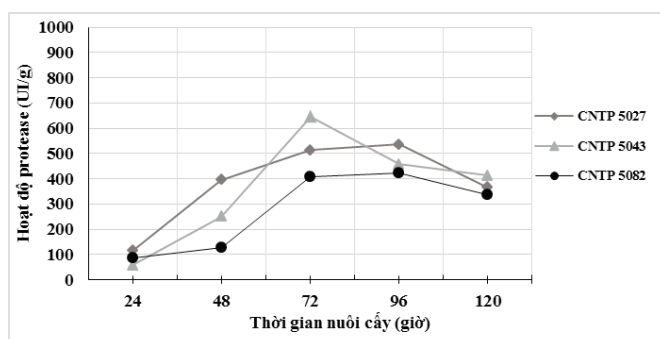


Hình 3. Hình ảnh vòng thủy phân casein của các chủng thuộc nhóm có khả năng thủy phân casein cao.

Đánh giá hoạt tính enzyme của các chủng nấm mốc A. oryzae tuyển chọn được có hoạt tính protease cao nhất ký hiệu CNTP 5027

Từ kết quả đánh giá hoạt tính protease của 3 chủng nấm mốc đã được phân nhóm sơ bộ cho thấy, theo thời gian nuôi cấy hoạt tính protease của các chủng có sự biến đổi rõ rệt. Đối với chủng nấm mốc CNTP 5027 thời gian nuôi cấy cho hoạt lực protease đạt cao nhất (là 535,5 UI/g) ở 96 giờ, hoạt lực protease bắt đầu giảm khi tiếp tục nuôi đến 120 giờ. Đối với 2 chủng còn lại là CNTP 5043 và CNTP 5082, thời gian để hoạt lực protease đạt cao nhất lại là 72 giờ nuôi cấy (lần lượt là 645,6 UI/g và 408 UI/g). Nếu tiếp tục giữ đến 96 giờ sẽ giảm hoạt lực của enzyme protease. Sự sụt giảm hoạt lực protease diễn ra mạnh mẽ ở chủng CNTP 5043. Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của thời gian nuôi cấy đến hoạt độ protease của các chủng nấm mốc cũng đã được nhóm tác giả Dương Thị Hương và Nguyễn Hiền Trang (2018) khảo sát với sự kết hợp của 2 chủng A. oryzae KZ3 và A. awamori

HK1, đã chỉ ra rằng hoạt độ protease đạt cực đại ở thời gian nuôi cấy là 72 giờ [10].



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian nuôi cấy đến hoạt độ protease của các chủng nấm mốc.

Kết quả hình 4 cho thấy, trong 3 chủng có khả năng sinh tổng hợp protease cao thì có chủng *A. oryzae* CNTP 5043 có hoạt lực protease cao nhất (645,6 UI/g), tiếp theo là chủng CNTP 5027 (535,5 UI/g) và chủng cho hoạt lực protease thấp nhất là CNTP 5082. Kết quả này đối chiếu lại với kết quả tuyển chọn sơ bộ ở phần trên là hoàn toàn phù hợp.

Kết luận

Từ 10 chủng nấm mốc được lựa chọn để nghiên cứu, sau quá trình khảo sát sơ bộ khả năng sinh tổng hợp protease đã lựa chọn được ra 3 chủng có khả năng thủy phân protein cao. Ba chủng nấm mốc được đánh giá hoạt độ protease theo thời gian nuôi cấy, kết quả cho thấy hoạt độ protease tăng dần ở thời điểm 48 tới 72 giờ và đạt hoạt độ cao nhất ở 72 giờ. Khi kéo dài thời gian nuôi cấy lên tới 96 giờ, hoạt lực protease giảm xuống. Như vậy, với mục tiêu lựa chọn các chủng nấm mốc cho khả năng sinh tổng hợp protease cao ta có thể lựa chọn 1 trong 3 chủng: *A. oryzae* CNTP 5043, *A. sojae* CNTP 5027 và *A. oryzae* CNTP 5082 (trong đó tốt nhất là chủng *A. oryzae* CNTP 5043, với thời gian nuôi cấy là 72 giờ đạt hoạt lực enzyme protease là 645,6 UI/g).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Nguyễn Thị Thảo và Quyền Đình Thi (2004), “Ảnh hưởng các yếu tố môi trường lên quá trình sinh trưởng và sinh tổng hợp protease của chủng *Serratia* sp. DT3”, *Tạp chí Công nghệ sinh học*, **2**(2), tr.205-226.

[2] Lương Đức Phẩm (2004), *Công nghệ vi sinh vật*, Nhà xuất bản Nông nghiệp.

[3] S.B. Hong, D.H. Kim, R.A. Samson (2015), “*Aspergillus* associated with Meju, a fermented soybean starting material for traditional soy sauce and soybean paste in Korea”, *Journal Microbiology*, **43**(2), pp.218-224.

[4] B. Mousavi, M.T. Hedayati, N. Hedayati, M. Ilkit, S. Syedmousavi (2016), “*Aspergillus* species in indoor environments and their possible occupational and public health hazards”, *Journal Current Medical Mycology*, **2**(1), pp.36-42.

[5] S. Shivakumar (2012), “Production and characterization of an acid protease from a local *Aspergillus* sp. by solid substrate fermentation”, *Archives of Applied Science Research*, **4**, pp.188-199.

[6] Trần Thanh Trúc và Nguyễn Văn Mười (2015), “Tuyển chọn các dòng nấm mốc *Aspergillus niger* sinh tổng hợp protease hoạt tính cao”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **41**, tr.12-20.

[7] Nguyễn Thị Hà và Nguyễn Châu Sang (2014), “Phân lập, tuyển chọn và định danh vi khuẩn sản xuất protease kiềm tính ngoại bào từ đất”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **35**, tr.56-64.

[8] M.L. Anson (1938), “The estimation of pepsin, trypsin, papain and cathepsin with heloglobin”, *Journal of General Physiology*, **22**, pp.79-89.

[9] O. Folin, V. Ciocattau (1929), “On tyrosine and tryptophan determination in protein”, *Journal of Biological Chemistry*, **73**, p.627.

[10] Dương Thị Hương và Nguyễn Hiền Trang (2018), “Sản xuất chế phẩm *Aspergillus oryzae* kết hợp *Aspergillus awamori* HK1 có khả năng sinh protease cao trên môi trường bán rắn (ngô mảnh - bột mỳ)”, *Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Kỹ thuật và Công nghệ*, **2A**(127), tr.55-68.

[11] Nguyễn Thị Ngọc Giang và Nguyễn Minh Thủy (2016), “Ảnh hưởng của điều kiện xử lý đến khả năng sinh enzyme amylase và protease từ *Aspergillus oryzae* trên koji nấm bào ngư (*Pleurotus* spp.)”, *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, **1**, tr.147-155.

[12] M.A.M. Abdalla, A.M. Mohamed, T. Katikya (2018), “Isolation and screening of extracellular protease enzyme from funfal isolates of soil”, *Journal of Pure and Applied Microbiology*, **12**(4), pp.2059-2067.

Nghiên cứu và ứng dụng học máy dự báo hệ số cố kết của đất yếu tại một số khu vực ven biển Bắc Bộ

Nguyễn Đức Mạnh*, Hồ Sỹ An, Phạm Bá Khải,
Nguyễn Đình Trung, Lê Anh Đức

Trường Đại học Giao thông Vận tải

Ngày nhận bài 12/5/2020; ngày chuyển phản biện 15/5/2020; ngày nhận phản biện 22/6/2020; ngày chấp nhận đăng 1/7/2020

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hệ số cố kết (C_v) của đất yếu tại một số khu vực ven biển Quảng Ninh, Hải Phòng và Thái Bình được dự báo bằng phương pháp học máy - kỹ thuật trí tuệ nhân tạo thông qua 3 mô hình học máy: hồi quy véc tơ - Support Vector Regression (SVR); mạng thần kinh nhân tạo đa lớp tri giác - Artificial Neural Network Multilayer Perceptron (ANN MLP); hồi quy sườn bên - Ridge Regression (RR). Các mô hình này được xây dựng trên ngôn ngữ lập trình Python và thư viện hỗ trợ Scikit-learn. Số liệu sử dụng gồm 133 mẫu đất yếu thu thập từ các công trình thực tế, được lấy từ những độ sâu khác nhau (m) và được phân tích trong phòng thí nghiệm nhằm xác định các thông số: hàm lượng sét (%), hàm lượng bụi (%), giới hạn chảy (%), giới hạn dẻo (%), chỉ số dẻo (%), độ sệt, độ ẩm (%), khối lượng thể tích tự nhiên (g/cm^3), khối lượng thể tích khô (g/cm^3), khối lượng riêng (g/cm^3), độ rỗng (%), độ bão hòa (%), hệ số rỗng. Để dự báo C_v , 15 thông số đầu vào được phân tích tương quan. Sau khi loại bỏ các thông số không có quan hệ chặt chẽ với C_v , 6 thông số có quan hệ chặt chẽ được xác định gồm: giới hạn chảy, độ ẩm, khối lượng thể tích tự nhiên, khối lượng thể tích khô, độ rỗng, hệ số rỗng. Để dự báo và cho máy học, tiến hành xây dựng mô hình chung với 70% dữ liệu học và 30% dữ liệu kiểm tra. Hiệu suất của các mô hình được kiểm tra bằng các hệ số: giá trị trung bình của tổng các trị tuyệt đối của sai số - Mean Absolute Error (MAE); độ lệch tiêu chuẩn các sai số - Root Mean Square Error (RMSE); hệ số tương quan R - Correlation coefficient (R); và hệ số xác định - Coefficient of determination (R^2). Kết quả các mô hình nghiên cứu thể hiện hiệu suất của các mô hình học máy khác nhau với R^2 biến thiên từ 0,7899 đến 0,8737, đảm bảo quan hệ chặt. Nghiên cứu đã chỉ ra hiệu suất của mô hình ANN MLP là tốt nhất với kết quả các hệ số: $R^2=0,8737$, $MAE=0,2196$, $RMSE=0,2678$ và $R=0,9367$ tốt nhất trong 3 mô hình sử dụng.

Từ khóa: ANN MLP, đất yếu, hệ số cố kết, học máy, RR, SVR.

Chỉ số phân loại: 2.1

Đặt vấn đề

Hệ số cố kết (C_v) là một trong những thông số đất nền quan trọng dùng để dự báo lún cố kết nền đất yếu dưới tác dụng của tải trọng, đặc biệt cần thiết khi tính toán thiết kế xử lý nền đất yếu trong xây dựng giao thông [1, 2]. Nó tỷ lệ với tốc độ giảm của áp lực nước lỗ rỗng và phản ánh tốc độ lún cố kết của đất yếu [1, 2]. Thông thường, C_v được xác định trực tiếp bằng các thí nghiệm địa kỹ thuật trong phòng trên các mẫu đất được lấy từ các lỗ khoan thăm dò [3, 4]. Việc lấy và bảo quản mẫu đất trước khi thí nghiệm thường có nhiều khó khăn, dễ mất tính nguyên trạng, đặc biệt với các mẫu đất yếu khi lấy từ độ sâu lớn [5, 6]. Ảnh hưởng của các lớp cát hay cát pha mỏng nằm xen kẽ ở đất yếu càng làm cho việc xác định chính xác C_v trong phòng thí nghiệm thêm khó khăn và dễ sai số lớn [7]. Để thay thế cho các thí nghiệm trong phòng trên mẫu đất, các thí nghiệm hiện trường xác định thông qua tương quan thực nghiệm hay bán thực nghiệm đã được phát triển để dự đoán C_v [4, 8]. Những tương quan này cơ bản dựa trên

việc cải tiến phân tích hồi quy [9]. Tuy nhiên, phương pháp hồi quy có giới hạn như cấu trúc của mô hình dựa trên một hay một số phương trình tuyến tính hoặc phi tuyến [10, 11].

Trong cuộc cách mạng số ngày nay, học máy (Machine Learning) hay trí tuệ nhân tạo (Artificial Intelligent) đã được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực bao gồm cả địa kỹ thuật, như để dự báo trượt lở đất [12-14], dự đoán lũ lụt [15], dự báo trữ lượng nước ngầm [16, 17] và dự đoán tính chất vật liệu đất [18-24]. Trong nghiên cứu này, thông số được lựa chọn dự đoán là C_v của đất yếu tại một số khu vực ven biển ở Quảng Ninh, Hải Phòng và Thái Bình bằng việc sử dụng ba phương pháp học máy hỗ trợ hồi quy véc tơ - Support Vector Regression (SVR); mạng thần kinh nhân tạo đa lớp tri giác - Artificial Neural Network Multilayer Perceptron (ANN MLP); hồi quy sườn bên - Ridge Regression (RR). Kết quả của các mô hình dự báo được kiểm tra bằng các phương pháp thống kê tiêu chuẩn như: giá trị trung bình của tổng các trị tuyệt đối của sai số - Mean Absolute Error (MAE); độ lệch tiêu

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenducmanh@utc.edu.vn

Prediction of consolidation coefficient of soft soil using machine learning in some areas of North coast Vietnam

Duc Manh Nguyen*, Sy An Ho, Ba Khai Pham,
Dinh Trung Nguyen, Anh Duc Le

University of Transport and Communications

Received 12 May 2020; accepted 1 July 2020

Abstract:

The main object of this study is to accurately predict the consolidation coefficient (C_v) of soft soil in some areas of Quang Ninh, Hai Phong, and Thai Binh provinces using 3 machine learning methods: Support Vector Regression (SVR), Artificial Neural Network Multilayer Perceptron (ANN MLP), and Ridge Regression (RR). These methods are built on the Python programming language and the Scikit-learn library. The data for this study includes 133 soil samples that were collected from the construction site in North coast Vietnam. These samples at various depth (m) were analysed in the laboratory for the determination of clay content (%), silt content (%), liquid limit (%), plastic limit (%), plasticity index (%), liquidity index, moisture content (%), wet density (g/cm^3), dry density (g/cm^3), specific gravity (g/cm^3), porosity (%), degree of saturation (%), and void ratio. In addition, the authors have analysed the correlation of 15 parameters in predicting C_v . After removing parameters which have a weak correlation with C_v , there were 6 parameters that were strongly correlated with C_v including liquid limit, moisture content, wet density, dry density, porosity, and void ratio. For prediction C_v , the authors built a model with 70% of learning data and 30% of test data. The performance of the models was validated using Mean Absolute Error (MAE), Root Mean Square Error (RMSE) Correlation coefficient (R), and Coefficient of determination (R^2). Results of the models' study showed that the performance of the models using different methods is much different where R^2 -value varies from 0.7899 to 0.8737. The present study suggested that the ANN MLP model has the highest predictive capability in 3 models with the corresponding results of the coefficients: $R^2=0.8737$, $\text{MAE}=0.2196$, $\text{RMSE}=0.2678$, and $R=0.9367$.

Keywords: artificial neural network multilayer perceptron (ANN MLP), consolidation coefficient, machine learning, ridge regression (RR), soft soil, support vector regression (SVR).

Classification number: 2.1

chuẩn các sai số - Root Mean Square Error (RMSE); hệ số tương quan R - Correlation coefficient (R); và hệ số xác định - Coefficient of determination (R^2).

Dữ liệu và phương pháp sử dụng dự báo

Dữ liệu sử dụng

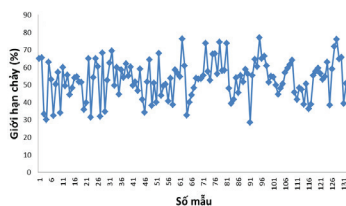
Trong nghiên cứu này, tổng cộng 133 mẫu đất yếu là bùn sét pha được thu thập từ các công trình thực tế tin cậy và một số mẫu thí nghiệm bổ sung kiểm chứng tại một số khu vực ven biển từ Quảng Ninh đến Nam Định, với đầy đủ các chỉ tiêu được xác định trong phòng thí nghiệm sử dụng làm cơ sở dữ liệu xây dựng mô hình dự báo. Các thông số của đất được xem xét sử dụng phân tích trong nghiên cứu này bao gồm: độ sâu lấy mẫu (m), hàm lượng hạt sét (%), hàm lượng hạt bụi (%), giới hạn chảy (%), giới hạn dẻo (%), chỉ số dẻo (%), độ sệt, độ ẩm (%), khối lượng thể tích tự nhiên (g/cm^3), khối lượng thể tích khô (g/cm^3), khối lượng riêng hạt (g/cm^3), độ rỗng (%), độ bão hòa (%), hệ số rỗng. Các thông số này được coi là các biến đầu vào độc lập tương ứng $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{10}, X_{11}, X_{12}, X_{13}, X_{14}, X_{15}$ nhằm xác định biến đầu ra phụ thuộc C_v (Y). Dữ liệu thu thập được chia ngẫu nhiên thành hai phần là tập dữ liệu học (70%), dùng để tập luyện cho máy và tập dữ liệu kiểm tra (30%) nhằm đánh giá hiệu suất mô hình. Các mô hình này được xây dựng trên ngôn ngữ lập trình Python và thư viện hỗ trợ Scikit-learn.

Bảng 1. Dữ liệu đầu vào và đầu ra sử dụng trong nghiên cứu.

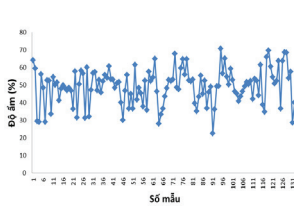
STT	Thông số	Giá trị lớn nhất	Giá trị nhỏ nhất	Trung bình	Độ lệch tiêu chuẩn
1	X1	35,40	1,2	11,04466	6,938565
2	X2	36,00	2	11,62752	6,949414
3	X3	53,00	4,5	27,28947	9,863118
4	X4	76,20	18	52,7218	12,09864
5	X5	77,00	28,57	53,09496	10,83319
6	X6	39,96	15,06	26,95699	4,659818
7	X7	47,15	9,40	26,13797	7,917158
8	X8	1,66	0,35	0,862932	0,200529
9	X9	70,65	22,55	49,19586	10,09728
10	X10	2,02	1,52	1,706767	0,088374
11	X11	1,65	0,91	1,152707	0,141143
12	X12	2,73	2,65	2,694361	0,017596
13	X13	66,30	38,88	57,21278	5,268267
14	X14	99,95	84,11	96,64316	2,856277
15	X15	1,967	0,636	1,370263	0,273962
16	Y	3,37	0,31	1,274286	0,713631

Phân tích phân phối 133 mẫu cho 15 thông số biến đầu vào (X_1 - X_{15}) và biến đầu ra (Y) cho thấy, các thông số biến thiên trong khoảng giá trị rất khác nhau (bảng 1 và hình đại diện 1, 2, 3, 4): độ sâu lấy mẫu trên (X_1) biến thiên từ 1,2 đến 35,4 m; độ sâu lấy mẫu dưới (X_2) biến thiên từ 2 đến 36 m; hàm lượng

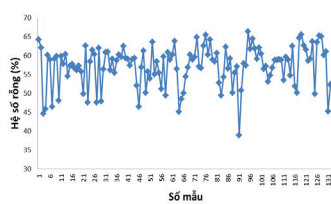
sét (X3) của các mẫu đất thì từ 4,5 đến 53%; hàm lượng bụi của các mẫu đất (X4) từ 18 đến 76,2%; giới hạn chảy (X5) từ 28,57 đến 77%; giới hạn dẻo (X6) từ 15,06 đến 39,96%; chỉ số dẻo (X7) từ 9,4 đến 47,15%; độ sét (X8) từ 0,35 đến 1,66; độ ẩm (X9) từ 22,55 đến 70,65%; khối lượng thể tích tự nhiên (X10) từ 1,52 đến 2,02 g/cm³; khối lượng thể tích khô (X11) từ 0,91 đến 1,65 g/cm³; khối lượng riêng hạt (X12) từ 2,65 đến 2,73 g/cm³; độ rỗng (X13) từ 38,88 đến 66,3%; độ bão hòa (X14) từ 84,11 đến 99,95%; hệ số rỗng (X15) từ 0,636 đến 1,967 và hệ số cố kết C_v (Y) biến thiên 0,31 đến 3,37 [25-30]. Độ lệch tiêu chuẩn lớn nhất thuộc về thông số hàm lượng hạt bụi (X4, độ lệch tiêu chuẩn 12,09864), nhỏ nhất khối lượng riêng hạt đất (X12, 0,017596).



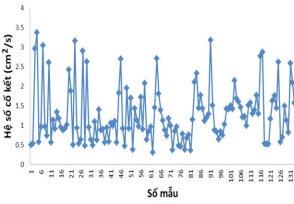
Hình 1. Biến thiên giá trị giới hạn chảy.



Hình 2. Biến thiên giá trị độ ẩm.



Hình 3. Biến thiên giá trị hệ số rỗng.



Hình 4. Biến thiên giá trị C_v từ thí nghiệm.

Công cụ và phương pháp sử dụng

Python là một ngôn ngữ lập trình thông dịch (interpreted), hướng đối tượng (object-oriented), và là một ngôn ngữ bậc cao (high-level) ngữ nghĩa động (dynamic semantics). Python hỗ trợ các module và gói (packages), khuyến khích chương trình module hóa và tái sử dụng mã. Trình thông dịch Python và thư viện chuẩn mở rộng có sẵn dưới dạng mã nguồn hoặc dạng nhị phân miễn phí cho tất cả các nền tảng chính và có thể được phân phối tự do [30]. Cùng với đó, Scikit-learn là một thư viện tài nguyên mở dùng cho học máy, hỗ trợ học máy có giám sát (supervised learning) và học máy không giám sát (unsupervised learning). Nó cũng cung cấp nhiều công cụ dùng cho làm khớp mô hình (model fitting), tiền xử lý dữ liệu (data preprocessing), lựa chọn mô hình và nhiều tiện ích khác [31-33].

Thuật toán Support Vector Regression (SVR)

Support Vector Regression (SVR) là một thuật toán nằm trong bộ thuật toán Support Vector Machine (SVM) dùng để giải quyết các vấn đề hồi quy [34-37]. Thay vì giảm thiểu lỗi trong quá trình huấn luyện, SVR cố gắng giảm thiểu lỗi tổng

quát bị ràng buộc để đạt được hiệu suất tổng thể. Ý tưởng về SVR dựa trên tính toán của hàm hồi quy tuyến tính, trong không gian đặc trưng chiều cao nơi dữ liệu đầu vào bằng hàm phi tuyến (non-linear function). SVR đã được áp dụng trong các lĩnh vực khác nhau như phân tích và dự đoán theo chuỗi thời gian và tài chính (lọc nhiễu và rủi ro), xấp xỉ các phân tích kỹ thuật phức tạp, lập trình và lựa chọn các hàm mất mát... SVR sử dụng các nguyên tắc tương tự cho phân loại (classification) và sử dụng thêm loại mới của hàm mất mát. Với một tập dữ liệu huấn luyện nhất định, được biểu thị trong một không gian vector, trong đó mỗi dữ liệu của mẫu là một điểm. Phương thức này là tốt nhất, tại đó có thể chia các điểm trong không gian thành hai lớp riêng biệt, tương ứng với (lớp) + và (lớp) - (phân loại nhị phân). Đặc trưng của siêu phẳng này được xác định bởi khoảng cách (được gọi là ranh giới) của điểm dữ liệu gần nhất của mỗi lớp với mặt phẳng này. Do đó, ranh giới càng rộng cho thấy mặt phẳng phân chia và phân loại càng chính xác. Mục tiêu của phương pháp SVR là tìm ra khoảng cách ranh giới tối đa. Trong nghiên cứu này, chúng tôi xác định các giá trị cho các tham số SVR thông qua quá trình thử - lỗi.

Ý tưởng cơ bản của SVR là ánh xạ không gian đầu vào sang một không gian đặc trưng nhiều chiều mà ở đó ta có thể áp dụng được hồi quy tuyến tính. Đặc điểm của SVR là cho ta một giải pháp thưa (sparse solution): nghĩa là để xây dựng được hàm hồi quy, ta không cần phải sử dụng hết toàn bộ tất cả các điểm dữ liệu trong bộ huấn luyện. Những điểm ở biên đóng góp vào việc xây dựng hàm hồi quy được gọi là Support Vector. Việc phân lớp cho tập dữ liệu mới sẽ chỉ phụ thuộc vào các Support Vector.

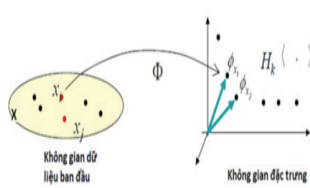
Dữ liệu học được đưa vào dạng $[(x_1, t_1), \dots, (x_n, t_n)] \subset R \times R$, trong đó n biểu thị không gian của các mẫu đầu vào. Dựa vào quan hệ giữa ε - SVR, mục tiêu là tìm được hàm f_x có độ lệch ε với mục tiêu t_j cho tất cả tập dữ liệu huấn luyện và đồng thời càng phẳng càng tốt. Do vậy hàm hồi quy cần có dạng: $y = f_x = w^T \Phi(x) + b$.

Trong đó: $w \in R^m$ là vector trọng số; T là ký hiệu chuyển vị; $b \in R$ là hằng số; $x \in R^n$ là vector đầu vào; $\Phi(x) \in R^m$ là vector đặc trưng; Φ là hàm ánh xạ từ không gian đầu vào sang không gian đặc trưng (hình 5). Như vậy để tìm w và b ta phải tối thiểu hóa hàm lỗi chuẩn hóa: $\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \{y_i - t_i\} + \frac{\lambda}{2} \|w\|^2$ với λ là hằng số chuẩn hóa.

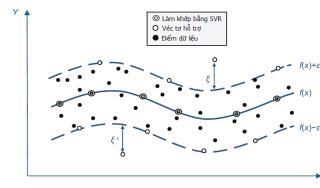
Để có được một giải pháp thưa, ta sẽ thay hàm lỗi trên bằng hàm lỗi ε -insensitive (hình 6).

Đặc điểm của hàm lỗi này là giá trị tuyệt đối của sự sai khác giữa giá trị dự đoán $y(x)$ và giá trị đích nhỏ hơn ε (với $\varepsilon > 0$) thì nó coi như độ lỗi bằng 0. Như vậy bây giờ ta phải tối thiểu hóa hàm lỗi chuẩn hóa sau: $C \sum_{i=1}^n E_\varepsilon(y(x_i) - t_i) + \frac{1}{2} \|w\|^2$.

Với $y_n = w^T \Phi(x_n) + b$, C là hằng số chuẩn hóa giống như λ nhưng được nhân với hàm lỗi thay vì $\|w\|^2$.



Hình 5. Biến đổi không gian dữ liệu sang không gian đặc trưng (thủ thuật Kernel).

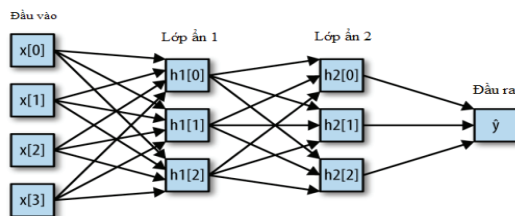


Hình 6. Sơ đồ nguyên lý thuật toán SVR sử dụng hàm lỗi ϵ -insensitive.

Với SVR sử dụng hàm lỗi ϵ -insensitive và hàm nhân Gaussian ta có ba tham số cần tìm: hệ số chuẩn hóa C , tham số γ của hàm nhân Gaussian và độ rộng của ống ϵ . Cả ba tham số này đều ảnh hưởng đến độ chính xác dự đoán của mô hình và cần phải chọn lựa kỹ càng. Nếu C quá lớn thì sẽ ưu tiên vào phần độ lỗi huấn luyện, dẫn đến mô hình phức tạp, dễ bị quá khớp. Còn nếu C quá nhỏ thì lại ưu tiên vào phần độ phức tạp mô hình, dẫn đến mô hình quá đơn giản, giảm độ chính xác dự đoán. Ý nghĩa của ϵ cũng tương tự C . Nếu ϵ quá lớn thì có ít vector hỗ trợ, làm cho mô hình quá đơn giản. Ngược lại, nếu ϵ quá nhỏ thì có nhiều vector hỗ trợ, dẫn đến mô hình phức tạp, dễ bị quá khớp. Tham số phản ánh mối tương quan giữa các vector hỗ trợ nên cũng ảnh hưởng đến độ chính xác dự đoán của mô hình.

Mạng nơ ron nhân tạo (Artificial Neural Network Multilayer Perceptron - ANN MLP)

Mạng nơ ron nhân tạo (ANN) là một tập hợp của các nút được liên kết với nhau nhằm giải thích và giải quyết các vấn đề có mối quan hệ phức tạp giữa các biến độc lập đầu vào và biến phụ thuộc đầu ra [35]. Mạng perceptron đa lớp (MLP) là một trong những mạng nơ ron nhân tạo, hay một trong những kỹ thuật mạng nơ ron nhân tạo hiệu quả nhất trong mô hình và dự đoán. Do đó nó được sử dụng như một mô hình chuẩn của nhiều nhà nghiên cứu [36]. ANN MLP có khả năng mô phỏng các quá trình phi tuyến và phức tạp của thế giới thực. Trong nghiên cứu này, ANN MLP được sử dụng để phân tích và dự đoán hệ số cố kết C_v . Cơ bản, ANN MLP là một mô hình chuyển tiếp bao gồm một lớp đầu vào, một hay nhiều lớp ẩn và một lớp đầu ra như trên hình 7.



Hình 7. Minh họa một ANN MLP với 2 lớp ẩn.

Nói chung, số lượng của các nút đầu vào phụ thuộc vào các thông số được lựa chọn trong nguồn dữ liệu sử dụng, và số lượng nơ ron ẩn được xác định dựa trên tập dữ liệu dùng cho học máy trong từng trường hợp cụ thể. Số lượng lớp ẩn

được sử dụng cho tính toán và lớp đầu ra đại diện cho mục đích của mô hình. Mỗi nút của lớp ẩn phải kết nối với tất cả các nút của lớp đầu vào, và mỗi nút của lớp đầu ra phải được kết nối với toàn bộ nút trong các lớp ẩn. Thông qua các liên kết này, quá trình hoạt động của ANN MLP có thể chia ra hai bước: truyền thẳng và truyền ngược sử dụng thuật toán truyền ngược.

Đối với mục đích mô hình hóa hàm với một biến dự đoán, ANN MLP được sử dụng để tổng quát hóa một hàm phi tuyến $f: X \in R^D \rightarrow Y \in R^1$. Hàm f được thể hiện ngắn gọn thông qua phương trình sau [35]: $f(X) = b_2 + W_2 \times (f_A(b_1 + W_1 \times I))$.

Với $W1$ và $W2$ lần lượt là các ma trận trọng số của lớp ẩn và lớp đầu ra $b_1 = [b_{11}, b_{12}, \dots, b_{1N}]$; biểu thị vec tơ “bias” của lớp ẩn, b_2 là vec tơ “bias” của lớp đầu ra; f_A biểu thị hàm kích hoạt. Một trong những hàm kích hoạt phổ biến được sử dụng hiện nay là Sigmoid, Tanh và Relu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng mạng nơ ron nhân tạo ANN MLP có 3 lớp ẩn với số nút lần lượt trong mỗi lớp ẩn là 16, 10, 14 và sử dụng hàm kích hoạt Sigmoid.

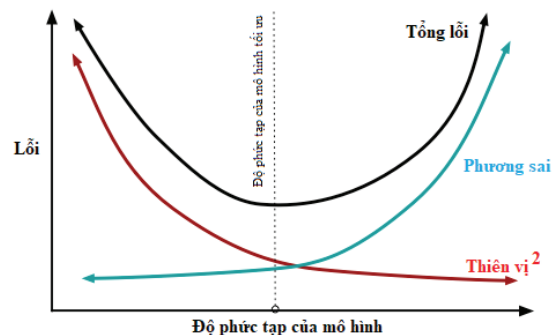
Ridge Regression (RR)

Mô hình Ridge Regression (RR) là phương pháp áp dụng khi bộ dữ liệu gặp vấn đề về đa cộng tuyến các biến độc lập x có mối liên hệ với nhau, và ảnh hưởng lên kết quả dự báo của y , hay giải quyết các vấn đề về Overfitting (mô hình áp dụng tốt cho dữ liệu học (training) nhưng không hoạt động tốt trên dữ liệu kiểm tra (test) mà mô hình hồi quy tuyến tính thông thường gặp phải) [36].

Phương trình tổng quát của linear regression:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \epsilon$$

Ta có thể thấy giá trị ϵ ở cuối phương trình. Đây là sai số của các phương trình hồi quy, là chênh lệch giữa kết quả dự báo và kết quả thực tế. Các sai số được chia thành 2 phần: Biased (thiên lệch), Variance (phương sai). Biased là trường hợp mô hình phân tích không khớp, không đem lại kết quả chính xác trên tập dữ liệu học tập (training). Variance là đối với dữ liệu thử (test). Mối quan hệ đánh đổi giữa Biased và Variance xét trên mức độ phức tạp của mô hình được minh họa ở hình 8.



Hình 8. Mối quan hệ đánh đổi giữa bias và variance.

RR là mô hình hồi quy phân tích mối quan hệ giữa các biến độc lập và biến phụ thuộc sử dụng phương pháp Regularization, điều chỉnh mô hình sao cho giảm thiểu các vấn đề Overfitting, tối ưu hay kiểm soát mức độ phức tạp của mô hình để cân đối giữa Biased và Variance, qua đó giảm sai số của mô hình. Do vậy, sử dụng mô hình hồi quy sườn bên (Ridge Regression) vào việc dự báo hệ số cố kết C_v của đất được xem xét trong nghiên cứu này.

Lựa chọn thông số đầu vào

Tổng cộng 15 thông số đầu vào được lựa chọn bao gồm hầu hết các chỉ tiêu vật lý của các mẫu đất thu được từ thí nghiệm trong phòng (bảng 1). Tuy nhiên chỉ có một số biến đầu vào có mối quan hệ chặt chẽ với kết quả đầu ra cần dự báo C_v . Thông qua quá trình này, cho phép loại bỏ những biến ít hoặc không có quan hệ chặt chẽ với kết quả đầu ra (C_v). Từ đó thời gian xử lý của mô hình sẽ giảm xuống, đồng thời hiệu suất của mô hình cũng sẽ được cải thiện.

Sử dụng công cụ Seaborn của Scikit-learn để lựa chọn các thông số đầu vào:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng công cụ Seaborn của Scikit-learn nhằm tạo ra “Biểu đồ nhiệt” (heat map) thể hiện mối tương quan giữa các biến trong mô hình.

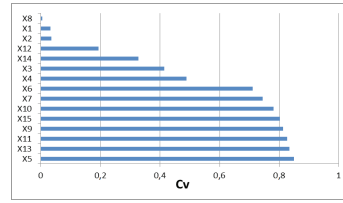
Từ heat map có thể thành lập biểu đồ thể hiện mức độ tương quan của các biến độc lập đối với biến phụ thuộc lấy từ bảng 1 và được thể hiện như hình 9.



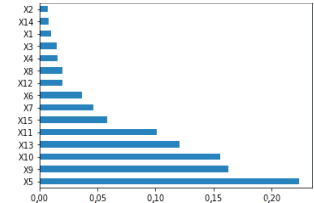
Hình 9. Heat map thể hiện mức độ tương quan giữa các biến nghiên cứu.

Sử dụng công cụ Extra Trees Regressor của Scikit-learn:

Sử dụng công cụ Extra Trees Regressor của Scikit-learn nhằm tạo ra biểu đồ thể hiện mối tương quan giữa các biến trong mô hình và so sánh kết quả với heat map ở trên (hình 10, 11).



Hình 10. Mức độ tương quan của biến độc lập đối với biến phụ thuộc sử dụng công cụ Seaborn.



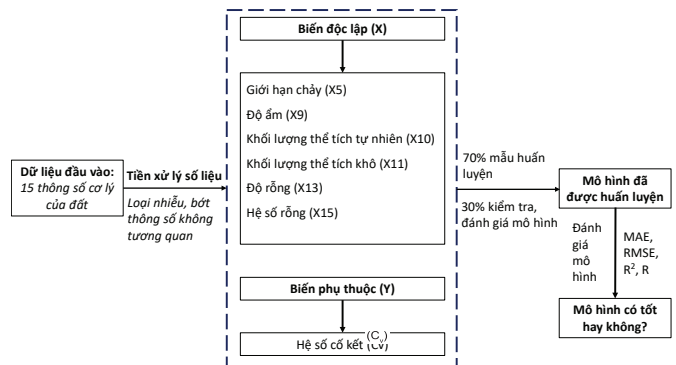
Hình 11. Mức độ tương quan của biến độc lập đối với biến phụ thuộc sử dụng công cụ Extra Trees Regressor.

Các hình 10 và 11 thể hiện kết quả phân tích bằng hai công cụ khác nhau để lựa chọn thông số đầu vào dự báo, đều chỉ ra 6 biến độc lập có mối quan hệ chặt chẽ nhất với C_v (Y) gồm: X5, X9, X10, X13, X11, X15 tương ứng là giới hạn chảy, độ ẩm, khối lượng thể tích tự nhiên, độ rỗng, hệ số rỗng, khối lượng thể tích khô.

Xây dựng và đánh giá hiệu suất mô hình

Xây dựng mô hình

Trong nghiên cứu này, thực hiện 3 bước cho mô hình học máy để dự báo C_v của đất yếu khu vực nghiên cứu (hình 12), gồm: (1) Chuẩn bị và tiền xử lý số liệu, loại bỏ nhiễu (133 mẫu đất có các chỉ tiêu thí nghiệm cho ra 15 thông số đầu vào từ X1 đến X15 là các chỉ tiêu cơ lý của đất) và biến đầu ra phụ thuộc Y (C_v); (2) Loại bỏ các biến độc lập có mối quan hệ không chặt chẽ với biến phụ thuộc Y (từ 15 biến X ban đầu, sau xử lý xuống còn 6 biến X) (hình 10 và 11); (3) Tiến hành học máy và dự đoán C_v , đánh giá hiệu suất các mô hình dựa vào các thông số RMSE, MAE, R và R^2 .



Hình 12. Sơ đồ xây dựng mô hình học máy để dự báo C_v .

Đánh giá hiệu suất mô hình

Một mô hình được đánh giá tốt khi sử dụng các biến đầu vào X_i cho ra các giá trị dự báo Y_{pred} sát với giá trị của Y_{test} thực tế đã xác định. Để đánh giá hiệu suất của các mô hình học máy, ở đây sử dụng các thông số (1) Root Mean Square Error (RMSE), (2) Mean Absolute Error (MAE), (3) Coefficient of Determine (R^2) và (4) Correlation Coefficient (R).

RMSE thể hiện độ lệch tiêu chuẩn các sai số của mô hình

dự đoán. Nó được xác định thông qua công thức:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_{test,i} - y_{pred,i})^2}$$

trong đó m là số lượng mẫu kiểm tra, y_{test} là giá trị đúng đã xác định của y , y_{pred} là giá trị do mô hình dự đoán.

MAE là giá trị trung bình của tổng các trị tuyệt đối của sai số mà mô hình dự đoán. Nó được xác định thông qua công thức:

$$MAE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |y_{test,i} - y_{pred,i}|$$

trong đó, m là số lượng mẫu kiểm tra, y_{test} là giá trị đúng đã xác định của y , y_{pred} là giá trị do mô hình dự đoán.

Hệ số xác định R^2 là một thông số biến đổi từ 0 đến 1 nhằm thể hiện hiệu suất của mô hình dự đoán. Nó có thể được xác định thông qua công thức:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m (y_{test,i} - y_{pred,i})^2}{\sum_{i=1}^m (y_{test,i} - \bar{y}_{test})^2}$$

trong đó m là số lượng mẫu kiểm tra, y_{test} là giá trị đúng đã xác định của y , y_{pred} là giá trị do mô hình dự đoán, $\bar{y}_{test}$ là giá trị trung bình của các mẫu kiểm tra.

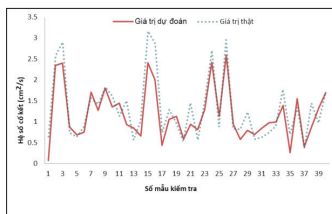
Hệ số tương quan R đánh giá tương quan giữa hai biến số trong quan hệ. Nó được thể hiện thông qua công thức sau:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{pred,i} - \bar{y}_{pred})(y_{test,i} - \bar{y}_{test})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (y_{pred,i} - \bar{y}_{pred})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^m (y_{test,i} - \bar{y}_{test})^2}}$$

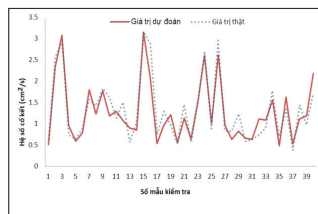
trong đó m là số lượng mẫu kiểm tra, y_{test} là giá trị đúng của y , y_{pred} là giá trị do mô hình dự đoán, $\bar{y}_{test}$ là giá trị trung bình của các mẫu kiểm tra, $\bar{y}_{pred}$ là giá trị trung bình của các mẫu dự đoán.

Kết quả dự báo hệ số cố kết và phân tích

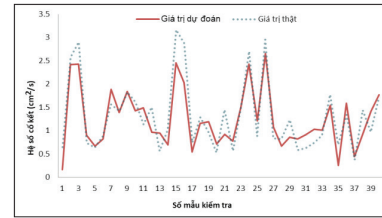
Sử dụng ba mô hình SVR, ANN MLP và RR như đã nêu trên, với bộ số liệu sau chuẩn hóa gồm 6 biến độc lập (X5, X9, X10, X13, X11, X15) có tương quan chặt và tiến hành dự báo theo sơ đồ mô hình học máy đã xây dựng như trình bày trên hình 12, kết quả dự báo hệ số cố kết C_v được so sánh với giá trị thực tế thí nghiệm (hình 13, 14 và 15).



Hình 13. Giá trị C_v dự đoán và giá trị thật khi sử dụng mô hình SVR.



Hình 14. Giá trị C_v dự đoán và giá trị thật sử dụng mô hình ANN MLP.



Hình 15. Giá trị C_v dự đoán và giá trị thật sử dụng mô hình RR.

Kết quả đánh giá hiệu suất các mô hình sử dụng trong nghiên cứu này thu được giá trị tốt với tất cả các mô hình dự báo sử dụng, cụ thể: khi dự báo C_v bằng mô hình SVR thì $RMSE=0,345$, $MAE=0,285$, $R^2=0,7899$, $R=0,9102$; với mô hình ANN MLP thì $RMSE=0,2678$, $MAE=0,2196$, $R^2=0,8737$, $R=0,9367$; còn mô hình RR có $RMSE=0,3359$, $MAE=0,2791$, $R^2=0,8011$, $R=0,9025$ (bảng 2).

Bảng 2. So sánh hiệu suất các mô hình.

STT	Mô hình	RMSE	MAE	R	R^2
1	SVR	0,345	0,285	0,9102	0,7899
2	ANN MLP	0,2678	0,2196	0,9367	0,8737
3	RR	0,3359	0,2791	0,9025	0,8011

Kết quả đánh giá hiệu suất dự báo của các mô hình sử dụng trong nghiên cứu này $RMSE$, MAE , R hay R^2 đều cho kết quả tốt, chứng tỏ độ tin cậy cao khi dự báo C_v thông qua một số chỉ tiêu vật lý dễ xác định khác đã có. Riêng với hệ số xác định R^2 , kết quả thay đổi từ 0,7899 đến 0,8737. Kết quả này cho thấy rằng, độ chính xác của cả 3 mô hình đã sử dụng trong dự đoán C_v của đất yếu khu vực ven biển Bắc Bộ khác nhau không lớn, và mô hình SVR có độ chính xác thấp nhất trong nghiên cứu này ($R^2=0,7899$), trong khi đó mô hình ANN MLP đạt hiệu suất cao nhất trong, dự đoán C_v ($R^2=0,8737$).

Kết luận

Hệ số cố kết (C_v) của đất yếu là thông số đất nền không thể thiếu, sử dụng trong phân tích lún khi đắp nền trên đất yếu. Nó thường được xác định bằng thí nghiệm nén cố kết mẫu đất trong phòng với chi phí khá tốn kém và phức tạp. Ba mô hình SVR, ANN MLP và RR thuộc kỹ thuật học máy hoàn toàn có thể sử dụng để dự báo tốt hệ số cố kết của đất yếu thông qua một số chỉ tiêu vật lý dễ xác định khác.

Mô hình ANN MLP có khả năng dự báo hệ số cố kết của đất yếu khu vực ven biển Quảng Ninh, Hải Phòng, Thái Bình là tốt nhất ($R^2=0,8737$), trong khi các mô hình còn lại cũng thể hiện khả năng dự đoán khá tốt.

Ứng dụng của phương pháp học máy có thể xem như một công cụ thay thế hiệu quả và đầy triển vọng nhằm giảm thời gian, chi phí và sai sót do phải thí nghiệm xác định C_v trên từng mẫu đất. Dựa trên kết quả của nghiên cứu này, có thể đề xuất rằng, cả 3 phương pháp học máy SVR, ANN MLP và RR là công cụ hữu dụng trong dự đoán C_v của đất yếu, tương ứng là 6 thông số vật lý quan trọng để dự đoán

C_v gồm: giới hạn chảy, độ ẩm, khối lượng thể tích tự nhiên, khối lượng thể tích khô, độ rỗng và hệ số rỗng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện với nguồn kinh phí được cấp từ Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài mã số B2020-GHA-03 do Trường Đại học Giao thông Vận tải chủ trì. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của Vụ KHCN&MT (Bộ Giáo dục và Đào tạo), Trường Đại học Giao thông Vận tải và các đơn vị đã hỗ trợ số liệu phục vụ cho nghiên cứu.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] K.H. Andersen, and K. Schjetne (2012), "Database of friction angles of sand and consolidation characteristics of sand, silt, and clay", *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, **139**, pp.1140-1155.
- [2] E. Conte, and A. Troncone (2006), "One-dimensional consolidation under general time-dependent loading", *Can. Geotech. J.*, **43**, pp.1107-1116.
- [3] T. Moriwaki, and K. Umehara (2003), "Method for determining the coefficient of permeability of clays", *Geotech. Test. J.*, **26**, pp.47-56.
- [4] A. Sridharan, and H. Nagaraj (2004), "Coefficient of consolidation and its correlation with index properties of remolded soils", *Geotech. Test. J.*, **27**, pp. 469-474.
- [5] M.S. Al-Zoubi (2008), "Coefficient of consolidation by the slope method", *Geotech. Test. J.*, **31**, pp.526-530.
- [6] A. Muthumani, L. Fay, M. Akin, S. Wang, J. Gong, and X. Shi (2014), "Correlating lab and field tests for evaluation of deicing and anti-icing chemicals: A review of potential approaches", *Cold Reg. Sci. Technol.*, **97**, pp.21-32.
- [7] C-Y. Yune, and C-K. Chung (2005), "Consolidation test at constant rate of strain for radial drainage", *Geotech. Test. J.*, **28**, pp.71-78.
- [8] C. Pistor, M. Yardimci, and S. Güçeri (1999), "On-line consolidation of thermoplastic composites using laser scanning", *Compos., Part A Appl. Sci. Manuf.*, **30**, pp.1149-1157.
- [9] I. Rizzo, G. Vedoya, S. Maurutto, M. Haidukowski, and E. Varsavsky (2004), "Assessment of toxigenic fungi on Argentinean medicinal herbs", *Microbiol. Res.*, **159**(2), pp.113-120.
- [10] M. Kanayama, A. Rohe, and L.A. van Paassen (2014), "Using and improving neural network models for ground settlement prediction", *Geotech. Geol. Eng.*, **32**, pp.687-697.
- [11] P. Psyllaki, K. Stamatou, I. Iliadis, A. Mourlas, P. Asteris, and N. Vaxevanidis (2018), *Surface treatment of tool steels against galling failure*, <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/201818804024>.
- [12] B.T. Pham (2018), "A novel classifier based on composite hyper-cubes on iterated random projections for assessment of landslide susceptibility", *J. Geol. Soc. India*, **91**, pp.355-362.
- [13] Q. He, Z. Xu, S. Li, R. Li, S. Zhang, and N. Wang (2019), "Novel entropy and rotation forest-based credal decision tree classifier for landslide susceptibility modeling", *Entropy (Basel)*, **21**, p.106, <http://dx.doi.org/10.3390/e21020106>.
- [14] J. Dou, A.P. Yunus, Y. Xu, Z. Zhu, C-W. Chen, and M. Sahana (2019), "Torrential rainfall-triggered shallow landslide characteristics and susceptibility assessment using ensemble data-driven models in the Dongjiang Reservoir Watershed, China", *Nat. Hazards*, **3**, pp.1-31, <http://dx.doi.org/10.1007/s11069-019-03659-4>.
- [15] K. Khosravi, B.T. Pham, K. Chapi, A. Shirzadi, H. Shahabi, I. Revhaug, I. Prakash, and D. Tien Bui (2018), "A comparative assessment of decision trees algorithms for flash flood susceptibility modeling at Haraz watershed, northern Iran", *Sci. Total Environ.*, **627**, pp.744-755, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.266> [PMID: 29426199].
- [16] B.T. Pham, A. Jaafari, I. Prakash, S.K. Singh, N.K. Quoc, and D.T. Bui (2019), "Hybrid computational intelligence models for groundwater potential mapping", *Catena*, **182**, p.104101, <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2019.104101>.

- [17] K. Khosravi, M. Sartaj, F.T-C. Tsai, V.P. Singh, N. Kazakis, A.M. Melesse, I. Prakash, D. Tien Bui, and B.T. Pham (2018), "A comparison study of DRASTIC methods with various objective methods for groundwater vulnerability assessment", *Sci. Total Environ.*, **642**, pp.1032-1049, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.130> [PMID: 30045486].
- [18] D.C. Camilo, L. Lombardo, P.M. Mai, J. Dou, and R. Huser (2017), "Handling high predictor dimensionality in slope-unit-based landslide susceptibility models through LASSO-penalized Generalized Linear Model", *Environ. Model. Softw.*, **97**, pp. 145-156, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2017.08.003>.
- [19] B.T. Pham, T-A. Hoang, D-M. Nguyen, and D.T. Bui (2018), "Prediction of shear strength of soft soil using machine learning methods", *Catena*, **166**, pp.181-191, <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2018.04.004>.
- [20] P.G. Asteris, and M. Nikoo (2019), "Artificial bee colony-based neural network for the prediction of the fundamental period of infilled frame structures", *Neural Comput. Appl.*, **3**, pp.1-11, <http://dx.doi.org/10.1007/s00521-018-03965-1>.
- [21] P.G. Asteris, A. Moropoulou, A.D. Skentou, M. Apostolopoulou, A. Mohebkah, and L. Cavaleri (2019), "Stochastic vulnerability assessment of masonry structures: concepts, modeling and restoration aspects", *Appl. Sci. (Basel)*, **9**, p.243, <http://dx.doi.org/10.3390/app9020243>.
- [22] H. Chen, P.G. Asteris, D. Jahed Armaghani, B. Gordan, and B.T. Pham (2019), "Assessing dynamic conditions of the retaining wall: Developing two hybrid intelligent models", *Appl. Sci. (Basel)*, **9**, p.1042, <http://dx.doi.org/10.3390/app9061042>.
- [23] A. Ashrafi, and R.-B. Mohammad (2019), *Prediction of the compressive strength of self-compacting concrete using surrogate models*.
- [24] V. Rodriguez-Galiano, M. Sanchez-Castillo, M. Chica-Olmo, and M. Chica-Rivas (2015), "Machine learning predictive models for mineral prospectivity: An evaluation of neural networks, random forest, regression trees and support vector machines", *Ore Geol. Rev.*, **71**, pp.804-818, <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.01.001>.
- [25] B.M. Das (2007), *Principles of geotechnical engineering*, Thomson.
- [26] B. Sharma, and P.K. Bora (2003), "Plastic limit, liquid limit and undrained shear strength of soil reappraisal", *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, **129**, pp.774-777.
- [27] B.M. Das, and K. Sobhan (2012), *Principles of geotechnical engineering*, Cengage learning.
- [28] Manh Duc Nguyen, Binh Thai Pham, Tran Thi Tuyen, Hoang Phan Hai Yen, Indra Prakash, Thanh Tien Vu, Kamran Chapi, Ataollah Shirzadi, Himan Shahabi, Jie Dou, Nguyen Kim Quoc and Dieu Tien Bui (2019), "Development of an artificial intelligence approach for prediction of consolidation coefficient of soft soil: a sensitivity analysis", *The Open Construction and Building Technology Journal*, **13**, <http://dx.doi.org/10.2174/1874836801913010178>.
- [29] J.A. Knappett and R.F. Craig (2012), *Craig's Soil Mechanics*.
- [30] <https://www.python.org/doc/essays/blurp/>.
- [31] https://scikit-learn.org/stable/getting_started.html.
- [32] Sebastian RaschkaVahid Mirjalili (2017), *Machine learning and deep learning with Python*, Kindle Edition.
- [33] Michael Bowles (2015), *Machine learning in Python*, John Wiley & Sons, Inc.
- [34] Binh Thai Pham, Le Hoang Son, Tuan-Anh Hoang, Duc-Manh Nguyen, Dieu Tien Bui (2018), "Prediction of shear strength of soft soil using machine learning methods", *CATENA*, **166**, pp.181-191, <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.04.004>.
- [35] Binh Thai Pham, Manh Duc Nguyen, Kien-Trinh Thi Bui, Indra Prakashd, Kamran Chapie, Dieu Tien Bui (2019), "A novel artificial intelligence approach based on multi-layer perceptron neural network and biogeography-based optimization for predicting coefficient of consolidation of soil", *CATENA*, **173**, pp.302-311, <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.10.004>.
- [36] <https://bigdatauni.com/vi/tin-tuc/tong-quan-ve-regression-phan-tich-hoi-quy.html>.
- [37] Debasish Basak (2007), *Srimanta Pal and Dipak Chandra Patranabis*, Support vector regression.

Hệ thống tự động giám sát và điều khiển trên nền công nghệ Wifi

Nguyễn Trần Hải Minh, Nguyễn Cao Trí, Phạm Quang Minh, Đỗ Trí Nhựt*

Khoa Kỹ thuật, Trường Đại học Văn Lang

Ngày nhận bài 27/4/2020; ngày chuyển phản biện 29/4/2020; ngày nhận phản biện 27/5/2020; ngày chấp nhận đăng 4/6/2020

Tóm tắt:

Ngày nay, Wifi là nền tảng phổ biến nên việc kết nối để liên lạc, trao đổi thông tin giữa các thiết bị điện tử bằng Wifi cần được xem xét theo hướng ứng dụng. Nghiên cứu này nhằm mục đích phát triển một hệ thống điển hình để giám sát và điều khiển trên nền công nghệ Wifi. Hơn nữa, kết hợp với ứng dụng phần mềm trên điện thoại thông minh giúp người dùng điều khiển được các hoạt động của vật thể di động bao gồm tiến, lùi và chuyển hướng trái - phải. Hệ thống điển hình này sử dụng mô-đun ESP8266, được cung cấp thông tin bằng các cảm biến gắn vào hệ thống. Mô-đun ESP8266 là thiết bị hỗ trợ Wifi, do đó, nó chuyển dữ liệu thu được từ cảm biến sang lưu trữ đám mây một cách dễ dàng. Vì vậy, người dùng hoàn toàn có thể theo dõi thông tin và cảm nhận dữ liệu mà không cần can thiệp thủ công.

Từ khóa: cảm biến, internet vạn vật, kiểm soát từ xa, nhà thông minh.

Chỉ số phân loại: 2.2

Giới thiệu

Ngày nay, với sự phát triển của công nghệ, đặc biệt là công nghệ tự động hóa trong việc giám sát - điều khiển các thiết bị điện tử và kiểm soát việc sử dụng năng lượng điện, cùng với những ứng dụng trên điện thoại thông minh nhằm cải thiện chất lượng cuộc sống đã mang lại nhiều tiện lợi cho người dùng. Khi thiết kế hệ thống tự động hóa gia đình, các vấn đề liên quan thường được xem xét đến bao gồm đo lường để các thiết bị mới có thể dễ dàng tích hợp vào nó, phần mềm có giao diện thân thiện với người dùng để có thể dễ dàng thiết lập, giám sát và kiểm soát thiết bị. Hệ thống tự động này dựa vào thiết bị điện tử gọi là vi điều khiển và các cảm biến.

Với sự ra đời của thiết bị tính toán với tên thường gọi là máy tính vào đầu năm 1940, trải qua nhiều cải tiến thì giá thành của các thiết bị điện tử này đã giảm đi rất nhiều so với trước đây. Điều đó đã dẫn đến sự phổ biến của máy tính, rồi sự ra đời của khái niệm internet vạn vật (Internet of Things - IoT [1]). Hệ thống này không những kết nối tất cả các thiết bị điện tử như điện thoại thông minh, TV internet, cảm biến và thiết bị truyền động lại với nhau mà còn kết nối chúng với người dùng thông qua mạng lưới chia sẻ thông tin toàn cầu. IoT là một tiến bộ công nghệ, trong đó các thiết bị trong nhà, bệnh viện, trường học có địa chỉ theo giao thức Internet (Internet Protocol - IP) và có thể giao tiếp với nhau. Công nghệ IoT có thể được sử dụng để tạo ra các khái niệm mới

và không gian phát triển rộng cho thiết kế nhà thông minh nhằm mang lại sự thông minh, thoải mái và cải thiện chất lượng cuộc sống.

Nhiều hệ thống tự động hóa từ xa sử dụng trong gia đình đã được thực hiện bằng cách sử dụng các công nghệ dựa trên nền tảng web hoặc các công nghệ không dây như radio [2], Bluetooth [3], Global System for Mobile (GSM) [4], Wifi (Wireless Fidelity) [5] và Zigbee [6]. Việc sử dụng các dịch vụ web là phương cách mở nhất và dễ tương tác nhất để cung cấp quyền truy cập dịch vụ từ xa hoặc cho phép các ứng dụng giao tiếp với nhau. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn phát triển một hệ thống điển hình để giám sát - điều khiển và kiểm soát vật thể di động từ xa dựa trên công nghệ không dây Wifi sử dụng mô-đun WiFi ESP8266. Theo đó, các thiết kế hệ thống bao gồm mạch điện tử, giải thuật điều khiển, giải thuật giám sát, phần mềm ứng dụng sẽ được mô tả chi tiết ở phần thiết kế hệ thống. Kết quả thực nghiệm và thảo luận sẽ đánh giá hiệu quả của hệ thống.

Thiết kế hệ thống

Hệ thống tự động hóa trong nghiên cứu được thiết kế nhằm giám sát - điều khiển thiết bị từ xa không dây dựa trên nền tảng công nghệ Wifi. Cấu tạo cơ bản của hệ thống bao gồm 2 phần chính: phần mềm với giao diện người dùng (apps, softs) và phần các thiết bị điện tử có tích hợp hệ thống nhúng.

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

Design of Wifi-based remote monitoring and control system

Tran Hai Minh Nguyen, Cao Tri Nguyen,
Quang Minh Pham, Tri Nhut Do*

Faculty of Engineering, Van Lang University

Received 27 April 2020; accepted 4 June 2020

Abstract:

Wifi is currently a popular platform in Vietnam. Therefore, the connection in order to communicate (sending and receiving information/data) between electronic devices employing Wifi technology should be considered in applications. This project aims to develop a typical system for monitoring and controlling based on Wifi technology. Moreover, combined with the software application on the smartphone helps users control the activities of a mobile object including forward, backward, and left - right movement. This typical system uses ESP8266 module and is provided information by sensors attached to the system. The ESP8266 module is a wifi-enabled device that helps it transfer the data collected from the sensor to the cloud storage easily. Therefore, users can fully monitor information and touch data without manual intervention.

Keywords: internet of things, remote control, sensors, smart home.

Classification number: 2.2

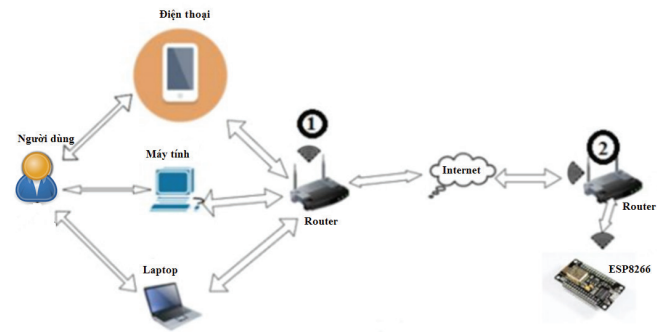
Phần mềm với giao diện người dùng sẽ được thiết kế dựa trên công nghệ lập trình Android cho điện thoại thông minh MIT App Inventor 2 [7] được giới thiệu và giữ bản quyền bởi Học viện Công nghệ Massachusetts (Massachusetts Institute of Technology - MIT), Hoa Kỳ.

Phần các thiết bị điện tử phối hợp được chọn bao gồm board vi điều khiển Arduino ESP8266, cầu H L298N và các loại cảm biến.

Việc giao tiếp, trao đổi thông tin không dây giữa các thiết bị trong hệ thống (hình 1) theo 2 phương cách:

– Trực tiếp: các thiết bị trao đổi thông tin không dây trực tiếp với nhau trong phạm vi gần (<100 m).

– Gián tiếp: các thiết bị trao đổi thông tin không dây với nhau thông qua mạng internet và nền công nghệ Wifi trong phạm vi toàn cầu (không gian giới hạn rất rộng).



(A) Không dây gián tiếp



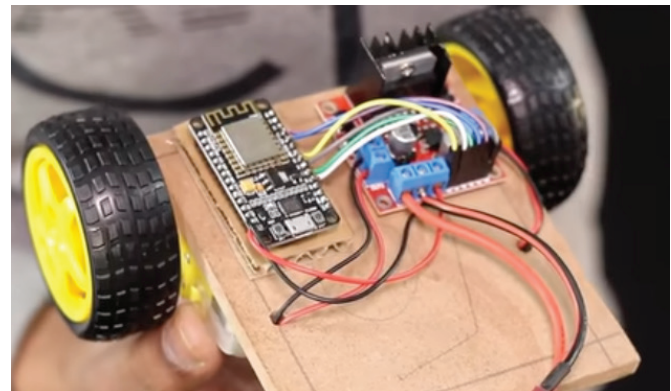
(B) Không dây trực tiếp

Hình 1. Mô hình giao tiếp không dây trên nền công nghệ Wifi.

Thiết kế hệ thống vi điều khiển và cảm biến

Sơ đồ khối

Trong nghiên cứu này, hệ thống tự động hóa được thiết kế đi kèm ứng dụng điều khiển nhằm mục đích tương tác trực tiếp với vật thể di động như hình 2. Bên cạnh các thiết bị điện tử đã đề cập ở phần trên, cấu tạo của vật thể còn bao gồm các động cơ, bánh xe.



Hình 2. Vật thể di động trong nghiên cứu.

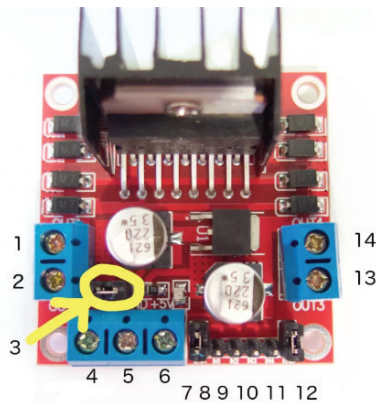
Vật thể này di chuyển được nhờ vào 2 động cơ một chiều có hộp số (DC gearbox motor) với tỷ số truyền 1/48 và 2 bánh xe đặt phía sau vật thể cùng 1 bánh tự do đặt phía trước, giữa vật thể.

Thông số kỹ thuật board hỗ trợ điều khiển động cơ

Việc điều khiển động cơ một chiều bao gồm các thao tác:

- Tắt/mở động cơ.
- Thay đổi chiều quay động cơ giữa thuận chiều kim đồng hồ và nghịch chiều kim đồng hồ.
- Thay đổi tốc độ động cơ.

Tất cả các thao tác trên được thực hiện qua trung gian board cầu H L298N (H-bridge L298N) phổ dụng với toàn bộ tính năng chi tiết được mô tả ở hình 3.

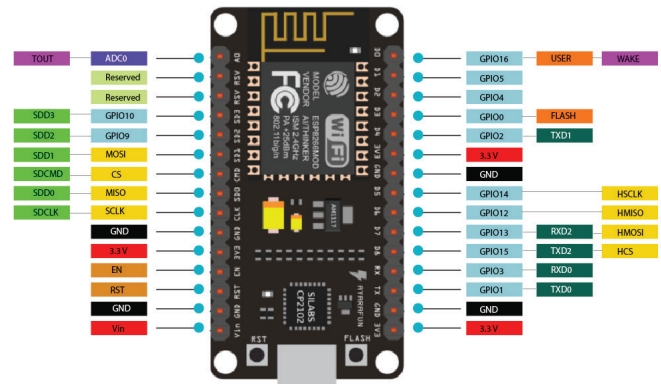


Hình 3. Board cầu H L298N.

Tính năng board cầu H được liệt kê như sau: **1, 2.** Ngõ ra động cơ 1; **3.** 12 V jumper - tháo jumper này nếu sử dụng nguồn trên 12V cấp vào chân 4; **4.** Cấp nguồn làm việc cho các động cơ tại đây từ 6 đến 35 V; **5.** Chân GND của nguồn; **6.** Nguồn ra 5 V; **7.** Chân Enable của động cơ 1 - chân này cũng dùng để cấp xung điều rộng (Pulse Width Modulation - PWM) cho động cơ. Nếu điều khiển tốc độ thì rút jumper ra và cắm chân PWM của vi điều khiển vào đây. Giữ nguyên khi dùng với động cơ bước; **8.** IN 1; **9.** IN 2; **10.** IN 3; **11.** IN 4; **12.** Chân Enable của động cơ 2 - chân này cũng dùng để cấp xung PWM cho động cơ. Nếu điều khiển tốc độ thì rút jumper ra và cắm chân PWM của vi điều khiển vào đây. Giữ nguyên khi dùng với động cơ bước; **13, 14.** Ngõ ra động cơ 2.

Thông số kỹ thuật board vi điều khiển ESP8266

Mô-đun ESP8266 sử dụng một bộ phần mềm và bộ phát triển mã nguồn mở trên nền Arduino IDE đã đóng vai trò quan trọng trong việc thiết kế các sản phẩm ứng dụng công nghệ IoT. Mô-đun ESP8266 có nhiều chân vào/ra đa chức năng (General Purpose Input/Output - GPIO) cho phép kết nối mô-đun với các thiết bị ngoại vi khác với khả năng nhận nhiều nguồn tín hiệu từ cảm biến và khả năng xuất nhiều tín hiệu điều khiển từ mô-đun này. Ngoài ra, mô-đun còn có khả năng tạo ra các tín hiệu điều khiển phổ dụng như điều rộng xung (PWM), các chuẩn giao tiếp I²C, SPI và UART. Sơ đồ chân mô-đun được mô tả ở hình 4.



Hình 4. Sơ đồ chân mô-đun ESP8266.

Kết nối 2 thiết bị điện tử

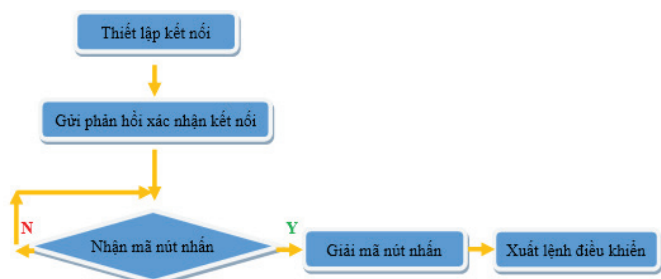
Việc kết nối 2 thiết bị điện tử mô-đun ESP8266 và mạch cầu H L298N được thực hiện như liệt kê ở bảng 1. Thiết lập kết nối này là yếu tố quan trọng, cần thiết và có ảnh hưởng đến việc lập trình mô-đun ESP8266.

Bảng 1. Các kết nối điều khiển.

Mạch cầu H L298N	Wifi mô-đun ESP8266
8 (IN 1)	D8
9 (IN 2)	D7
12 (ENA M2)	D6
7 (ENA M1)	D5
10 (IN 3)	D4
11 (IN 4)	D3
6 (Nguồn ra 5 V)	Vin
5 (GND)	GND

Giải thuật nhận lệnh điều khiển

Hình 5 mô tả lưu đồ giải thuật trong việc nhận lệnh truyền không dây từ apps, giải mã lệnh và xuất tín hiệu điều khiển tương ứng tới vật thể.



Hình 5. Lưu đồ giải thuật nhận lệnh điều khiển.

Thiết kế chương trình giao diện người dùng

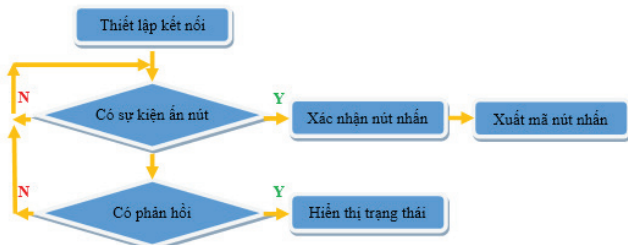
Giải thuật thiết kế

Chương trình giao diện người dùng được thiết kế để đảm bảo thực hiện được các tính năng sau:

- Nhập địa chỉ IP để kết nối.
- Điều khiển: vật thể di chuyển tới - lùi, chuyển hướng

trái - phải.

– Giám sát: hiển thị trạng thái nhận lệnh của mô-đun ESP8266.

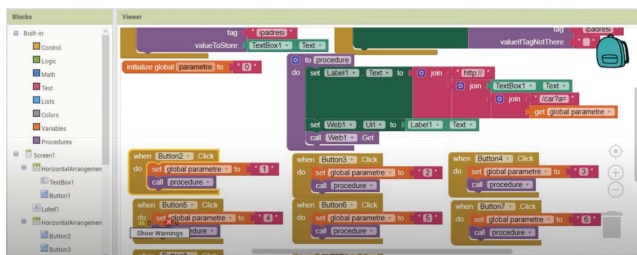


Hình 6. Lưu đồ giải thuật giao diện người dùng.

Hình 6 mô tả lưu đồ giải thuật trong thiết kế giao diện người dùng. Trước tiên, thiết lập kết nối giữa phần mềm (apps) trên điện thoại thông minh và mô-đun ESP8266 được thực hiện. Sự kiện có nút được nhấn hay không luôn được kiểm tra. Khi có nút được nhấn thì xác nhận nút nào được nhấn và gửi mã code của nút được nhấn tới mô-đun ESP8266 và nhận tín hiệu phản hồi trạng thái tiếp code từ mô-đun ESP8266.

Khai thác phần mềm

MIT Inventor 2 được khai thác để tạo ra phần mềm giao diện người dùng đáp ứng chính xác giải thuật được mô tả ở hình 6. Hình 7 mô tả phần code và giao diện người dùng thực tế.



(A) Code giao diện.



(B) Giao diện.

Hình 7. Giao diện người dùng.

Kết quả thực nghiệm và thảo luận

Các phím chức năng trên giao diện người dùng rất dễ hiểu, các ký hiệu trên phím giúp việc điều khiển chuyển động của vật thể thuận tiện và đơn giản. Người dùng có thể điều khiển vật thể di chuyển khắp nơi sử dụng ứng dụng Android của mình. Vật thể di chuyển và phản ứng nhanh, hướng vật thể được điều chỉnh theo ý người dùng.

Sau quá trình thực nghiệm, toàn bộ hệ thống vừa được thiết kế bộc lộ được những ưu điểm như khoảng cách giám sát - điều khiển xa tới 100 m, ít tiêu hao năng lượng. Bên cạnh đó cũng có một số khuyết điểm như tốc độ vừa phải, không chạy được trên địa hình kém, hệ thống bao gồm ứng dụng Android và vật thể chưa được tối ưu về hình thức.

Kết luận

Hệ thống giám sát - điều khiển và kiểm soát điển hình đã được phát triển với nhiều tính năng. Mặc dù có các hạn chế về thời gian và tài chính, chúng tôi đã tạo ra được một hệ thống bao quát với phạm vi như kế hoạch nghiên cứu đã đề ra. Các mô-đun Wifi có giá rẻ (200.000 VND cho mỗi mô-đun) khiến việc triển khai thực hiện hệ thống này và các giải pháp kèm theo rất khả thi để thực hiện trong các phòng thí nghiệm, vườn ươm, thí nghiệm kiểm soát trong các ngành công nghiệp và bệnh viện. Lĩnh vực nghiên cứu tương đối mới này hứa hẹn rất nhiều triển vọng. Bảo mật của hệ thống hiện chỉ phụ thuộc vào bảo mật mạng Wifi thông thường nhưng điều đó không đủ tin cậy nên cần thêm vào các phương cách đăng nhập an toàn để cải thiện độ tin cậy và bảo mật. Ngoài ra, nhiều tính năng giám sát - điều khiển và kiểm soát có thể được thêm vào hệ thống như lập bản đồ di chuyển. Đồng thời, phương thức gửi dữ liệu tới ESP8266 cần được cải thiện thêm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lin, Jie, et al. (2017), "A survey on internet of things: architecture, enabling technologies, security and privacy, and applications", *IEEE Internet of Things Journal*, **4**(5), pp.1125-1142.
- [2] Hossain, Moinul, Jiang Xie (2018), "Off-sensing and route manipulation attack: a cross-layer attack in cognitive radio based wireless mesh networks", *IEEE Conference on Computer Communications*.
- [3] Yunqiang Li, Qingji Xue, Jinzhi He, Tianxiang Zhao (2018), "Design of music toy car based on smart phone via bluetooth remote control", *2nd IEEE Advanced Information Management, Communicates, Electronic and Automation Control Conference (IMCEC)*.
- [4] Patil, Amruta, Pooja Potnis, Karishma Katkar (2017), "SMS based home automation system using arduino ATMEG328 with GSM", *International Journal of Engineering Trends and Technology (IJETT)*, **47**(7), pp.369-374.
- [5] A. ElShafee, K.A. Hamed (2012), "Design and implementation of a wifi based home automation system", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, pp.2177-2180.
- [6] F. Baig, S. Beg, M.F. Khan (2013), "ZigBee based home appliances controlling through spoken commands using handheld devices", *International Journal of Smart Home*, **7**(1), pp.19-26.
- [7] MIT, *MIT App Inventor*, <http://appinventor.mit.edu/>, 3 April 2020.

Nghiên cứu động lực học thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng 6.400 tấn

Phạm Đình Nam^{1*}, Thái Hà Phi², Trần Xuân Bộ³, Nguyễn Ngọc Hải³

¹Viện Khoa học và Công nghệ Giao thông Vận tải

²Trường Đại học Giao thông Vận tải

³Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 15/5/2020; ngày chuyển phản biện 20/5/2020; ngày nhận phản biện 19/6/2020; ngày chấp nhận đăng 24/6/2020

Tóm tắt:

Bài báo này giới thiệu hệ thống thủy lực tạo tải thẳng đứng của thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng 6.400 tấn được thiết kế chế tạo tại Việt Nam. Trên cơ sở lý thuyết xây dựng bài toán động lực học của hệ thống truyền động thủy lực tạo tải thẳng đứng có xét đến các ảnh hưởng của ma sát, nhóm nghiên cứu đã xây dựng thành công mô hình toán mô phỏng quá trình thử nghiệm gối và so sánh kết quả mô phỏng với kết quả thí nghiệm thực tế trên một số gối cầu cụ thể.

Từ khóa: thiết bị 6.400 tấn, thí nghiệm gối cầu.

Chỉ số phân loại: 2.3

A research on the dynamics of laboratory equipment called bridge bearings with a capacity of 6,400 tons

Dinh Nam Pham^{1*}, Ha Phi Thai², Xuan Bo Tran³,
Ngoc Hai Nguyen³

¹Institute of Transport Science and Technology

²University of Transport and Communications

³Ha Noi University of Science and Technology

Received 15 May 2020; accepted 24 June 2020

Abstract:

This article introduces a hydraulic system creating a vertical load of testing equipment for bridge bearings with a capacity of 6,400 tons that was designed and made in Vietnam. Based on the theory of dynamics problems of a hydraulic transmission system creating vertical load with regard to the effect of friction, the authors successfully generated mathematical models that simulated the process of testing bearings and comparing the simulation results with the actual experimental results on certain bridge bearings.

Keywords: bridge bearing experiment, 6,400 ton equipment.

Classification number: 2.3

Đặt vấn đề

Để đảm bảo khả năng làm việc và tuổi thọ của công trình cầu, gối cầu cần phải được kiểm tra chất lượng chặt chẽ trong phòng thí nghiệm hợp chuẩn chuyên ngành, trên các thiết bị kiểm tra chuyên dùng trước khi đưa vào lắp đặt sử dụng.

Ở Việt Nam hiện nay, thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng đến 6.400 tấn là thiết bị thí nghiệm gối lớn nhất và hiện đại nhất được chế tạo trong nước. Đây là thiết bị chuyên dụng để gia lực và duy trì lực trên mẫu thử. Thiết bị thí nghiệm gối cầu được thiết kế để thí nghiệm cho gối chịu có tải trọng thiết kế đến 4.000 tấn (tải trọng thí nghiệm bằng 1,5 lần tải trọng thiết kế gối) [1].

Đối với thiết bị thí nghiệm gối cầu, độ chính xác là yếu tố quan trọng được đặt lên hàng đầu. Theo [1], tổng tải trọng tác dụng lên mẫu thử không được sai khác quá 1% so với yêu cầu. Theo [2], biến dạng đo được sau khi nén thẳng đứng không vượt quá 5% chiều dày gối. Do đó, lực và biến dạng là hai yếu tố cần phải được kiểm soát chặt chẽ trong quá trình thí nghiệm gối.

Việc mô phỏng chính xác hoạt động của hệ thống thủy lực của thiết bị thí nghiệm gối cầu 6.400 tấn giúp chúng ta có thể kiểm soát được các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm, có thể dự đoán được biến dạng của gối cầu khi chịu nén trong thí nghiệm, từ đó nâng cao độ chính xác của thiết bị thí nghiệm.

Nội dung nghiên cứu và thiết bị thí nghiệm

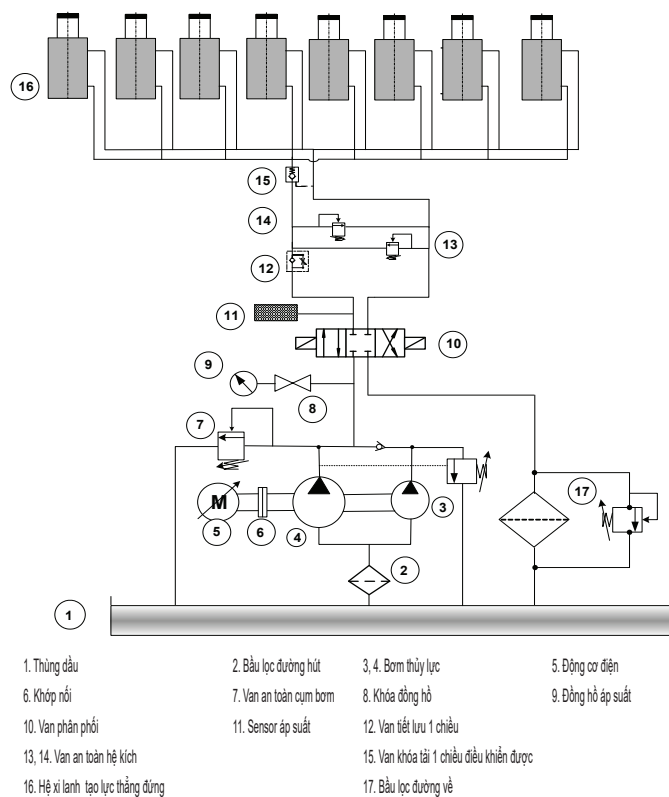
Thiết bị thí nghiệm

Thiết bị thí nghiệm gối cầu tạo ra lực nén rất lớn (lên đến 6.400 tấn) và được duy trì tải trong thời gian tương đối dài. Hiện tại, lực nén mà thiết bị tạo ra đang được đo gián tiếp thông qua cảm biến áp suất lắp trên đường dầu vào của hệ kích thủy lực (hình 1), loại

*Tác giả liên hệ: Email: phamnam711@gmail.com

cảm biến và sơ đồ đo được thể hiện ở hình 2, hình 3. Tuy nhiên, các đặc tính động của hệ thống thủy lực tương đối phức tạp do tính phi tuyến cao. Một trong những phi tuyến của thủy lực là ma sát. Ma sát có thể gây ra lỗi điều khiển, tổn hao lực, giảm hiệu suất của hệ thống. Do đó cần tìm mô hình toán học chính xác của ma sát, từ đó xây dựng mô hình toán mô phỏng quá trình thí nghiệm nén thẳng đứng của gối cầu, xác định mối quan hệ giữa lực nén - biến dạng của gối trong quá trình thí nghiệm.

Nếu chuyển động của hệ thống thủy lực có thể dự đoán chính xác bằng mô phỏng thì chúng ta hoàn toàn có thể dự đoán chính xác được quá trình chuyển động của hệ thống thủy lực, từ đó xây dựng mối quan hệ giữa lực - biến dạng và kiểm soát được các yếu tố ảnh hưởng đến độ chính xác của thí nghiệm.

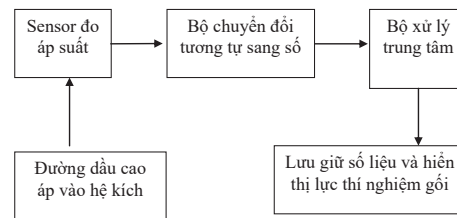


Hình 1. Sơ đồ thủy lực hệ thống thủy lực tạo tải thẳng đứng.

Hình 1 chỉ ra sơ đồ hệ thống thủy lực tạo tải thẳng đứng của thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng 6.400 tấn. Hệ thống bao gồm: động cơ điện (5) sẽ dẫn động cho hệ thống bơm thủy lực (3) và (4) hút dầu từ thùng (1) tạo ra dầu có áp suất cao cung cấp cho hệ xilanh (16). Ở vị trí trung gian của van phân phối điện từ (10), dầu cao áp sẽ được đưa về thùng qua bể lọc dầu (17). Khi thực hiện quá trình tạo tải nén thẳng đứng cho gối cầu thì van phân phối (10) sẽ điều khiển dòng dầu qua cụm van một chiều - tiết lưu (12), van khóa tải (15) tới hệ xilanh (16) đẩy piston đi lên tạo lực nén, dầu từ khoang phía trên piston sẽ qua van phân phối, qua bể lọc và về thùng.

Khi cần giảm tải thì van phân phối sẽ điều khiển dẫn dầu cao

áp vào khoang phía trên piston kích, một phần dầu sẽ trích ra điều khiển mở van khóa tải hệ kích, các piston đi xuống, dầu từ khoang phía dưới piston sẽ qua van tiết lưu, van phân phối, qua bể lọc về thùng dầu. Van khóa tải có tác dụng giữ tải không bị giảm trong suốt thời gian gia tải của từng cấp lực. Cụm một chiều - tiết lưu có tác dụng giảm chấn khi giảm tải. Hệ van an toàn (13) và (14) có tác dụng bảo vệ an toàn cho hệ xilanh trong hành trình nén hoặc hành trình giảm tải; đồng thời có tác dụng khống chế tải trọng nén lớn nhất theo yêu cầu; bảo vệ hệ thống khi có sự cố hoặc quá tải.



Hình 2. Sơ đồ đo lực thí nghiệm của thiết bị thí nghiệm gối cầu.



Hình 3. Sensor áp suất thí nghiệm gối cầu.

Quá trình thí nghiệm

Quá trình thí nghiệm gối cầu có thể chia làm ba giai đoạn:

- Giai đoạn 1: gá lắp gối và tạo lực nén sơ bộ ban đầu. Đây là giai đoạn bơm sẽ cung cấp dầu thủy lực cho xilanh, đẩy piston nâng toàn bộ trọng lượng của gối cầu và các thiết bị phụ trợ (tấm trung gian, tấm đệm, thiết bị đo...) đi lên, ép sát vào mặt trên của khung thử. Để thực hiện được điều đó đòi hỏi bộ nguồn thủy lực phải có lưu lượng lớn nhờ đó làm tăng vận tốc piston, nhằm làm giảm thời gian chờ đợi.

- Giai đoạn 2: thí nghiệm gối và gia tải theo từng cấp lực. Trong giai đoạn này, bơm thủy lực sẽ tiếp tục cung cấp dầu thủy lực cho hệ xilanh tạo lực nén lên gối thí nghiệm. Trong giai đoạn này, áp suất trong hệ thống là rất lớn.

- Giai đoạn 3: quá trình xả tải, thu xilanh về và kết thúc quá trình thí nghiệm.

Mô hình động lực học của hệ thống tạo tải thẳng đứng

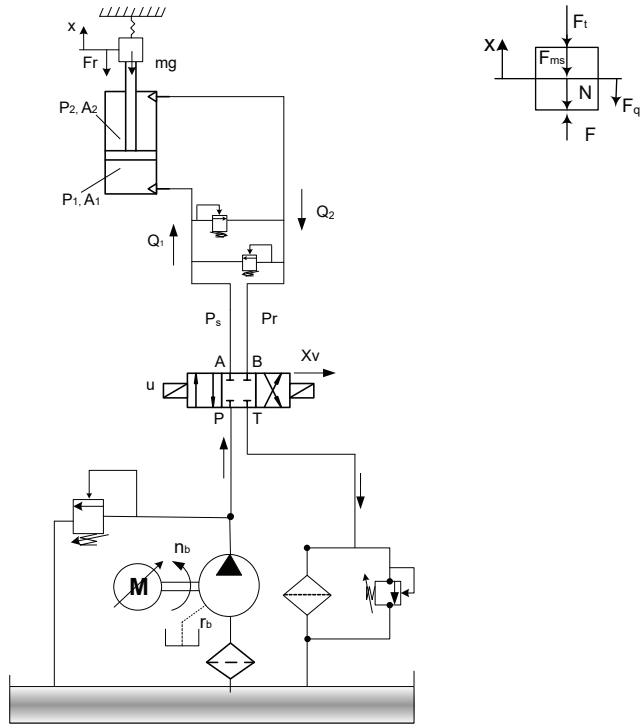
Các giả thiết nghiên cứu

Để xây dựng mô hình toán nghiên cứu động lực học hệ thống truyền động thủy lực, các giả thiết nghiên cứu được đưa ra như sau: không xét quá trình tạo sóng trong ống thủy lực; van an toàn được coi như khâu không tuyến tính và không quán tính; modun dầu đàn hồi các ống dẫn không phụ thuộc vào áp suất trong hệ thống; mất mát năng lượng trong hệ thống được tính như ma sát nhớt, ma sát khô và mất mát thể tích của bơm thủy lực; coi lưu lượng đến 8 xilanh là như nhau; 8 xilanh là hoàn toàn giống nhau về kết cấu. Khối lượng quy dẫn bao gồm khối lượng gối thí nghiệm, các tấm trung gian coi như được chia đều cho các xilanh.

Mô hình nghiên cứu động lực học

Trên cơ sở hệ thống thủy lực tạo tải thẳng đứng của thiết bị thí

nghiệm gổ cầu 6.400 tấn (hình 1), kết hợp với các giả thiết như trên, chúng tôi xây dựng được mô hình động lực học của hệ thống truyền động thủy lực như hình 4.



Hình 4. Mô hình lực tác dụng lên gổ cầu.

Trong đó: F_r là lực phản hồi của gổ cầu; $N=mg$ là trọng lượng bản thân gổ; F_r là lực ma sát trong xilanh thủy lực; F_{qt} là lực quán tính; F là lực nén kích thủy lực.

Mỗi quan hệ giữa độ dịch chuyển của con trượt van phân phối x_v và tín hiệu u của van có thể được xác định bởi phương trình sau:

$$x_v = \frac{k_v \omega_v^2}{s^2 + 2\zeta_v \omega_v s + \omega_v^2} u \quad (1)$$

Ở đây, k_v là hệ số vị trí con trượt van, ω_v là tần số góc tự nhiên của van, ζ_v là hệ số giảm chấn của van, và s là toán tử Laplace. Tín hiệu điện thế u của van phân phối có 3 giá trị như sau: $u=24$ V với van hoạt động ở vị trí bên trái (tương ứng hành trình đi lên của piston), $u=0$ với van ở vị trí cân bằng (piston bị khóa), $u=-24$ V với van hoạt động ở vị trí bên phải (hành trình đi xuống của piston).

Lưu lượng chảy qua van:

Giả sử rằng, van được sử dụng là van có độ chớm âm (chiều dài cửa van lớn hơn chiều dài con trượt).

Lưu lượng Q_1 và Q_2 qua cửa van khi độ dịch chuyển con trượt van $x_v < G$ (G - độ chớm của van) được mô tả như sau:

$$Q_1 = C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G + x_v) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(\frac{P_s}{2} - P_1 \right)}{2}} - C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G - x_v) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(P_1 - \frac{P_s}{2} \right)}{2}} \quad (2)$$

$$Q_2 = C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G + \varepsilon) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(P_2 - \frac{P_s}{2} \right)}{2}} - C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G - x_v) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(\frac{P_s}{2} - P_2 \right)}{2}} \quad (3)$$

Lưu lượng Q_1 và Q_2 qua cửa van khi độ dịch chuyển con trượt van $x_v > G$ được mô tả:

$$Q_1 = C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G + x_v) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(\frac{P_s}{2} - P_1 \right)}{2}} \quad (4)$$

$$Q_2 = C_d \sqrt{\frac{2}{\rho}} w (G + x_v) \sqrt{\frac{P_s + \frac{x_v}{|x_v|} \left(P_2 - \frac{P_s}{2} \right)}{2}} \quad (5)$$

Trong đó, w là chiều rộng khe hở cửa lưu thông của van; C_d là hệ số lưu lượng của van; r là khối lượng riêng của dầu thủy lực; Q_1 và Q_2 tương ứng là lưu lượng được cấp vào hoặc xả ra trong khoang bên dưới và trên của xilanh; P_1 và P_2 tương ứng là áp suất khoang bên dưới và trên của xilanh; P_s là áp suất nguồn dầu.

Phương trình liên tục thể hiện mối quan hệ giữa áp suất và lưu lượng trong hai khoang xilanh:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{\beta_h} \dot{P}_1 &= Q_1 - A_1 \dot{x} \\ \frac{V_2}{\beta_h} \dot{P}_2 &= A_2 \dot{x} - Q_2 \end{aligned} \quad (6)$$

Ở đây, x là vị trí của piston trong xilanh lực; β_h là mô đun đàn hồi của dầu thủy lực; A_1 , A_2 tương ứng là diện tích hữu ích của piston; V_1 , V_2 tương ứng là thể tích chất lỏng trong hai khoang xylanh và được xác định theo công thức:

$$V_1 = V_{10} + A_1 x \quad (7)$$

$$V_2 = V_{20} + A_2 (L - x)$$

Trong đó, L là hành trình của piston; V_{10} , V_{20} tương ứng là thể tích chết của hai khoang xylanh.

Chuyển động của piston cùng với gổ cầu được mô tả bằng phương trình áp dụng Định luật II Newton như sau:

$$M\ddot{x} = F - Mg - F_r \quad (8)$$

Trong đó, M là tổng khối lượng của piston và gổ cầu; F_r là lực phản hồi do gổ cầu bị nén tạo ra.

Lực F trong phương trình (8) là lực tác động do áp suất xilanh tạo ra và được tính theo công thức:

$$F = P_1 A_1 - P_2 A_2 - F_r \quad (9)$$

Ở đây, F_r là lực ma sát trong xilanh thủy lực, được xác định bởi mô hình ma sát theo X.B. Tran, W.H. Khaing, H. Endo, H. Yanada [3]:

$$\frac{dz}{dt} = v - \frac{\sigma_0 z}{g(v, h)} |v| \quad (10)$$

$$g(v, h) = F_c + [(1 - h)F_s - F_c]e^{-(v/v_s)^n} \quad (11)$$

$$F = \sigma_0 + \sigma_1 \frac{dz}{dt} + \sigma_2 \left(v + T \frac{dv}{dt} \right) \quad (12)$$

Ở đây, z là độ dịch chuyển trung bình của sợi đàn hồi liên kết giữa hai bề mặt tiếp xúc, s_0 là độ cứng của sợi đàn hồi, s_1 là hệ số ma sát vi nhớt, s_2 là hệ số ma sát nhớt, $g(v, h)$ là hàm Tribeck, F_s là lực ma sát tĩnh, F_c là lực ma sát Coulomb, v_s là vận tốc Stribeck, n là số mũ ảnh hưởng đến độ dốc của đường cong Tribeck, T là hằng số thời gian đối với động lực học ma sát nhớt, h là độ dày màng bôi trơn và được cho bởi:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\tau_h} (h_{ss} - h) \quad (13)$$

$$\tau_h = \begin{cases} \tau_{hp} & (v \neq 0, h \leq h_{ss}) \\ \tau_{hn} & (v \neq 0, h > h_{ss}) \\ \tau_{h0} & (v = 0) \end{cases} \quad (14)$$

$$h_{ss} = \begin{cases} K_f |v|^{2/3} & (|v| \leq |v_b|) \\ K_f |v_b|^{2/3} & (|v| > |v_b|) \end{cases} \quad (15)$$

$$K_f = (1 - F_c / F_s) |v_b|^{-2/3} \quad (16)$$

Ở đây, h_{ss} là thông số độ dày màng bôi trơn ở trạng thái ổn định; K_f là hằng số tỷ lệ đối với độ dày màng bôi trơn; v_b là vận tốc mà trong đó độ dày màng bôi trơn được thay đổi; t_{hp} , t_{hn} và t_{h0} tương ứng là hằng số thời gian đối với thời kỳ tăng tốc, giảm tốc và thời gian nghỉ.

Kết quả mô phỏng và thảo luận

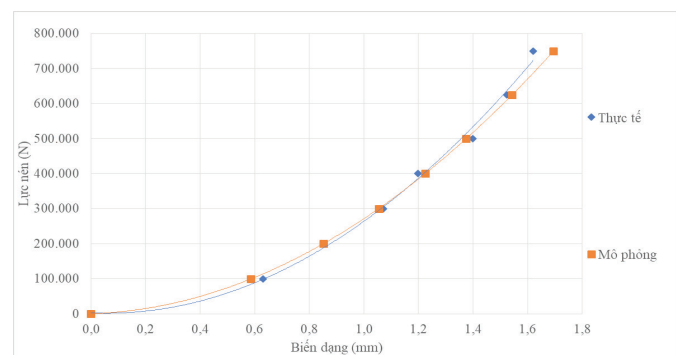
Trên cơ sở các mô hình toán học đã xây dựng ở trên, chúng tôi đã sử dụng phần mềm Matlab/SIMULINK 2016a để giải bài toán. Phương pháp giải số Dormand-Prince được sử dụng trong mô phỏng để giải các phương trình vi phân và tích phân. Với các thông số sử dụng cho mô phỏng được cho như sau: $C_d=0,009$; $W=8.10^{-6}$; $k_v=0,0096$ m/V; $V_{10}=V_{20}=0,008$ m³; $A_1=0,1256$ m³; $A_2=0,045216$ m³; $r=862$ kg/m³; với các thông số ổn định của lực ma sát được cho bởi: $F_s=850$ N; $F_c=180$ N; $v_s=0,0125$ m/s; $n=0,6$; $s_2=320$ Ns/m đối chiều với vận tốc dương và $F_s=435$ N; $F_c=105$ N; $v_s=0,015$ m/s; $n=0,9$; $s_2=350$ Ns/m đối với chiều vận tốc âm, chúng tôi đã tiến hành chạy mô phỏng với ba gối khác nhau (giả thiết khung thử tải là cứng tuyệt đối).

Thí nghiệm loại gối OVM GPZ (2009)4SX-HTB

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm thực tế để xác định biến dạng thực tế của gối và chạy chương trình xác định được biến dạng mô phỏng (bảng 1), tiến hành vẽ đồ thị thể hiện mối tương quan giữa lực - biến dạng ở hai trường hợp mô phỏng và thực tế (hình 5).

Bảng 1. So sánh kết quả thí nghiệm mô phỏng và thực tế.

STT	Lực nén gối (N)	Biến dạng thực tế (mm)	Biến dạng mô phỏng (mm)	Sai số (%)
1	100.000	0,63	0,59	6,3
2	200.000	0,85	0,85	0,0
3	300.000	1,07	1,05	1,9
4	400.000	1,20	1,23	2,5
5	500.000	1,40	1,38	1,4
6	625.000	1,53	1,54	0,7
7	750.000	1,62	1,70	4,9



Hình 5. Kết quả mô phỏng và thực tế.

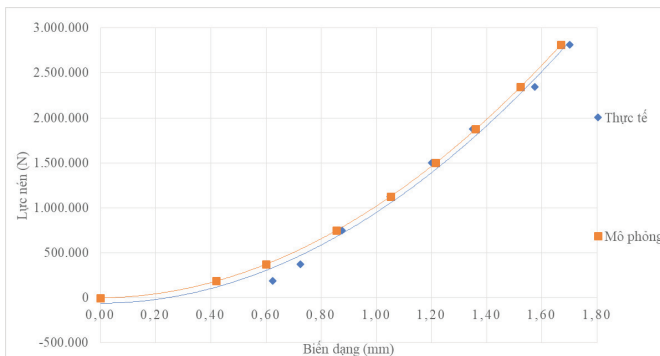
Nhận xét: bảng 1 cho thấy biến dạng mô phỏng và biến dạng gối đo trong thực tế gần như tương đương, với sai số trung bình 2,53%, chỉ ở vị trí 1 và 7 sai số lớn hơn so với các vị trí còn lại. Đồ thị biến dạng của gối cầu trong mô phỏng và ngoài thực tế (hình 5) là tương đối giống nhau. Điều đó cho thấy việc lựa chọn mô hình toán thực hiện mô phỏng là hoàn toàn phù hợp và sát với thực tế.

Thí nghiệm loại gối chịu KAWAKIN

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm thực tế để xác định biến dạng thực tế của gối và chạy chương trình xác định được biến dạng mô phỏng (bảng 2), tiến hành vẽ đồ thị thể hiện mối tương quan giữa lực - biến dạng ở hai trường hợp mô phỏng và thực tế (hình 6).

Bảng 2. So sánh kết quả thí nghiệm mô phỏng và thực tế.

STT	Lực nén gối (N)	Biến dạng thực tế (mm)	Biến dạng mô phỏng (mm)	Sai số (%)
1	187.500	0,53	0,48	9,4
2	375.000	0,65	0,62	4,6
3	750.000	0,88	0,86	2,3
4	1.125.000	1,05	1,05	0,0
5	1.500.000	1,20	1,22	1,7
6	1.875.000	1,35	1,36	0,7
7	2.250.000	1,58	1,55	1,9



Hình 6. Kết quả mô phỏng và thực tế.

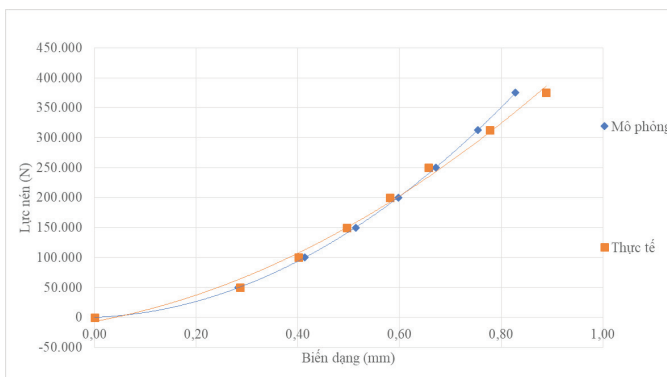
Nhận xét: bảng 2 cho thấy biến dạng mô phỏng và biến dạng gối đỡ trong thực tế gần như tương đương, với sai số trung bình 2,94%, chỉ ở vị trí 1 và 2 sai số lớn hơn so với các vị trí còn lại. Đồ thị biến dạng của gối cầu trong mô phỏng và ngoài thực tế (hình 6) là tương đối giống nhau. Điều đó cho thấy việc lựa chọn mô hình toán thực hiện mô phỏng là hoàn toàn phù hợp và sát với thực tế.

Thí nghiệm loại gối OVM GPZ(2009)2SX-PBD

Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thí nghiệm để xác định biến dạng thực tế của gối và chạy chương trình xác định được biến dạng mô phỏng (bảng 3), tiến hành vẽ đồ thị thể hiện mối tương quan giữa lực - biến dạng ở hai trường hợp mô phỏng và thực tế (hình 7).

Bảng 3. So sánh kết quả thí nghiệm mô phỏng và thực tế.

STT	Lực nén gối (N)	Biến dạng thực tế (mm)	Biến dạng mô phỏng (mm)	Sai số (%)
1	50.000	0,29	0,28	3,4
2	100.000	0,40	0,41	2,5
3	150.000	0,50	0,51	2,0
4	200.000	0,58	0,60	3,4
5	250.000	0,66	0,67	1,5
6	312.500	0,78	0,75	3,8
7	375.000	0,89	0,83	6,7



Hình 7. Kết quả mô phỏng và thực tế.

Nhận xét: bảng 3 cho thấy biến dạng mô phỏng và biến dạng gối đỡ trong thực tế gần như tương đương, với sai số trung bình 3,33%, chỉ ở vị trí 7 sai số lớn hơn so với các vị trí còn lại. Đồ thị biến dạng của gối cầu trong mô phỏng và ngoài thực tế (hình 7) là tương đối giống nhau. Điều đó cho thấy việc lựa chọn mô hình toán thực hiện mô phỏng là hoàn toàn phù hợp và sát với thực tế.

Qua việc mô phỏng quá trình nén của ba gối cầu ở trên, có thể rút ra nhận xét chung như sau: việc mô phỏng chính xác hoạt động của hệ thống thủy lực của thiết bị thí nghiệm gối cầu 6.400 tấn giúp chúng ta có thể kiểm soát được các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm, có thể dự đoán được biến dạng của gối cầu khi chịu nén trong thí nghiệm. Từ đó nâng cao độ chính xác của thiết bị thí nghiệm. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chưa đánh giá ảnh hưởng của các thông số khai thác, chính điều đó có thể gây ra sai số ở một vài điểm đo giữa mô phỏng và thực tế. Điều này sẽ được nhóm tác giả làm rõ trong nghiên cứu thực nghiệm tới đây.

Kết luận

Bài báo đã đưa ra mô hình toán để mô phỏng hoạt động hệ thống truyền động thủy lực tạo tải thẳng đứng của thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng 6.400 tấn có xét đến ảnh hưởng của ma sát. Kết quả mô phỏng và thực nghiệm là tương đối phù hợp với sai số trung bình lớn nhất 3,33%, chứng tỏ mô hình toán và mô hình ma sát đưa ra là hợp lý.

Nghiên cứu đã cho thấy, mối quan hệ giữa phản lực của gối cầu trong quá trình nén là hàm bậc hai phụ thuộc vào độ cứng kháng nén của gối cầu và biến dạng gối cầu trong quá trình nén thẳng đứng. Điều đó giúp chúng ta xây dựng được đồ thị thể hiện mối quan hệ lực - biến dạng, có thể dự đoán chính xác biến dạng thực tế của gối cầu và kiểm soát, loại bỏ được các giá trị sai khác trong quá trình thí nghiệm nhằm tăng độ chính xác của kết quả.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Khoa học và Công nghệ (2014), *TCVN 10269:2014 - Gối cầu kiểu chậu - Phương pháp thử*.
- [2] Bộ Khoa học và Công nghệ (2014), *TCVN 10268:2014 - Gối cầu kiểu chậu - Yêu cầu kỹ thuật*.
- [3] X.B. Tran, W.H. Khaing, H. Endo, H. Yanada (2014), "Effect of friction model on simulation of hydraulic actuator, Proc IMechE Part I", *J. Systems and Control Engineering*, **228**, pp.1-9.

Đo lường kiểm tra biên dạng chi tiết phay CNC bằng ánh sáng cấu trúc

Ngô Anh Vũ*, Bùi Vũ Hùng

Trường Đại học Giao thông Vận tải

Ngày nhận bài 12/6/2020; ngày chuyển phản biện 16/6/2020; ngày nhận phản biện 14/7/2020; ngày chấp nhận đăng 20/7/2020

Tóm tắt:

Với sự phát triển của khoa học và công nghệ, đo lường quang học đang được quan tâm và ứng dụng rộng rãi nhằm đáp ứng yêu cầu đo nhanh và giảm thiểu các sai số trong quá trình đo kiểm. Bài báo đưa ra kết quả so sánh giữa hai phương pháp đo (bằng ánh sáng cấu trúc và bằng thiết bị CMM) cho các chi tiết phay CNC. Kết quả thu được cho thấy, có thể ứng dụng phương pháp đo bằng ánh sáng cấu trúc đối với các chi tiết phay CNC có hình dạng phức tạp và giảm thiểu được thời gian đo kiểm tra trong quá trình gia công.

Từ khóa: ánh sáng cấu trúc, đo lường 3D, mã hóa Gray.

Chỉ số phân loại: 2.3

Using structured light to measure and supervise the profile of part milled by CNC machine

Anh Vu Ngo*, Vu Hung Bui

University of Transport and Communications

Received 12 June 2020; accepted 20 July 2020

Abstract:

With the development of science and technology, the optical measurement technique is being interested and widely applied to guarantee measuring speed and minimise errors during the performance. The paper presents a comparison between two methods: structured light scanning and coordinate measuring machine (CMM) for CNC milled parts. The result has shown that the structured light scanning technique could be a good application for checking the complex shape parts with high measuring speed on the machining process.

Keywords: gray code patterns, structured light, 3D scanning.

Classification number: 2.3

Đặt vấn đề

Cùng với sự phát triển của các ngành khoa học kỹ thuật, công nghệ gia công cũng phát triển mạnh mẽ, kéo theo đó là các phần mềm được ứng dụng vào quá trình tự động hóa sản xuất và lắp ráp. Việc ứng dụng các máy điều khiển số CNC (Computer Numerical Control) và các phần mềm vào sản xuất cho phép nâng cao độ chính xác gia công, tăng hiệu quả kinh tế và năng suất lao động, đồng thời rút ngắn được chu kỳ sản xuất. Vì vậy, hiện nay rất nhiều nước trên thế giới đã và đang ứng dụng rộng rãi các máy công cụ CNC vào sản xuất cơ khí.

Theo phương pháp truyền thống, để đo biên dạng và kiểm tra hình dáng hình học của các chi tiết phay thường sử dụng thước cặp, panme, dưỡng đo... Phương pháp này chỉ đo được các chi tiết có hình dạng đơn giản, năng suất đo và hiệu quả công việc thấp, độ chính xác không quá cao. Khi cần đo những chi tiết có hình dạng phức tạp, yêu cầu kết quả đo có độ chính xác cao thì phương pháp đo truyền thống không hợp lý do quá trình thao tác khó khăn, cần tạo nhiều đồ gá và dưỡng đo khác nhau trên mỗi một bề mặt của sản phẩm, dẫn đến giá thành đo cao, không hiệu quả về năng suất và không đáp ứng được tốc độ sản xuất của dây chuyền công nghiệp CNC. Vì vậy, cần phải hướng đến các phương pháp kiểm tra với tốc độ đo nhanh hơn, đo được cả trong quá trình đang gia công mà không cần tháo chi tiết ra khỏi máy.

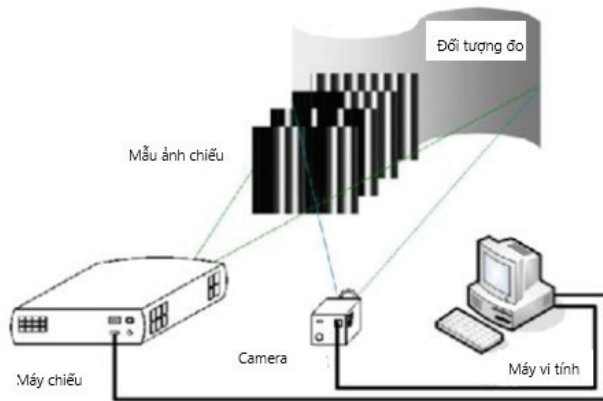
Với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, việc ứng dụng máy tính để xử lý các số liệu đo sẽ đơn giản, nhanh và hiệu quả hơn. Thiết bị đo biên dạng chi tiết bằng ánh sáng cấu trúc đã phần nào đáp ứng được một số yêu cầu như: kết quả đo thu được không chỉ có độ chính xác cao mà còn có thể tiến hành đối với những phép đo mà dùng phương pháp truyền thống không thể thực hiện được, như đo diện tích bề mặt chia cắt từng phần hoặc thể tích; có thể kiểm tra ngay trong quy trình đối với những sản phẩm đang được

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

chế tạo, sản xuất hay lắp ráp; có khả năng thu được số lượng không giới hạn các số đo tuyến tính và phi tuyến của các chi tiết cơ khí; dữ liệu đo nhận được có thể được sử dụng nhiều lần, lưu trữ lâu dài, có thể sửa đổi bất cứ lúc nào và chủ động kiểm soát quá trình đo và thông số đo; cho phép thu được một định dạng số có thể tích hợp vào các hệ thống khác nhau một cách nhanh chóng.

Công nghệ đo biên dạng bằng ánh sáng cấu trúc

Phương pháp đo biên dạng 3D sử dụng ánh sáng cấu trúc dựa trên nguyên lý tam giác lượng trong quang học. Trong quá trình đo các đối tượng sử dụng ánh sáng cấu trúc hình ảnh thu được chứa thông tin chiều cao thông qua sự biến thiên về pha so với vân chiếu mẫu, do đó quá trình xử lý cần tính toán các pha điều biến bằng phân tích ảnh với kỹ thuật phân tích vân chiếu như: biến đổi Fourier, phương pháp dịch pha, phương pháp xác định không gian pha... Nguyên lý thiết bị đo biên dạng 3D sử dụng ánh sáng cấu trúc được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý thiết bị đo biên dạng 3D bằng ánh sáng cấu trúc.

Để xác định chính xác tọa độ thực của đối tượng đo, các thiết bị đo cần hiệu chuẩn gỡ bỏ phân bố pha nhằm đưa ra tọa độ 3D thực của đối tượng đo, được xác định thông qua 4 bước theo sơ đồ 1.



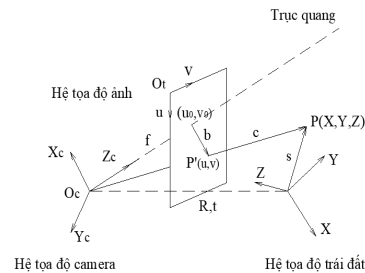
Sơ đồ 1. Sơ đồ khối kỹ thuật đo biên dạng 3D bằng phương pháp chiếu mẫu vân.

Hiệu chuẩn

Quá trình hiệu chuẩn là bước bắt buộc với tất cả các thiết bị đo, việc hiệu chuẩn nhằm xác định được các thông số của hệ thống để xây dựng đám mây điểm đo. Ngoài ra, phương pháp hiệu chuẩn còn cung cấp độ chính xác của thiết bị đo và các yếu tố cần điều chỉnh để tăng độ chính xác khi đo và phù hợp với đối tượng đo. Phương pháp đo biên dạng 3D sử dụng ánh sáng cấu trúc dựa trên nguyên lý tam giác lượng trong quang học. Việc xác định các điểm đo phụ thuộc vào vị trí điểm mã hóa trên ảnh chiếu và điểm ảnh thu được trên cảm biến của camera. Để xác định chính xác tọa độ

điểm ảnh sử dụng mô hình toán học cho camera và máy chiếu sử dụng mô hình camera lỗ nhỏ có tính đến quang sai của hệ thống ống kính quang học.

Quy ước hệ tọa độ ở hình 2: $O^{(C)} X^{(C)} Z^{(C)}$ là hệ tọa độ camera, O_{1uv} là hệ tọa độ cảm biến ảnh, $OXYZ$ là hệ tọa độ vật lý có thể quy ước là hệ tọa độ bàn máy khi dựng đám mây điểm để xây dựng mô hình toán học cho camera cũng như máy chiếu. Khi đó $O^{(C)} Z^{(C)}$ vuông góc và đi qua tâm cảm biến trên O_{1uv} .



Hình 2. Quy ước hệ tọa độ camera lỗ nhỏ.

Một điểm $P(x_p, y_p, z_p)$ trong trường camera được tạo ảnh trên cảm biến P' và được xác định như sau:

Chuyển đổi hệ tọa độ ngoài không gian vào hệ tọa độ camera xác định được:

$$\begin{bmatrix} x_p^{(C)} \\ y_p^{(C)} \\ z_p^{(C)} \end{bmatrix} = R \begin{bmatrix} x_p \\ y_p \\ z_p \end{bmatrix} + T \quad (1)$$

Trong đó: R, T là ma trận quay và ma trận chuyển vị.

Ảnh của điểm P trên cảm biến ảnh là $P'(u, v)$ khi đó theo tọa độ camera tọa độ P' được xác định bởi:

$$\begin{bmatrix} u_p \\ v_p \\ -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_p^{(C)} \\ y_p^{(C)} \\ z_p^{(C)} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Như vậy, khi biết được tọa độ điểm ảnh trên cảm biến ảnh và các nội thông số của camera, có thể xác định tọa độ điểm P trên hệ tọa độ camera. Để chuyển đổi tọa độ điểm quy ước trên camera sang hệ tọa độ máy cần xác định ma trận quay R và ma trận tịnh tiến T . Việc xác định các đại lượng của ma trận được thực hiện thông qua các bước hiệu chuẩn [1, 2].

Hầu hết các phương pháp hiệu chuẩn được nghiên cứu nhằm xác định các thông số hệ thống của camera và máy chiếu cũng như vị trí tương quan giữa chúng. Phương pháp hiệu chuẩn có thể hiệu chuẩn riêng lẻ camera, máy chiếu thông qua các phương pháp hiệu chuẩn hoặc có thể xác định đồng thời cả hệ thống.

Chiếu vân và chụp ảnh vân chiếu

Được xác định thông qua cụm cảm biến của thiết bị đo thường là hệ thống chiếu sáng mẫu và camera. Các mẫu chiếu được thiết kế rất đa dạng, phụ thuộc vào sự mã hóa cường độ hoặc phương pháp tạo ảnh chiếu và cách chiếu các ảnh mẫu lên đối tượng đo [3-5].

Ngày nay, hầu hết các hệ thống đo lường 3D tự động sử dụng các thiết bị chiếu có sẵn như thiết bị chiếu vi gương kỹ thuật số (DMD) hoặc công nghệ màn hình tinh thể lỏng (CCD). Do vậy,

việc thiết kế điều khiển các mẫu chiếu sử dụng máy tính cho phép có thể tạo ra các dạng mẫu chiếu rất đa dạng, phương pháp chiếu đơn giản và có hiệu quả cao.

Phân tích vân

Hình ảnh thu được từ camera được lưu trữ vào máy tính để xử lý, thuật toán phân tích vân ảnh hưởng đến tốc độ đo, độ phân giải đo, độ chính xác đo. Phương pháp phân tích vân có thể theo thời gian hoặc không gian, việc áp dụng phương pháp phân tích vân nào phụ thuộc vào đối tượng đo. Một số phương pháp phân tích dùng để đo biên dạng 3D của chi tiết như: biến đổi Wavelet một chiều và hai chiều [6], khóa vòng lặp pha [6], phương pháp biến đổi Fourier [7], các phương pháp dịch pha [5].

Dựng pha tuyệt đối

Trong phương pháp dịch pha, các điểm đo được mã hóa bởi các giá trị pha. Theo lý thuyết thì giá trị pha được xác định và có phân bố liên tục. Tuy nhiên, thực tế ảnh pha bị giới hạn bởi mức độ xám, nhiễu xuất hiện trên ảnh, độ bóng... và các điểm không xác định khi giá trị pha có bước nhảy lớn hơn 2π [8].

Khi sử dụng các phương pháp phân tích vân, giá trị pha xác định được thường bị giới hạn trong khoảng $[-\pi; +\pi]$ do hầu hết các giá trị pha được tính qua hàm arctan. Quá trình gỡ pha để xây dựng ảnh pha tuyệt đối là bước quan trọng, quyết định độ chính xác của phép đo sử dụng phương pháp dịch pha. Có nhiều phương pháp gỡ pha được nghiên cứu dựa theo một số thuật toán tiên tiến đã được phát triển như: giải thuật dựa trên biến đổi Fourier [7], giải thuật gỡ pha thời gian [9], giải thuật phân tích tần số vân [10].

Phương pháp gỡ pha thông thường dựa trên đặc điểm của phương pháp phân tích vân, hầu hết các phương pháp gỡ pha được nghiên cứu phát triển dựa trên hệ thống hoặc đối tượng đo xác định. Với các chi tiết cơ khí thường có hình dạng phức tạp, đa dạng về đặc điểm bề mặt, do đó xuất hiện nhiễu nhiễu trên các ảnh pha, để tăng độ chính xác gỡ pha cần áp dụng các biện pháp gỡ pha kết hợp.

Đặc điểm chi tiết phay CNC

Công nghệ phay chiếm khoảng 75% các phương pháp gia công điều khiển số. Công nghệ phay CNC có khả năng gia công rất đa dạng và có thể phay được nhiều bề mặt có biên dạng phức tạp: gia công mặt phẳng, mặt nghiêng, mặt cầu, bánh răng... Những chi tiết được gia công trên máy CNC đảm bảo được những yêu cầu như độ bóng, độ chính xác về kích thước cũng như biên dạng, đáp ứng được yêu cầu về năng suất và chất lượng sản phẩm. Đo kiểm tra các kích thước, biên dạng phức tạp của các chi tiết được gia công trên máy CNC nếu dùng các dụng cụ truyền thống như thước cặp, panme... thì sẽ không đảm bảo độ chính xác, tốc độ đo chậm hoặc đo những bề mặt có cung lồi, lõm nếu dùng dụng cụ đo là đường, thì phải làm các đường khác nhau với các bề mặt đo khác nhau, dẫn đến giá thành cao, thời gian kiểm tra chất lượng sản phẩm sẽ dài và không đáp ứng được với tốc độ sản xuất của các máy hiện đại được điều khiển theo chương trình số.

Chính vì vậy cần nghiên cứu phương pháp đo biên dạng chi tiết

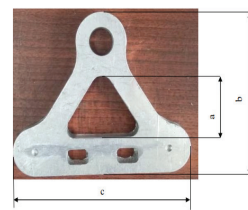
bằng phương pháp ánh sáng cấu trúc nhằm đảm bảo độ chính xác, tốc độ đo nhanh, dễ dàng cho việc tự động hóa sản xuất, tạo điều kiện cho quá trình khai thác và ứng dụng vào quá trình sản xuất.

Kết quả và thảo luận

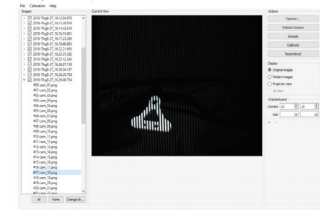
Chúng tôi đã thực hiện phép đo cho các chi tiết mẫu phay CNC bằng 2 phương pháp: đo bằng máy CMM và đo bằng phương pháp ánh sáng cấu trúc với số lần đo được lặp lại trong cùng một điều kiện môi trường nhiệt độ phòng 25°C , ánh sáng môi trường được giảm tối đa để loại trừ các tham số không đảm bảo cho phép đo. Sau đó tiến hành so sánh kết quả đo được giữa hai phương pháp.

Chi tiết phay số 1

Đo chi tiết phay số 1 có các kích thước danh nghĩa a, b, c. Sau quá trình đo, xử lý hình ảnh thông qua phần mềm và dựng lại kích thước được thể hiện như hình 3, 4, 5.



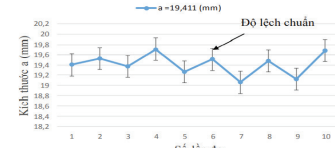
Hình 3. Chi tiết phay số 1.



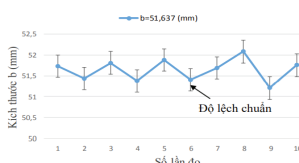
Hình 4. Phần mềm xử lý ảnh mã ánh sáng cấu trúc.



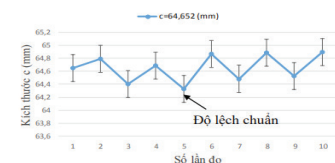
Hình 5. Ảnh đám mây điểm chi tiết phay số 1.



Hình 6. Kết quả đo kích thước a.



Hình 7. Kết quả đo kích thước b.

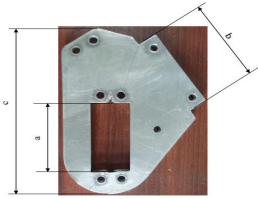


Hình 8. Kết quả đo kích thước c.

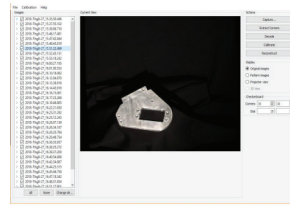
Hình 6, 7, 8 là kết quả đo các kích thước chi tiết bằng phương pháp ánh sáng cấu trúc. Từ bảng số liệu thu được sau quá trình đo cho kết quả đo thực tế của các kích thước a, b, c lần lượt là 19,411; 51,637; 64,652 mm tương ứng với độ phân tán kích thước là 0,215; 0,271; 0,210 mm; sai số tương đối lớn nhất là 1,22%.

Chi tiết phay số 2

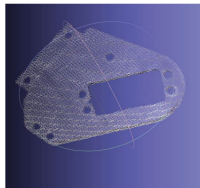
Hình 9, 10, 11 là hình ảnh sau khi đã được đo và xử lý hình ảnh thông qua phần mềm sau khi đo các kích thước a, b, c ở chi tiết phay số 2.



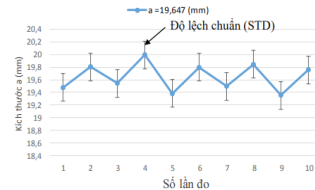
Hình 9. Chi tiết phay số 2.



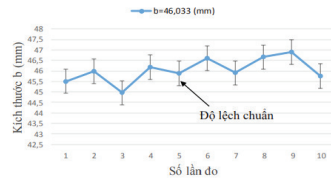
Hình 10. Phần mềm xử lý ảnh mã ánh sáng cấu trúc.



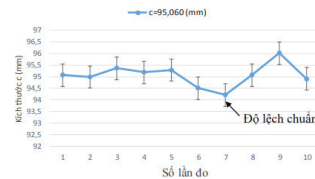
Hình 11. Ảnh đám mây điểm chi tiết phay số 2.



Hình 12. Kết quả đo kích thước a.



Hình 13. Kết quả đo kích thước b.

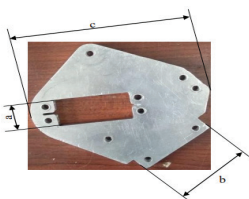


Hình 14. Kết quả đo kích thước c.

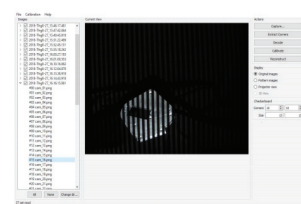
Hình 12, 13, 14 là kết quả đo thu được bằng phương pháp đo ánh sáng cấu trúc. Từ bảng số liệu thu được sau quá trình đo cho kết quả đo thực tế của các kích thước a, b, c lần lượt là 19,647; 46,033; 95,060 mm tương ứng với độ phân tán kích thước là 0,075; 0,334; 0,411 mm; sai số tương đối lớn nhất thu được là 0,73%.

Chi tiết phay số 3

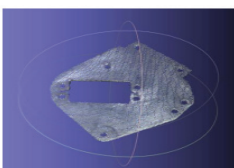
Hình 15, 16, 17 là hình ảnh sau khi đã đo và xử lý hình ảnh thông qua phần mềm đối với chi tiết phay số 3.



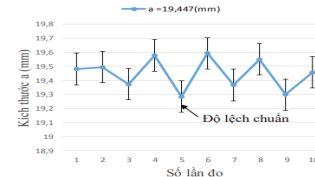
Hình 15. Chi tiết phay số 3.



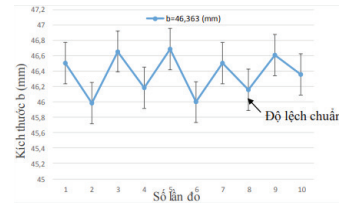
Hình 16. Phần mềm xử lý ảnh mã ánh sáng cấu trúc.



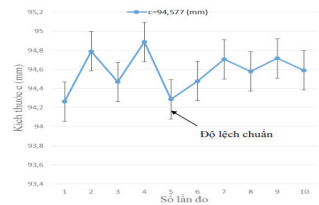
Hình 17. Ảnh đám mây điểm chi tiết phay số 3.



Hình 18. Kết quả đo kích thước a.



Hình 19. Kết quả đo kích thước b.

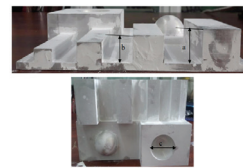


Hình 20. Kết quả đo kích thước c.

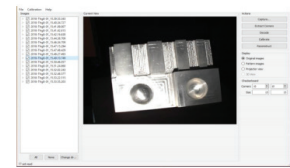
Hình 18, 19, 20 là kết quả thu được bằng phương pháp đo ánh sáng cấu trúc. Từ bảng số liệu kết quả đo thực tế của các kích thước a, b, c lần lượt là 19,447; 46,363; 94,577 mm tương ứng với độ phân tán kích thước là 0,075; 0,175; 0,072 mm; sai số tương đối lớn nhất thu được là 0,386%.

Chi tiết phay số 4

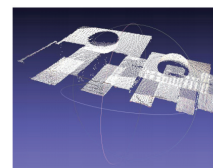
Hình ảnh đo các kích thước a, b, c ở chi tiết phay số 4 sau khi xử lý hình ảnh được thể hiện trên hình 21, 22, 23.



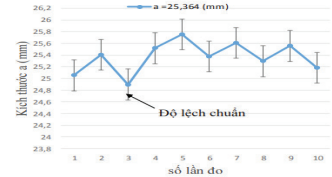
Hình 21. Chi tiết phay số 4.



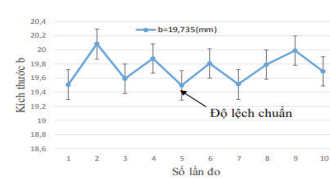
Hình 22. Phần mềm xử lý ảnh mã ánh sáng cấu trúc.



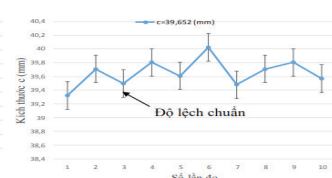
Hình 23. Ảnh đám mây điểm chi tiết phay số 4.



Hình 24. Kết quả đo kích thước a.



Hình 25. Kết quả đo kích thước b.

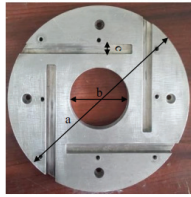


Hình 26. Kết quả đo kích thước c.

Hình 24, 25, 26 cho thấy kết quả thu được bằng phương pháp đo ánh sáng cấu trúc. Từ bảng số liệu kết quả đo thực tế của các kích thước a, b, c lần lượt là 25,364; 19,735; 39,652 mm tương ứng với độ phân tán kích thước là 0,263; 0,209; 0,200 mm; sai số tương đối lớn nhất thu được là 0,629%.

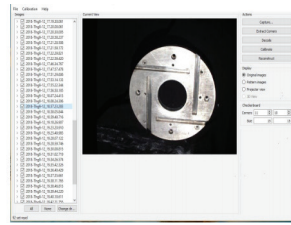
Chi tiết phay số 5

Hình 27, 28, 29 là hình ảnh đo các kích thước a, b, c ở chi tiết phay số 5 sau khi xử lý hình ảnh.

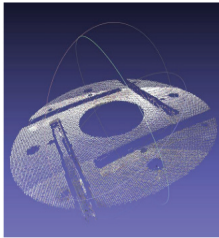


49

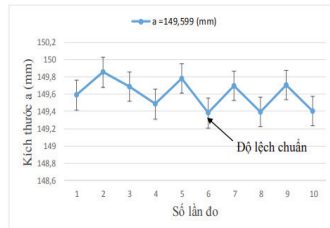
Hình 27. Chi tiết phay số 5.



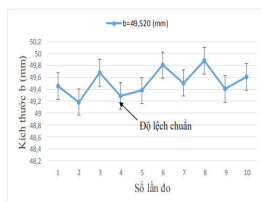
Hình 28. Phần mềm xử lý ảnh mã ảnh sáng cấu trúc.



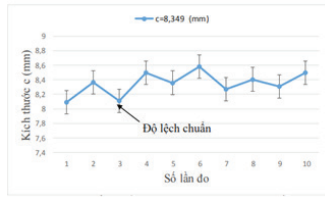
Hình 29. Ảnh đám mây điểm chi tiết phay số 5.



Hình 30. Kết quả đo kích thước a.



Hình 31. Kết quả đo kích thước b.



Hình 32. Kết quả đo kích thước c.

Hình 30, 31, 32 là kết quả thu được bằng phương pháp đo ánh sáng cấu trúc. Từ bảng số liệu kết quả đo thực tế của các kích thước a, b, c lần lượt là 149,599; 49,520; 8,349 mm tương ứng với độ phân tán kích thước là 0,173; 0,223; 0,163 mm; sai số tương đối lớn nhất thu được là 0,297%.

Kết luận

Qua kết quả đo các chi tiết phay CNC bằng ánh sáng cấu trúc cho thấy các số liệu đo biên dạng của chi tiết phay gần đúng với

kết quả đo bằng máy CMM. Thông qua bảng số liệu đo giữa hai phương pháp, kết quả sai số tương đối lớn nhất là 1,22%, như vậy việc đo kích thước chi tiết bằng ánh sáng cấu trúc đảm bảo kết quả đo kích thước là tin cậy. Vì vậy có thể sử dụng phương pháp đo bằng ánh sáng cấu trúc để kiểm tra biên dạng các chi tiết phay CNC ngay trong quá trình gia công nhằm giảm thiểu thời gian gia công và các sai lệch khi tháo lắp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Yu, Q. Peng (2007), "A unified-calibration method in FPT-based 3D data acquisition for reverse engineering", *Opt. Laser Eng.*, **45**(3), pp.396-404.
- [2] D. Feipeng, G. Shaoyan (2008), "Flexible three-dimensional measurement technique based on a digital light processing projector", *Appl. Opt.*, **47**(3), pp.377-385.
- [3] E.B. Li, X. Peng, J. Xi, J.F. Chicharo, J.Q. Yao, D.W. Zhang (2005), "Multifrequency and multiple phase-shift sinusoidal fringe projection for 3D profilometry", *Opt. Express*, **13**(5), pp.1561-1569.
- [4] L. Yuan, J. Yang, C. Guan, Q. Dai, F. Tian (2008), "Three-core fiber-based shapesensing application", *Opt. Lett.*, **33**(6), pp.578-580.
- [5] X.F. Meng, X. Peng, L.Z. Cai, A.M. Li, J.P. Guo, Y.R. Wang (2009), "Wavefront reconstruction and three-dimensional shape measurement by two-step de-term-suppressed phase-shifted intensities", *Opt. Lett.*, **34**(8), pp.1210-1212.
- [6] M.A. Gdeisat, D.R. Burton, M.J. Lalor (2005), "Fringe-pattern demodulation using an iterative linear digital phase locked loop algorithm", *Opt. Laser Eng.*, **43**(7), pp.31-39.
- [7] S. Li, X. Su, W. Chen, L. Xiang (2009), "Eliminating the zero spectrum in Fourier transform profilometry using Empirical mode decomposition", *J. Opt. Soc. Am. A*, **26**(5), pp.1195-1201.
- [8] C. Yu, Q. Peng (2007), "A correlation-based phase unwrapping method for Fourier-transform profilometry", *Opt. Laser Eng.*, **45**(6), pp.730-736.
- [9] H.O. Saldener, J.M. Huntley (1997), "Temporal phase unwrapping: Application to surface profiling of discontinuous objects", *Appl. Opt.*, **36**(13), pp.2770-2775.
- [10] S. Su, X. Lian (2001), "Phase unwrapping algorithm based on fringe frequency analysis in fourier-transform profilometry", *Opt. Eng.*, **40**(4), pp.637-643.

Nghiên cứu điều chế dược chất phóng xạ ^{18}F -Choline tại Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

Vũ Thanh Quang^{1*}, Hà Ngọc Khoán¹, Bùi Thanh Rin¹,
Nguyễn Trung Dũng¹, Phạm Tuấn Linh¹, Đoàn Thị Thu Hiền²

¹Bệnh viện Trung ương Quân đội 108

²Viện Công nghệ Xạ hiếm

Ngày nhận bài 18/5/2020; ngày chuyển phản biện 25/5/2020; ngày nhận phản biện 26/6/2020; ngày chấp nhận đăng 8/7/2020

Tóm tắt:

Dược chất phóng xạ ^{18}F -Choline (^{18}F -FCH) được sử dụng trong chụp xạ hình PET, PET/CT chẩn đoán ung thư tuyến tiền liệt (PC) và ung thư biểu mô tế bào gan (HCC). Hiện tại, dược chất phóng xạ này chưa có mặt tại Việt Nam do thời gian bán rã vật lý của Flo-18 chỉ là 110 phút nên dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH không thể nhập khẩu từ nước ngoài. Lựa chọn duy nhất để có dược chất này phục vụ cho nghiên cứu lâm sàng và chẩn đoán bệnh tại Việt Nam là tự sản xuất trong nước. Mục đích của nghiên cứu là điều chế dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH đạt tiêu chuẩn Dược điển châu Âu 2017 (EuPh2017). Phương pháp điều chế ^{18}F -FCH được thực hiện trên thiết bị tổng hợp điều khiển tự động. Kết quả thực nghiệm đã khẳng định được thời gian tổng hợp 1 mẻ ^{18}F -FCH là 40 ± 2 phút. Hiệu suất tổng hợp trung bình đạt $15 \pm 5\%$. Độ tinh khiết hóa phóng xạ đạt $>99,9\%$, đáp ứng yêu cầu của Dược điển EuPh2017 về thuốc dùng cho ghi hình PET, PET/CT.

Từ khóa: ^{18}F -Choline, ^{18}F -FCH, PET/CT, ung thư biểu mô tế bào gan, ung thư tuyến tiền liệt.

Chỉ số phân loại: 2.6

Đặt vấn đề

Choline là một chất dinh dưỡng quan trọng tương tự như các vitamin B và thường hay được xếp chung vào trong một nhóm với nhau, được coi như là thành viên của phức hợp vitamin B (vitamin B-complex). Choline giúp duy trì chức năng các tế bào của não, đóng vai trò quan trọng đối với sự phát triển toàn diện và hoạt động của não bộ. Nghiên cứu cho thấy, mọi tế bào đều sử dụng choline để tổng hợp phospholipid - thành phần thiết yếu trong tất cả các màng tế bào [1]. Đặc biệt, đối với tế bào khối u có tốc độ phát triển nhanh sẽ hấp thu choline cao để đáp ứng đòi hỏi tăng sinh màng tế bào. Đó là cơ sở khoa học để dò tìm và định hình khối u của dược chất choline gắn hạt nhân phóng xạ. Choline gắn hạt nhân Flo-18 bức xạ positron là 18-Fluoromethylcholine (^{18}F -Choline, ^{18}F -FCH) đã được sử dụng ở châu Âu cho ghi hình bức xạ positron (Positron Emission Tomography/Computed Tomography - PET, PET/CT) chẩn đoán bệnh ung thư tuyến tiền liệt (PC) và ung thư biểu mô tế bào gan (HCC) [2, 3]. Từ năm 2001, dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH được sản xuất bằng các thiết bị thương mại, điều khiển tự động với thời gian tổng hợp 1 mẻ từ 30-50 phút, hiệu suất tổng hợp trong khoảng 5-40%, độ tinh khiết hóa phóng xạ của ^{18}F -FCH đạt $>95\%$ [4-7]. Tuy nhiên, dược chất ^{18}F -FCH chưa có mặt tại Việt Nam do thời gian bán rã của nó chỉ là 110 phút. Sau khoảng thời gian trên, ^{18}F -FCH tự phân rã còn 50% hoạt độ ban đầu nên không thể nhập khẩu. Lựa chọn duy nhất để có dược chất này là tự sản xuất trong nước. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm điều chế dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH trên

thiết bị điều khiển tự động C30ASModule [8]. Việc điều chế thành công ^{18}F -FCH sẽ tạo thêm công cụ tiên tiến, hữu hiệu cho nghiên cứu bệnh, chẩn đoán sớm, theo dõi, đánh giá kết quả điều trị và kiểm soát tái phát các bệnh lý liên quan đến ung thư, đặc biệt là các bệnh PC và HCC tại Việt Nam.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Hóa chất và nguyên vật liệu để tổng hợp tự động ^{18}F -FCH gồm: bộ hóa chất - K623TM (Choline Reagent Kit), bộ nguyên liệu - K628TM (Choline Cassette) và H_2^{18}O hàm lượng $^{18}\text{O} >98\%$ (Hãng ABX). Hóa chất chuẩn để kiểm tra chất lượng ^{18}F -FCH gồm: Dibromomethane (DBM), Dimethylethanolamine (DMEA), Choline Chloride, Acetonitrile, Ethanol, Dimethyl Sulfoxide, Naphthalene-2-sulfonic acid và Phosphoric acid có độ tinh khiết HPLC (Hãng ABX).

Thiết bị dùng cho tổng hợp tự động ^{18}F -FCH gồm: máy gia tốc Cyclotron 30 MeV (Hãng IBA); máy tổng hợp tự động C30ASModule; robot chia liều đơn Theodorico; hệ thống ghi đo, cảnh báo bức xạ ADM (Hãng Canberra) và các Hotcell (Hãng Comerger).

Các máy kiểm tra chất lượng ^{18}F -FCH gồm: sắc ký lỏng cao áp HPLC 1200; sắc ký khí GC6850, Agilent; sắc ký bản mỏng TLC và hệ đo Gabi half life time (Hãng Raytest).

*Tác giả liên hệ: Email: vtquang.vie@gmail.com

A study on preparation of ^{18}F -Choline radiopharmaceutical at 108 Military Central Hospital

Thanh Quang Vu^{1*}, Ngọc Khoan Ha¹, Thanh Rin Bui¹,
Trung Dung Nguyen¹, Tuan Linh Pham¹,
Thi Thu Hien Doan²

¹108 Military Central Hospital

²Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements

Received 18 May 2020; accepted 8 July 2020

Abstract:

^{18}F -Choline (^{18}F -FCH) radiopharmaceutical is used in PET, PET/CT scans to diagnose prostate cancer (PC) and hepatocellular carcinoma (HCC). Currently, this radiopharmaceutical is not available in Vietnam. Because the physical half-life of Flo-18 is only 110 minutes then ^{18}F -FCH radiopharmaceutical cannot be imported from abroad. Therefore, the only option to have this radiopharmaceutical for clinical research and diagnosis is domestically produced. The purpose of the research is to prepare ^{18}F -FCH to meet the 2017 European Pharmacopoeia standards (EuPh2017). The method of preparing ^{18}F -FCH is carried out on an automatically controlled radiochemical synthesis module. The experimental results confirm that the total time of the synthesis of an ^{18}F -FCH batch is 40 ± 2 min. Synthesis yield is $15 \pm 5\%$ after decay correction. Radiochemical purity is more than 99.9% that meets the requirements of EuPh2017 for PET radiopharmaceutical.

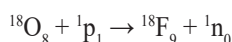
Keywords: ^{18}F -Choline, ^{18}F -FCH, hepatocellular carcinoma, PET/CT, prostate cancer.

Classification number: 2.6

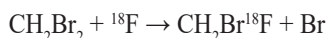
Phương pháp nghiên cứu

Nguyên lý tổng hợp được chất phóng xạ ^{18}F -FCH [4-7] gồm các bước sau:

Tạo ra hạt nhân phóng xạ Flo-18: bắn bia 2 ml H_2^{18}O bằng chùm proton năng lượng 18 MeV, cường độ 38-40 μA tạo ra Flo-18 theo phản ứng sau:



Điều chế hợp chất trung gian Fluorobromomethane (FBM): FBM được tạo thành từ phản ứng giữa Dibromomethane (DBM) với Flo-18:



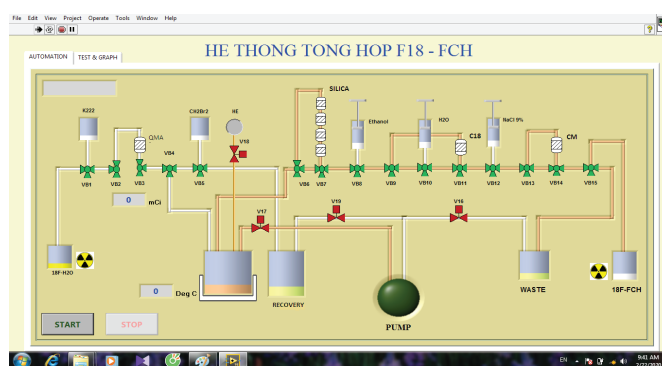
Điều chế ^{18}F -FCH: ^{18}F -FCH được tạo thành từ phản ứng FBM với tiền chất DMEA được tẩm trên cột hấp phụ dung môi không phân cực, kỵ nước - C18Cartridge:



Tinh chế ^{18}F -FCH: thực hiện tách ^{18}F -FCH khỏi các chất phản ứng FBM và DMEA trên cột trao đổi cation CarboxyMethyl - CM cartridge.

Thực nghiệm

Tổng hợp tự động được chất phóng xạ ^{18}F -FCH được thực hiện trên thiết bị C30ASModule (sơ đồ điều khiển như hình 1) thông qua điều khiển đóng/mở 19 van (bảng 1).



Hình 1. Giao diện điều khiển máy C30ASModule tổng hợp tự động ^{18}F -FCH.

Bảng 1. Ma trận điều khiển 19 van trên máy C30ASModule.

Van	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	V14	V15	V16	V17	V18	V19
B1	13	12	23	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	OFF	OFF	OFF	ON
B2	23	12	23	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	OFF	ON	OFF	OFF
B3	23	12	23	12	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	ON	OFF	ON	OFF
B4	23	12	23	23	12	23	13	13	13	13	13	13	13	13	13	OFF	ON	OFF	OFF
B5	23	12	23	13	23	12	23	13	12	13	23	13	12	23	13	ON	OFF	ON	OFF
B6	23	12	23	23	12	12	23	23	12	13	23	13	12	23	13	ON	OFF	OFF	OFF
B7	23	12	23	23	12	12	23	23	12	23	13	12	23	13	13	ON	OFF	OFF	OFF
B8	23	12	23	23	12	12	23	23	12	23	23	12	23	12	12	OFF	OFF	OFF	OFF

Từ V1-V15 là ký hiệu của các van 3 cửa; V16-V19 là các van 1 cửa. Từ B1-B8 là ký hiệu các bước tổng hợp thực hiện lần lượt từ 1 đến 8. Ký hiệu: 13 là cửa van thứ 1 thông với cửa van thứ 3; 23 là cửa van thứ 2 thông với cửa van thứ 3; 12 là cửa van thứ 1 thông với cửa van thứ 2. Ký hiệu ON là trạng thái mở khóa van 1 chiều; OFF là trạng thái đóng khóa van 1 chiều.

- Bước (B1): hấp thu Flo-18 lên cột trao đổi anion ammoni bậc 4 (quaternary methyl ammonium - QMA), thu hồi nước giàu oxy-18:

Flo-18 tạo thành từ phản ứng $^{18}\text{O}(\text{p},\text{n})^{18}\text{F}$ khi bắn bia (target) 2 ml nước giàu oxy-18 bởi dòng proton được gia tốc đến năng lượng 18 MeV, mật độ dòng 30-40 μA . Quá trình bắn bia kết thúc, Flo-18

được chuyển vào bình chứa trung gian. Dung dịch này được đẩy qua cột QMA vào bình thu hồi qua các van V1, V2, V3, V4, V5 và V19 mở thông với bơm chân không tạo áp suất âm trong bình thu hồi (B1, bảng 1). Ion âm Flo-18 bị hấp thu trên cột QMA. Các ion dương và nước giàu oxy-18 đi tự do qua cột QMA vào bình thu hồi.

- B2: rửa giải Flo-18 từ cột QMA chuyển vào bình phản ứng:

Dung dịch rửa giải Flo-18 là Kriptofix K222 pha trong Acetonitril được đẩy qua cột QMA qua các van V1, V2, V3, V4 và V17 thông với bơm chân không tạo áp suất âm trong bình phản ứng (B2, bảng 1). Kết thúc B2, dung dịch chứa Flo-18, Kriptofix K222, Acetonitril và một ít nước giàu oxy-18 được chuyển vào bình phản ứng. Vì Flo có độ âm điện lớn nên sự có mặt của nước sẽ làm giảm độ linh động của ion Flo-18, dẫn đến giảm hiệu suất flo hóa DBM và hệ quả là giảm hiệu suất tổng hợp ^{18}F -FCH. Kriptofix gây cho bệnh nhân ngừng thở và co giật, vì vậy cần phải tách đuổi hết nước và Kriptofix trong bình phản ứng.

Hiệu suất hấp thu Flo-18 trên cột QMA được xác định theo công thức:

$$Y_{\text{uptake}} (\%) = 100 \times (A_{\text{absorp}} - A_{\text{elut}}) / A_{\text{absorp}} \quad (1)$$

Trong đó: A_{absorp} là hoạt độ phóng xạ tại QMA khi kết thúc B1 (mCi), A_{elut} là hoạt độ phóng xạ tại QMA khi kết thúc B2 (mCi).

- B3: làm khan Flo-18 trong bình phản ứng:

Nâng nhiệt độ bình phản ứng lên $110 \pm 1^\circ\text{C}$ để đảm bảo nước, Kriptofix, Acetonitril bị bay hơi và đẩy ra khỏi bình phản ứng nhờ dòng khí Heli thổi qua van V18; đồng thời van V16 mở tạo áp suất âm trong bình chứa thải và các van từ V6 đến V15 mở thông cửa 1-3 (B3, bảng 1). Quá trình làm khan kéo dài trong 3 phút.

- B4: điều chế hợp chất trung gian FBM (dạng khí):

Giảm nhiệt độ bình phản ứng đến $95 \pm 1^\circ\text{C}$, tạo áp suất âm trong bình phản ứng khi mở van V17 thông với bơm chân không; dung dịch DBM chảy vào bình phản ứng qua van V4, V5; ngắt bơm chân không, đóng van V17 và V6 thông cửa 2-3 (B4, bảng 1), giữ 5 phút.

- B5: điều chế ^{18}F -FCH:

Giảm nhiệt độ bình phản ứng đến $40 \pm 1^\circ\text{C}$, đẩy khí FBM và hỗn hợp từ bình phản ứng qua 6 cột gồm 4 cột hấp phụ Silica nối tiếp, 1 cột C18 đã tẩm DMEA và 1 cột CM. Ở nhiệt độ $40 \pm 1^\circ\text{C}$ các chất không bay hơi như Kriptofix, Natricarbonat ở lại bình phản ứng. Các chất DBM (bp= 97°C), Acetonitril (bp= 82°C) bị bay hơi một phần và bị giữ lại trên 4 cột Silica. Trong khi đó, FBM (bp= 9°C) ở dạng khí bị giữ trên cột C18 và phản ứng với DMEA tạo ra ^{18}F -FCH.

- B6: tinh chế ^{18}F -FCH:

Đẩy 10 ml Ethanol qua cột C18 và cột CM vào bình thải qua các van từ V8 đến V15, V16 nối thông bơm hút chân không, tạo áp suất âm trong bình thải (B6, bảng 1). Ethanol đẩy toàn bộ các

chất có trên cột C18 là FBM, DMEA và ^{18}F -FCH sang cột trao đổi cation CM. Tại đây, chỉ ^{18}F -FCH mang điện tích dương bị giữ lại trên cột, các chất FBM, DMEA và Ethanol đi tự do vào bình thải.

- B7: rửa Ethanol, tinh chế ^{18}F -FCH:

Đẩy 10 ml nước cất qua cột C18 và CM để rửa Ethanol dính ướt trên hai cột qua các van từ V9 đến V15 và van V16 nối thông bơm chân không, tạo áp suất âm trong bình thải (B7, bảng 1). Kết thúc bước 7, trên cột CM chỉ còn duy nhất 1 chất là ^{18}F -FCH.

- B8: giải hấp thụ ^{18}F -FCH trên cột CM thu sản phẩm cuối cùng:

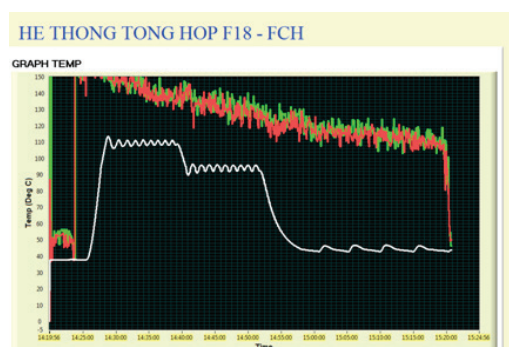
Dung dịch giải hấp thụ ^{18}F -FCH là 5 ml NaCl 0,9% vô trùng được đẩy vào cột CM qua các van V12 đến V15 và màng lọc 0,22 μm , rồi vào bình chứa sản phẩm, kết thúc quá trình tổng hợp tự động được chất phóng xạ ^{18}F -FCH.

Kết quả và thảo luận

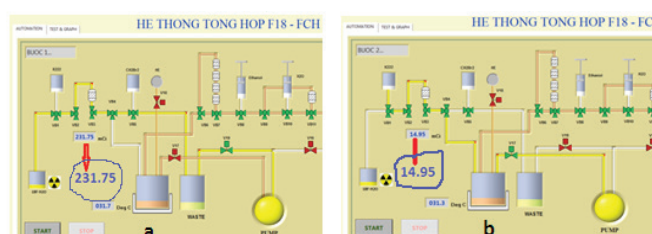
Tổng hợp tự động ^{18}F -FCH

Quá trình tổng hợp được ghi đo liên tục bằng các cảm biến nhiệt độ và cảm biến phóng xạ. Các số liệu ghi nhận được biểu diễn dạng đồ thị trên hình 2.

Bước 1 và 2 của quá trình tổng hợp ^{18}F -FCH diễn ra ở nhiệt độ thường ($25\text{-}30^\circ\text{C}$). Kết quả cho thấy, hoạt độ phóng xạ tại QMA trong bước 1 có dạng xung tăng nhanh từ 0 đến 231,75 mCi (hình 3a) và giảm nhanh xuống còn 14,95 mCi trong bước 2 (hình 3b) (thời gian lưu mỗi bước là 2 phút). Hiệu suất hấp thu Flo-18 trên QMA của 3 mẻ tổng hợp ^{18}F -FCH được trình bày ở bảng 2. Kết quả ở bảng 2 cho thấy, hiệu suất hấp thu Flo-18 trên cột QMA cao nhất đạt 93,5% (theo phương trình 1).



Hình 2. Biểu đồ nhiệt độ và hoạt độ trong quá trình tổng hợp tự động ^{18}F -FCH.



Hình 3. Giao diện điều khiển của bước 1 và bước 2.

Bảng 2. Hiệu suất hấp thu ^{18}F trên QMA.

Mê	A_absorp (mCi)	A_elut (mCi)	Y_uptake (%)
1	230,74	29,05	87,41
2	231,75	14,95	93,5
3	305,44	29,23	90,43
Hiệu suất hấp thu ^{18}F trung bình			90 $\pm$ 3

Bước 3 với nhiệt độ $110\pm 2^\circ\text{C}$, hoạt độ phóng xạ giảm dần theo phân rã tự nhiên, thời gian lưu 8 phút. Bước 4 với nhiệt độ $95\pm 2^\circ\text{C}$, hoạt độ phóng xạ giảm dần theo phân rã tự nhiên, thời gian lưu 9 phút. Bước 5 với nhiệt độ $40\pm 2^\circ\text{C}$, hoạt độ phóng xạ giảm dần theo phân rã tự nhiên từ 200 mCi, thời gian lưu 16 phút. Bước 6, 7, 8 với nhiệt độ $40\pm 2^\circ\text{C}$, hoạt độ phóng xạ giảm đột ngột đến giá trị phòng khoảng 45-50 mCi, thời gian lưu 3 phút. Cuối cùng với 5 ml dung dịch sản phẩm ^{18}F -FCH được chuyển sang Hotcell chia liều đơn. Tại đây tổng hoạt độ phóng xạ của sản phẩm được xác định (hình 4).



Hình 4. Hoạt độ của ^{18}F -FCH tại Hotcell chia liều đơn.

Hiệu suất tổng hợp ^{18}F -FCH được tính như sau:

Hiệu suất tổng hợp chưa căn chỉnh phân rã được tính theo công thức:

$$Y_{\text{nondecay}} (\%) = 100 \times (A_{\text{fch}}/37)/(A_{\text{absorp}} \times Y_{\text{uptake}}/100) \quad (2)$$

trong đó: A_{fch} là hoạt độ của sản phẩm cuối cùng khi kết thúc B8 (MBq).

Hiệu suất tổng hợp đã căn chỉnh phân rã được tính theo công thức:

$$Y_{\text{correct}} (\%) = 100 \times (A_{\text{fch}}/37)/[(A_{\text{absorp}} \times Y_{\text{uptake}}/100) \times (1/2)^{t/109,77}] \quad (3)$$

trong đó: t là thời gian tổng hợp 1 mẻ (phút).

Hiệu suất tổng hợp ^{18}F -FCH của 3 mẻ được trình bày trong bảng 3.

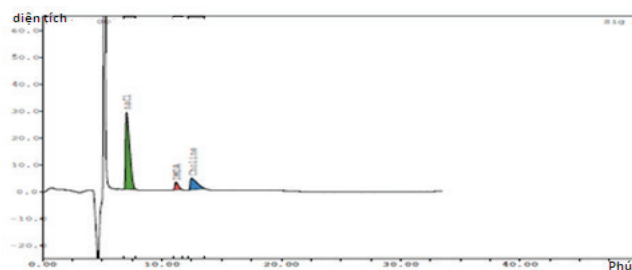
Bảng 3. Hiệu suất tổng hợp ^{18}F -FCH của 3 mẻ.

Mê	A_absorp (mCi)	Y_uptake (%)	A_fch (MBq)	t, thời gian tổng hợp (phút)	Y_nondecay (%)	Y_correct (%)
1	230,74	87,41	250,8	40	3,36	4,33
2	231,75	93,5	1550,68	38	19,34	24,59
3	305,44	90,43	1265,98	42	12,39	16,15
Hiệu suất tổng hợp ^{18}F -FCH trung bình					11,70	15,02

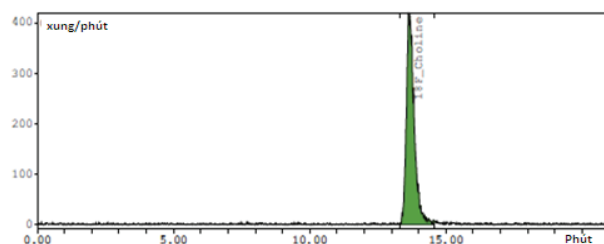
Kết quả cho thấy, hiệu suất tổng hợp trung bình đạt $15\pm 5\%$, sản phẩm cuối cùng đạt tiêu chuẩn của Dược điển EuPh2017. Kết quả này được đánh giá tương tự các nghiên cứu đã công bố trước đó [4-7].

Kiểm tra chất lượng sản phẩm ^{18}F -FCH

Chất lượng của sản phẩm ^{18}F -FCH phải được kiểm nghiệm nhằm đảm bảo các chỉ tiêu đòi hỏi của dược điển để được cấp phép sử dụng trong thực tiễn lâm sàng. Định danh, độ tinh khiết hóa phóng xạ và độ tinh khiết hóa học của dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH được kiểm nghiệm trên hệ sắc ký lỏng cao áp (HPLC), sắc ký bản mỏng (TLC) và sắc ký khí (GC). Kết quả được trình bày trên các hình 5, 6, 7 và 8.

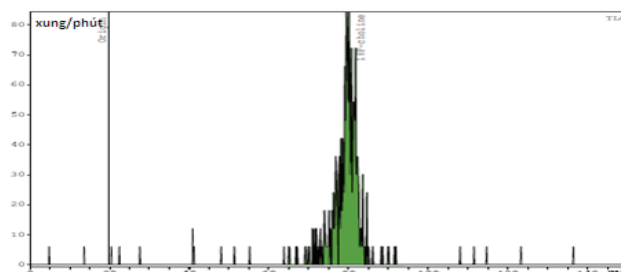


Hình 5. Phổ sắc ký HPLC của mẫu chuẩn gồm Saline, DMEA và Choline.

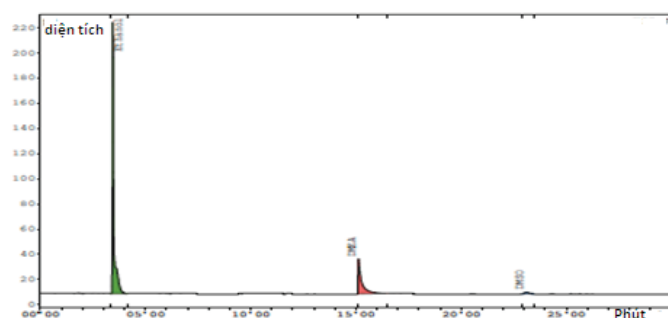


Hình 6. Phổ sắc ký HPLC của mẫu dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH.

Kết quả xác định thời gian lưu định danh trên HPLC Agilent 1200 bằng detector khúc xạ của các chất chuẩn: Saline là $7,05\pm 0,7$ phút; DMEA là $11,18\pm 1,2$ phút và Choline là $12,50\pm 1,3$ phút (hình 5). Như vậy phổ định danh của ^{18}F -FCH trên HPLC Agilent 1200 phải có thời gian lưu trong khoảng 13-14 phút. Phổ sắc ký HPLC hình 6 chỉ có 1 đỉnh phóng xạ duy nhất với thời gian lưu là 13,67 phút. Chứng tỏ rằng mẫu đo có 1 chất phóng xạ duy nhất là ^{18}F -Choline và có độ tinh khiết hóa phóng xạ là $\approx 100\%$, $^{18}\text{F} \approx 0\%$ và không có chất phóng xạ khác.



Hình 7. Phổ sắc ký TLC của ^{18}F -FCH.



Hình 8. Phổ sắc ký GC của ^{18}F -FCH.

Theo tiêu chuẩn của Dược điển EuPh2017 thì ^{18}F -FCH có thời gian lưu định danh trên TLC nằm trong khoảng 30-80 mm. Phổ TLC (hình 7) chỉ ra rằng, mẫu ^{18}F -FCH chỉ có 1 đỉnh phóng xạ nằm ở 79,7 mm. Chứng tỏ mẫu đo chỉ chứa duy nhất 1 chất phóng xạ là ^{18}F -FCH và có độ tinh khiết hóa phóng xạ là $\approx 100\%$, $^{18}\text{F} \approx 0\%$ và không có chất phóng xạ khác.

Kết quả so sánh thời gian lưu của mẫu chuẩn và mẫu ^{18}F -FCH chỉ ra rằng, dung dịch sản phẩm ^{18}F -FCH chỉ có 4 thành phần dung môi là DMEA với thời gian lưu 16,05 phút; DBM là 24,13 phút; Acetonitrile là 4,06 phút và Ethanol 3,28 phút (hình 8). Hàm lượng của các dung môi trong sản phẩm cuối cùng của 3 mẻ được trình bày trong bảng 4.

Bảng 4. Chất lượng của ^{18}F -FCH theo EuPh2017.

TT	Chỉ tiêu	Chất lượng theo EuPh2017	Đạt được (n=3)
1	Cảm quan (Appearance)	Trong suốt, không màu	Trong suốt, không màu
2	Định danh (Identification)	Gamma counter xác định đỉnh năng lượng photon 511 KeV; $T_{1/2}=105-115$ phút	$T_{1/2}=111\pm 3$ phút, Gabi half life time
3	pH	4,5-8,5 dùng giấy chỉ thị pH	$6,5\pm 0,1$ pH mét
4	DMEA	<100 $\mu\text{g/ml}$	60 ± 10 $\mu\text{g/ml}$, GC
5	DBM	<10 $\mu\text{g/ml}$	6 ± 2 $\mu\text{g/ml}$, GC
6	Kriptofix	<220 $\mu\text{g/ml}$	<220 $\mu\text{g/ml}$, TLC
7	Acetonitrile	<400 $\mu\text{g/ml}$	<10 $\mu\text{g/ml}$, GC
8	Ethanol	<5.000 $\mu\text{g/ml}$	<4.000 $\mu\text{g/ml}$, GC
9	^{18}F	$<5\%$	0% , HPLC và TLC
10	Tinh khiết hóa phóng xạ	$>95\%$	$>99,9\%$, HPLC và TLC

Kết quả kiểm nghiệm chỉ ra rằng, chất lượng của sản phẩm ^{18}F -FCH đáp ứng các chỉ tiêu đòi hỏi của Dược điển EuPh2017 (European Pharmacopoeia 2017, Radiopharmaceutical Preparation 2017, IV-733, 734), đạt yêu cầu sử dụng trong ghi hình PET, PET/CT chẩn đoán bệnh.

Kết luận

Choline được gắn hạt nhân Flo-18 là 18-Fluoromethylcholine (^{18}F -Choline, ^{18}F -FCH), đây là dược chất quan trọng được sử dụng cho ghi hình PET, PET/CT nhằm chẩn đoán bệnh. Nghiên cứu

trình bày kết quả điều chế ^{18}F -FCH sử dụng hệ thiết bị tổng hợp hóa xạ tự động C30ASModule. Kết quả cho thấy, thời gian tổng hợp 1 mẻ ^{18}F -FCH là 40 ± 2 phút, hiệu suất tổng hợp đã căn chỉnh phân rã phóng xạ là $15\pm 5\%$. Chất lượng ^{18}F -FCH đạt các chỉ tiêu đòi hỏi của Dược điển EuPh2017 đối với dược chất phóng xạ dùng cho ghi hình PET, PET/CT chẩn đoán bệnh. Việc điều chế thành công ^{18}F -FCH mở ra triển vọng tạo thêm công cụ tiên tiến, hữu hiệu cho các bác sỹ nghiên cứu bệnh, chẩn đoán sớm, theo dõi, đánh giá kết quả điều trị và kiểm soát tái phát các bệnh lý có tỷ lệ tử vong cao liên quan đến ung thư, đặc biệt là PC và HCC tại Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu là kết quả của đề tài “Nghiên cứu điều chế dược chất phóng xạ 18 F-Choline sử dụng trong chụp PET/CT chẩn đoán ung thư tuyến tiền liệt” thuộc Chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm cấp quốc gia giai đoạn 2016-2020 “Nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ năng lượng”, mã số KC05/16-20. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Ban Chủ nhiệm Chương trình KC05/16-20 đã trợ giúp rất hiệu quả để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Shankar Vallabhajosula (2007), “ ^{18}F -Labeled positron emission tomographic radiopharmaceuticals in oncology: an overview of radiochemistry and mechanisms of tumor localization”, *Seminars in Nuclear Medicine*, **37**(6), pp.400-419.
- [2] M.D. Martin Heinisch, Albert Dirisamer, Wolfgang Loidl (2006), “Positron emission tomography/computed tomography with F-18-fluorocholine for restaging of prostate cancer patients: Meaningful at PSA<5 ng/ml?”, *Molecular Imaging and Biology*, **8**, pp.43-48.
- [3] Jean-Noël Talbot, Laetitia Fartoux (2010), “Detection of hepatocellular carcinoma with PET/CT: A prospective comparison of ^{18}F -Fluorocholine and ^{18}F -FDG in patients with cirrhosis or chronic liver disease”, *J. Nucl. Med.*, **51**(11), pp.1699-1706.
- [4] T.R. DeGrado, S.W. Baldwin, S. Wang, M.D. Orr, R.P. Liao, H.S. Friedman, R. Reiman, D.T. Price, R.E. Coleman (2001), “Synthesis and evaluation of 18F-labeled choline analogs as oncologic PET tracers”, *J. Nucl. Med.*, **42**, pp.1805-1814.
- [5] David Kryza, Vincent Tadino, et al. (2008), “Fully automated [^{18}F]fluorocholine synthesis in the TracerLab MX_{FDG} Coincidence synthesizer”, *Nuclear Medicine and Biology*, **35**(2), pp.255-260.
- [6] Shao, et al. (2011), “Highlighting the versatility of the tracerlab synthesis modules. Part 1: fully automated production of [^{18}F] labelled radiopharmaceuticals using a Tracerlab FxFN”, *J. Label Compd. Radiopharm*, **54**, pp.292-307.
- [7] Y.Y. Huang, et al. (2017), “High yield one-pot production of [^{18}F]FCH via a modified TRACERlab FxFN module”, *Applied Radiation and Isotopes*, **128**, pp.190-198.
- [8] Vũ Thanh Quang, Hà Ngọc Khoán, Bùi Thanh Rìn, Nguyễn Trung Dũng (2019), *Nghiên cứu chế tạo máy tổng hợp tự động dược chất phóng xạ ^{18}F -FCH dùng cho PET/CT*, Hội thảo VINANST-13, Hạ Long, Quảng Ninh.

Ảnh hưởng của phụ gia dẫn điện graphite đến khả năng điện hấp phụ NaCl của điện cực carbon hoạt tính

Đường Quốc Lập¹, Huỳnh Lê Thanh Nguyên¹, Trần Thanh Nhật¹, Nguyễn Thái Hoàng¹, Nguyễn Thị Thơm², Võ Thị Kiều Anh², Đinh Thị Mai Thanh², Nguyễn Thị Thu Trang², Phạm Gia Vũ², Trần Đại Lâm², Phạm Thị Năm^{2*}, Lê Viết Hải^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh,

²Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 5/6/2020; ngày chuyển phản biện 12/6/2020; ngày nhận phản biện 21/7/2020; ngày chấp nhận đăng 3/8/2020

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả chế tạo hệ điện cực composite xốp từ carbon hoạt tính biến tính (modified activated carbon - m-AC) và graphite ứng dụng làm vật liệu điện cực cho thiết bị khử mặn theo công nghệ điện dung khử ion (Capacitive Deionization, CDI). Vật liệu AC có nguồn gốc từ than gáo dừa Việt Nam được xử lý và biến tính với HNO₃ giúp tăng độ xốp và diện tích bề mặt. Chất dẫn điện graphite đã được thêm vào trong thành phần của composite với mục đích làm tăng độ dẫn điện của điện cực composite, dẫn đến tăng khả năng điện hấp phụ muối của vật liệu. Các kết quả phân tích điện hóa cho thấy, quá trình hấp phụ muối của các điện cực composite diễn ra theo cơ chế điện dung. Giá trị điện dung riêng của vật liệu điện cực composite đạt 100,8 F/g với sự có mặt của 10% graphite. Dung lượng hấp phụ muối của hệ điện cực composite đạt 9,01 mg/g ở thế áp 1,2 V trong dung dịch NaCl 2000 ppm. Điện cực composite m-AC-graphite cho thấy tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực khử mặn theo công nghệ CDI.

Từ khóa: carbon hoạt tính, composite, công nghệ điện dung khử ion (CDI), điện hấp phụ, graphite.

Chỉ số phân loại: 2.7

Giới thiệu

Ngày nay, nhu cầu sử dụng nước ngọt của con người ngày càng tăng do sự phát triển của các ngành nông nghiệp, công nghiệp và sự gia tăng dân số. Nhưng mực nước biển dâng cao do sự nóng lên toàn cầu kéo theo đó là sự xâm nhập mặn, cùng với sự ô nhiễm nguồn nước đáng báo động từ các hoạt động của con người ngày càng làm suy giảm mạnh các nguồn nước ngọt vốn đã rất ít ỏi trên trái đất. Khử mặn nước biển từ lâu đã được áp dụng để sản xuất nước ngọt phù hợp với các tiêu chuẩn nước sinh hoạt và tưới tiêu cho các khu vực khan hiếm nước. Vì vậy, việc nghiên cứu, phát triển các công nghệ khử mặn mới đang nhận được sự quan tâm của các nhà khoa học. Hiện nay, các công nghệ khử mặn phổ biến được sử dụng gồm chưng cất nước, thẩm thấu ngược RO (reverse osmosis) và điện thẩm tách ED (Electrodialysis) [1, 2]. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của các công nghệ trên là chi phí vận hành và bảo dưỡng cao, tiêu tốn nhiều năng lượng. Công nghệ điện dung khử ion CDI (Capacitive Deionization) với các ưu điểm nổi trội như không yêu cầu hóa chất trong quá trình khử muối và có khả năng tái sử dụng nhiều lần, không yêu cầu bơm cao áp hay lượng điện năng tiêu thụ lớn do đó tiết kiệm năng lượng, giảm chi phí vận hành, nên rất được quan tâm. Thiết bị CDI hoạt động theo nguyên lý tách các ion Na⁺, Cl⁻ từ quá trình hấp phụ tĩnh điện khi điện cực tiếp xúc trực tiếp với nước, thay vì tách nước ra khỏi hỗn hợp ban đầu như các công nghệ chưng cất hay RO. Một trong những yêu cầu cơ bản trong việc phát triển công nghệ CDI là tạo ra vật liệu xốp có dung lượng hấp phụ cao và giá thành rẻ [3, 4].

Carbon hoạt tính (Activated carbon - AC) làm loại vật liệu gồm

chủ yếu là nguyên tố carbon ở dạng vô định hình, thường được xử lý để có những lỗ rỗng bé, thể tích nhỏ để tăng diện tích bề mặt cho hấp phụ hoặc phản ứng hóa học. Diện tích bề mặt riêng của AC khoảng từ 500 đến 2500 m²/g. AC có khả năng hấp phụ tốt với các chất khí, chất lỏng, các phân tử hữu cơ, hơn nữa lại không có độc tính, do đó AC được ứng dụng rộng rãi trong lọc khí, lọc nước, xử lý chất thải, tinh chế quặng vàng, chiết kim loại và ứng dụng trong y tế như sử dụng trong mặt nạ phòng độc và khẩu trang.

Với nhiều tính năng nổi bật, AC được sử dụng làm nguyên liệu chính trong chế tạo các điện cực điện hóa có khả năng điện hấp phụ muối [5-11]. Năm 1966, Caudle và cộng sự lần đầu tiên đã sử dụng điện cực từ AC trong hệ thống khử nước mặn [12]. Để cải thiện khả năng dẫn điện cũng như nâng cao khả năng hấp phụ muối của điện cực AC, các nhà khoa học đã tiến hành phối trộn AC với một số loại carbon khác có độ dẫn điện cao hơn như acetylene black (than đen), than chì graphite, ống nano carbon (carbon nanotubes), graphene... Trong số các loại carbon nêu trên thì graphite là một trong những vật liệu dẫn điện hiệu quả nhất được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị lưu trữ năng lượng như pin sơ cấp hay pin sạc Li-ion do có độ dẫn cao (2×10^5 S/m) và giá thành thấp [13-15]. Ngoài ra, graphite còn được sử dụng làm điện cực góp dòng trong hệ thống CDI do có tính trơ với môi trường nước muối. Hơn nữa, việc phối trộn graphite còn cải thiện độ dẫn điện của vật liệu, dẫn đến tăng khả năng điện hấp phụ muối trên bề mặt AC.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo điện cực composite AC-graphite trên cơ sở phối trộn AC có nguồn gốc từ gáo dừa tại tỉnh Trà Vinh và than chì graphite. Điện cực AC-graphite sẽ được

* Tác giả liên hệ: Email: lvhai@hcmus.edu.vn; ptnam@itt.vast.vn

Effect of graphite conductor on NaCl electrosorption capacity of activated carbon electrode

Quoc Lo Duong¹, Le Thanh Nguyen Huynh¹,
Thanh Nhut Tran¹, Thai Hoang Nguyen¹,
Thi Thom Nguyen², Thi Kieu Anh Vo²,
Thi Mai Thanh Dinh², Thi Thu Trang Nguyen²,
Gia Vu Pham², Dai Lam Tran², Thi Nam Pham^{2*},
Viet Hai Le^{1*}

¹University of Science, Vietnam National University, Ho Chi Minh city

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

Received 5 June 2020; accepted 3 August 2020

Abstract:

In this research, the porous composite electrode based on activated carbon and graphite was fabricated to apply as the electrode for desalination by Capacitive deionization technology (CDI). Activated carbon (AC) was derived from Vietnam coconut shell charcoal which was modified with HNO₃ to increase its porosity and surface area. Graphite conductor was added to increase the electrical conductivity of the composite electrodes leading to the increased salt adsorption capacity of the material. The electrochemical analysis results showed that the salt adsorption process of the composite electrodes followed the capacitance mechanism. The specific capacitance value of the composite electrode materials reached 100.8 F/g in the presence of a 10% graphite. The salt adsorption capacity of the composite electrode system reached 9.01 mg/g at the applied potential of 1.2 V in a 2000 ppm NaCl solution. The study exhibited that m-AC-graphite composite electrodes are potential materials for desalination by CDI technology.

Keywords: activated carbon, Capacitive deionization technology (CDI), composite, electrosorption, graphite.

Classification number: 2.7

nghiên cứu các tính chất hóa lý cũng như điện hóa để đánh giá khả năng hấp phụ điện hóa muối NaCl.

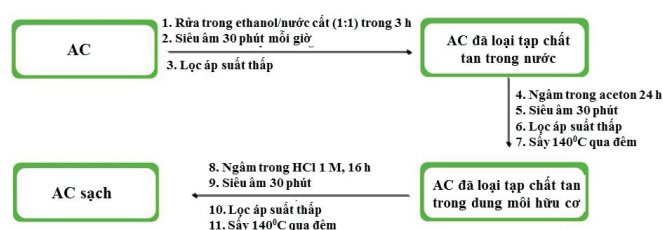
Thực nghiệm

Quá trình tiền xử lý và biến tính AC

AC thương mại của Công ty Trabaco (Việt Nam) là nguyên liệu có nguồn gốc từ gáo dừa, chứa nhiều kim loại và các tạp chất tan trong nước cũng như trong các dung môi hữu cơ khác. Do đó, AC phải được tiền xử lý với các dung môi như nước, ethanol và acetone để loại bỏ các thành phần tạp chất trước khi thực hiện các

quá trình chế tạo điện cực.

Trước tiên, 5 g than AC được ngâm trong hỗn hợp nước cất hai lần và ethanol (ChemsolVina, Việt Nam) với tỷ lệ 1:1 theo thể tích trong 3 giờ và kết hợp siêu âm 30 phút mỗi giờ để loại các thành phần hòa tan trong nước. AC sau khi ngâm được lọc áp suất thấp và tiếp tục ngâm trong acetone (ChemsolVina, Việt Nam) trong 24 giờ để loại bỏ các thành phần tan trong dung môi hữu cơ. Sau đó, AC được lọc áp suất thấp, sấy chân không ở 140°C qua đêm. Tiếp theo, AC tiếp tục được ngâm trong dung dịch HCl 1 M trong 16 giờ để loại bỏ các thành phần kim loại. Cuối cùng, sản phẩm sau ngâm được lọc áp suất thấp, rửa với nước cất hai lần đến pH trung tính và sấy khô ở 140°C trong chân không qua đêm. Quy trình tiền xử lý AC được chi tiết trong hình 1.



Hình 1. Quy trình tiền xử lý AC.

Sau quá trình tiền xử lý, AC được biến tính với dung dịch HNO₃ 7% để tăng độ xốp cũng như các nhóm chức trên bề mặt. AC sau quá trình tiền xử lý được đun hoàn lưu với dung dịch HNO₃ 7% trong 8 giờ. Sau quá trình đun hoàn lưu, than được lọc rửa nhiều lần với nước cất và sấy ở 120°C trong 2 giờ thu được AC biến tính (m-AC).

Chế tạo điện cực m-AC-graphite

AC sau khi biến tính được phối trộn với graphite (MTI, USA) theo tỷ lệ khối lượng của graphite so với m-AC lần lượt là 1, 5 và 10%. Hệ chất kết dính sử dụng trong nghiên cứu này gồm poly(vinyl-alcohol) (PVA, Sigma Aldrich, USA) và chất đóng rắn glutamic aldehyde (GA, Sigma Aldrich, USA), tỷ lệ GA sử dụng là 5% theo khối lượng so với PVA. Tỷ lệ thành phần rắn so với chất kết dính là 9:1. Các thành phần AC, graphite, PVA và GA được phối trộn theo khối lượng cho ở bảng 1 hỗn hợp được bổ sung 10 gram nước cất hai lần. Hệ được khuấy trộn bằng máy đồng hóa với tốc độ 1200 vòng/phút và gia nhiệt ở 50°C trong 2 giờ sao cho hệ keo điện cực đồng nhất. Hệ điện cực m-AC-graphite được chế tạo bằng phương pháp gạt sử dụng doctor-blade với độ dày 200 µm trên nền graphite và giới hạn diện tích làm việc 1×1 cm² (Mineral Seal Corporation, USA). Màng điện cực sau đó được sấy chân không ở 100°C qua đêm. Khối lượng màng điện cực được xác định dựa vào khối lượng điện cực trước và sau khi phủ màng.

Bảng 1. Khối lượng của các thành phần trong hệ điện cực AC-graphite.

Mẫu	m-AC (g)	Graphite (g)	PVA (g)	GA (g)
100% m-AC	4,5000	0,0000	0,4375	0,0625
1% graphite	4,4550	0,0450	0,4375	0,0625
5% graphite	4,2750	0,2250	0,4375	0,0625
10% graphite	4,0500	0,4500	0,4375	0,0625

Đánh giá các tính chất hóa lý của điện cực AC-graphite

Các nhóm chức đặc trưng của vật liệu AC trước và sau khi biến tính và vật liệu điện cực composite được phân tích bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Fourier Transform Infrared - FT-IR) trên thiết bị VERTEX 70 (Brucker, Germany). Hình thái học bề mặt của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope - SEM) trên thiết bị JSM-6510LV (JOEL, Japan) ở 15 kV. Diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của than AC trước và sau khi biến tính được đánh giá bằng phương pháp phân tích hấp phụ khí N_2 ở nhiệt độ 77 K bằng thiết bị TriStar II-3000 analyzer (Micromeritics, USA).

Các tính chất điện hóa của điện cực được khảo sát trên hệ ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực composite m-AC-graphite, điện cực so sánh Ag/AgCl (KCl 3,5 M) và điện cực đối Pt trong dung dịch điện ly NaCl 2000 ppm, sử dụng thiết bị BASi® Epsilon EW-4960 (BASi®, USA). Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện trong khoảng điện thế từ -1 V đến +1 V (vs. Ag/AgCl), tốc độ quét thế 20 mV/s. Giá trị điện dung riêng được tính từ đường cong CV được xác định dựa vào phương trình (1).

$$C_{sp} = \frac{Area}{2 \times \nu \times m \times \Delta E} \quad (1)$$

Trong đó, *Area* là diện tích hình học của đường cong CV, ν là tốc độ quét thế (V/s), *m* là khối lượng vật liệu composite trên điện cực làm việc (g) và ΔE là khoảng quét thế (V).

Phương pháp áp thế cố định (Chronoamperometry) được thực hiện với thế áp đặt 1,2 V và 0 V (vs. Ag/AgCl) trong thời gian 900 giây. Độ hấp phụ muối (salt adsorption capacity, SAC) được xác định dựa vào phương trình (2).

$$SAC (mg/g) = \frac{\int I dt \times M_{NaCl}}{F \times m_{active}} \times 10^3 \quad (2)$$

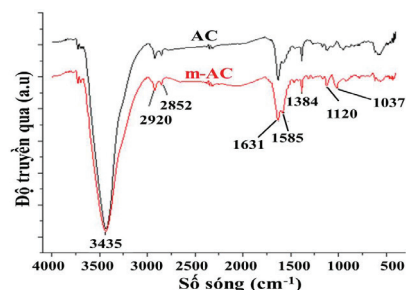
Trong đó, *I* là cường độ dòng điện của quá trình áp thế tại 1,2 V; *F* là hằng số Faraday (96485 C/mol); m_{active} là khối lượng vật liệu composite trên điện cực làm việc và M_{NaCl} là khối lượng mol của NaCl (58 g/mol).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng của AC và AC biến tính

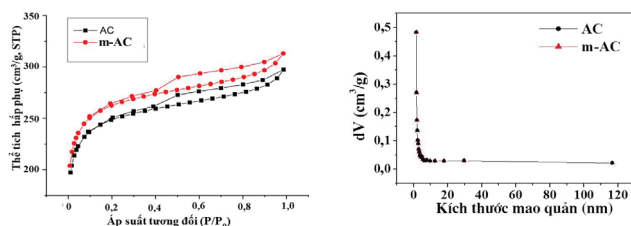
Phổ FT-IR của AC trước và sau biến tính (hình 2) cho thấy, dao động tại 3435 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl (-OH) trên bề mặt của than hoạt tính. Các pic hấp phụ tại 2920 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} trong mẫu AC- HNO_3 được quy cho sự dao động của các nhóm $-CH_3$, $-CH_2$, $-CH$ sau khi phản ứng mở vòng xảy ra từ quá trình oxy hóa AC [16]. Vùng 1500-1750 cm^{-1} bao gồm nhiều dải hấp phụ chồng lên nhau tập trung ở 1631 cm^{-1} và 1585 cm^{-1} . Đỉnh 1630 cm^{-1} được quy kết cho dao động của nhóm carbonyl liên hợp và dao động biến dạng của C=C trong vòng thơm. Với mẫu m-AC, các dải dao động nhỏ trong khoảng số sóng từ 1000 đến 1500 cm^{-1} có thể xem là sự xuất hiện các nhóm -OH hay -COOH đặc trưng bởi dao động biến dạng của C=O tại 1120 cm^{-1} [17]. Ngoài ra, trên phổ FT-IR còn xuất hiện pic ở số sóng 1585 cm^{-1} và 1384 cm^{-1} đặc trưng cho dao động biến dạng của nhóm $-NO_3^-$ [18]. Từ kết quả IR

cho thấy quá trình hoạt hóa vật liệu với HNO_3 đã tạo ra các nhóm chức có chứa oxy trên bề mặt, dẫn đến sự phân tán tốt hơn của m-AC trong dung môi cũng như trên nền PVA.



Hình 2. Phổ FT-IR mẫu AC trước và sau khi biến tính với HNO_3 .

Đường cong hấp phụ - giải hấp khí N_2 và phân bố kích thước hạt của AC trước và sau khi biến tính với HNO_3 (hình 3) khá tương đồng và đặc trưng cho vật liệu có kích thước vi mao quản (microporous). Diện tích bề mặt tính theo BET của AC trước và sau biến tính có giá trị lần lượt là 951 và 1002 m^2/g . Điều này cho thấy, quá trình tiền xử lý và biến tính với HNO_3 ngoài loại bỏ các tạp chất còn giúp tăng diện tích bề mặt của AC. Kích thước lỗ xốp của AC trước và sau khi biến tính không có sự thay đổi đáng kể, kích thước lỗ xốp trung bình đạt 1,62 Å.



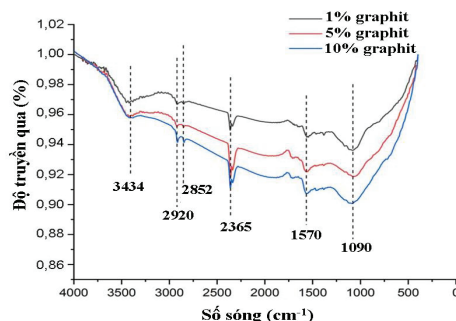
Hình 3. Đường cong hấp phụ - giải hấp và phân bố kích thước mao quản của AC trước và sau khi biến tính trong môi trường khí N_2 .

Chế tạo điện cực AC-graphite

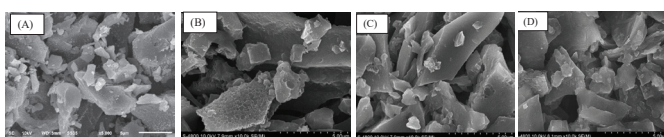
Vật liệu than hoạt tính AC sau khi biến tính được chế tạo thành các điện cực với graphite và chất kết dính PVA-GA với tỷ lệ phối trộn được thể hiện ở bảng 1. Phổ FT-IR của ba điện cực composite m-AC-graphite ở 3 tỷ lệ phối trộn khác nhau (hình 4) cho thấy pic hấp phụ ở 3434 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm hydroxyl (-OH) trên bề mặt của than hoạt tính và nhóm -OH trong PVA. Các pic hấp phụ ở 2920 cm^{-1} và 2852 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-CH_3$, $-CH_2$, và $-CH$ [19]. Dao động biến dạng của C=O tại 1090 cm^{-1} và dao động nhỏ ở khoảng số sóng 1330-1420 cm^{-1} có thể là sự xuất hiện các nhóm -OH. Đỉnh hấp phụ ở 1570 cm^{-1} được cho là dao động của nhóm carbonyl liên hợp và dao động biến dạng của C=C. Như vậy, điện cực được tạo thành vẫn giữ nguyên được các nhóm chức chứa oxy quan trọng, giúp tăng khả năng thấm ướt cũng như hấp phụ các ion trong quá trình điện hấp phụ muối.

Ảnh SEM của m-AC và composite m-AC/graphite/PVA-GA với hàm lượng khác nhau của chất dẫn điện graphite được thể hiện trên hình 5. Như được quan sát trên ảnh SEM, m-AC và graphite

đã được kết nối với nhau bởi chất kết dính PVA-GA. Ảnh SEM cũng cho thấy điện cực composite chế tạo được có bề mặt xốp, nó hứa hẹn sẽ làm tăng khả năng hấp phụ của điện cực.



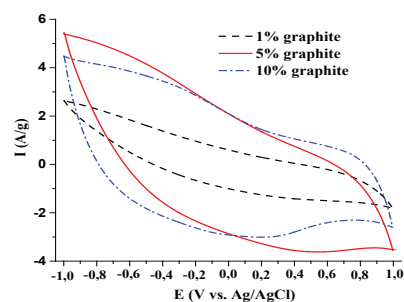
Hình 4. Phổ FT-IR của ba mẫu điện cực với thành phần graphite 1, 5 và 10%.



Hình 5. Ảnh SEM của (A) m-AC và composite được chế tạo với hàm lượng khác nhau của graphite: (B) 1% graphite; (C) 5% graphite và (D) 10% graphite.

Nghiên cứu tính chất điện hóa và khả năng hấp phụ muối

Trong quá trình điện hấp phụ muối trên bề mặt điện cực, giá trị điện dung riêng là một thông số quan trọng để đánh giá khả năng tạo lớp điện tích kép trên bề mặt điện cực. Giá trị điện dung riêng của các hệ điện cực được đánh giá thông qua phương pháp quét thế vòng tuần hoàn trong dung dịch điện ly NaCl 2000 ppm. Đường cong CV của các mẫu điện cực (hình 6) cho thấy quá trình điện hấp phụ diễn ra theo cơ chế điện dung, nghĩa là các ion di chuyển đến bề mặt điện cực trái dấu, hấp phụ lên bề mặt điện cực và tích điện mà không có quá trình trao đổi điện tử. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về khả năng hấp phụ của vật liệu than hoạt tính. Ngoài ra, cấu trúc graphite là dạng lớp với khoảng cách các lớp lớn, các ion có khả năng đan xen vào giữa các lớp của graphite trong quá trình điện hấp phụ. Tuy nhiên, quan sát trên đường cong CV, chúng tôi nhận thấy việc bổ sung graphite không làm ảnh hưởng đến tính chất điện hấp phụ theo cơ chế điện dung của AC.



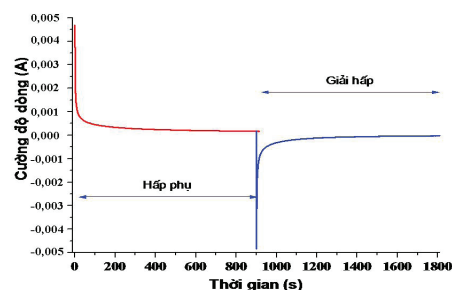
Hình 6. Đường cong CV của các hệ điện cực trong dung dịch điện ly NaCl 2000 ppm với tốc độ quét thế 20 mV/s.

Kết quả điện dung riêng của các hệ điện cực tính từ đường cong CV theo phương trình (1) được cho trong bảng 2. Nhận thấy, quá trình biến tính bề mặt AC đã cải thiện được điện dung của AC, điện dung của hệ điện cực AC biến tính đạt giá trị 39,8 F/g. Ngoài ra, khi bổ sung thành phần graphite có độ dẫn điện cao cũng góp phần tăng điện dung của hệ điện cực. Giá trị điện dung riêng trung bình (tính cho năm mẫu) của hệ điện cực m-AC/graphite 1, 5 và 10% lần lượt là 31,3, 98,6 và 100,8 F/g. Như vậy graphite đóng vai trò là chất tăng cường điện dung bởi khả năng dẫn điện tốt, tăng cường tích điện ở vùng thế âm và không làm thay đổi cơ chế tích điện của AC.

Bảng 2. Giá trị điện dung riêng của các hệ điện cực khảo sát.

Mẫu	Điện dung riêng trung bình (F/g)
100% AC-HNO ₃	19,9
1% graphite	31,3
5% graphite	98,6
10% graphite	100,8

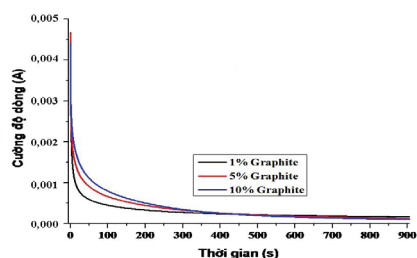
Ngoài giá trị điện dung riêng, giá trị độ hấp phụ muối là thông số quan trọng để đánh giá hiệu quả hấp phụ muối của các hệ điện cực. Các hệ điện cực được nghiên cứu khả năng điện hấp phụ - giải hấp ion trong dung dịch điện ly NaCl 2000 ppm trong điều kiện áp thế liên tục 1,2 V với thời gian 900 giây (quá trình điện hấp phụ ion lên bề mặt điện cực), sau đó đảo chiều với điện thế 0 V trong 900 giây (quá trình giải hấp ion ra khỏi bề mặt điện cực). Hình 7 là đồ thị điện hấp phụ - giải hấp của điện cực 1% graphite. Khi điện cực được áp thế 1,2 V, các ion Na⁺ và Cl⁻ di chuyển về các điện cực tích điện trái dấu và hấp phụ tại bề mặt điện cực. Quá trình hấp phụ diễn ra đi kèm với sự sụt giảm của cường độ dòng điện (quá trình tích điện). Khi cường độ dòng điện tiệm cận 0 chứng tỏ quá trình điện hấp phụ diễn ra bão hòa. Sau đó, tiến hành đảo thế tại điện thế 0 V, các ion tích điện trên bề mặt điện cực sẽ được giải phóng đi kèm với quá trình phóng điện. Khi quá trình phóng điện đạt giá trị tiệm cận 0 chứng tỏ các ion đã được giải hấp hoàn toàn khỏi bề mặt điện cực.



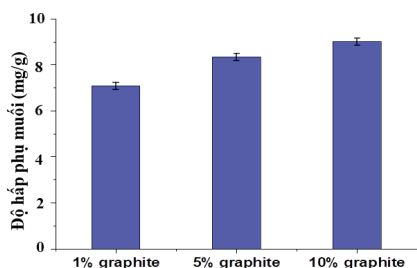
Hình 7. Đồ thị điện hấp phụ - giải hấp của điện cực 1% graphite.

Hình 8 biểu diễn mối quan hệ của cường độ dòng điện theo thời gian của các hệ điện cực composite trong môi trường điện ly NaCl 2000 ppm tại điện thế áp đặt 1,2 V. Khi áp thế 1,2 V vào các điện cực, các điện cực đạt giá trị I cực đại lần lượt 4,67 mA (1% graphite), 4,65 mA (5% graphite) và 4,42 mA (10% graphite). Các điện cực đều có sự suy giảm điện thế nhanh trong khoảng 50 giây đầu tiên, tuy nhiên, điện cực composite với hàm lượng graphite 5

và 10% có sự suy giảm điện thế chậm hơn so với điện cực chứa 1% graphite. Kết quả này phù hợp với các giá trị điện dung riêng tính từ đường cong CV, cho thấy khả năng tích điện cao của điện cực có phụ gia graphite. Sau 400 giây, các điện cực đạt giá trị cường độ dòng tiệm cận 0 (dưới 0,5 mA), cho thấy quá trình hấp phụ đạt gần giá trị bão hòa. Đồng thời, hiệu suất Coulomb của quá trình hấp phụ - giải hấp của ion trên bề mặt điện cực được xác định dựa trên tỷ số của điện lượng tích điện và phóng điện của điện cực. Cả ba điện cực đều có giá trị hiệu suất Coulomb đạt giá trị gần 100%, cho thấy các quá trình hấp phụ - giải hấp của ion diễn ra thuận nghịch hoàn toàn.



Hình 8. Đồ thị so sánh quá trình điện hấp phụ các hệ điện cực trong dung dịch điện ly NaCl 2000 ppm tại thế áp đặt 1,2 V.



Hình 9. Độ hấp phụ muối (mg/g) của các điện cực composite AC-graphite.

Độ hấp phụ muối được tính toán dựa vào đồ thị biến đổi dòng theo thời gian theo phương trình (2) cho giá trị độ hấp phụ muối trung bình (tính cho năm mẫu) của ba mẫu điện cực đạt giá trị lần lượt 7,08 mg/g (1% graphite), 8,35 mg/g (5% graphite) và 9,01 mg/g (10% graphite). Kết quả này (hình 9) cho thấy, sự có mặt của graphite không chỉ làm tăng điện dung của hệ điện cực, mà còn làm tăng khả năng điện hấp phụ muối trên bề mặt điện cực do graphite có thể làm tăng độ dẫn điện của điện cực. Giá trị dung lượng hấp phụ muối trong nghiên cứu này khá tương đồng với nghiên cứu của J. Kim và cộng sự với nguồn carbon hoạt tính từ vỏ trấu (8,09 mg/g) [20] và cao hơn nghiên cứu của Wang và cộng sự [21] (4,4 mg/g).

Kết luận

Điện cực composite cho hệ khử mặn theo công nghệ CDI đã được chế tạo thành công từ carbon hoạt tính, graphite và chất kết dính PVA bằng phương pháp đúc bùn. Việc bổ sung thành phần graphite vào hệ điện cực composite m-AC-graphite đã làm tăng điện dung riêng của hệ điện cực và tăng khả năng hấp phụ các ion trên bề mặt. Hệ điện cực với 10% graphite cho kết quả tốt về giá trị điện dung riêng cũng như độ hấp thu muối đạt 9,01 mg/g.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.06-2019.325 và Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài mã số KC.02.24/16-20. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.F. Anis, R. Hashaikh, N. Hilal (2019), "Functional materials in desalination: a review", *Desalination*, **468**, DOI: 10.1016/j.desal.2019.114077.
- [2] M. Qasim, M. Badrelzaman, N.N. Darwish, N.A. Darwish, N. Hilal (2019), "Reverse osmosis desalination: a state-of-the-art review", *Desalination*, **459**, pp.59-104.
- [3] Y. Oren (2008), "Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment - past, present and future (a review)", *Desalination*, **228**, pp.10-29.
- [4] S.S. Gupta, M.R. Islam, T. Pradeep (2018), "Chapter 7: Capacitive Deionization (CDI): an alternative cost-efficient desalination technique", *Advances in Water Purification Techniques: Meeting the Needs of Developed and Developing Countries*, Elsevier, pp.165-202.
- [5] Z.H. Huang, Z. Yang, F. Kang, M. Inagaki (2017), "Carbon electrodes for capacitive deionization", *J. Mater. Chem. A*, **5**, pp.470-496.
- [6] A. Thamilselvan, A.S. Nesaraj, M. Noel (2016), "Review on carbon-based electrode materials for application in capacitive deionization process", *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **13**, pp.2961-2976.
- [7] Jae-Hwan Choi (2010), "Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process", *Separation and Purification Technology*, **70**, pp.362-366.
- [8] M.E. Suss, S. Porada, X. Sun, P.M. Biesheuvel, J. Yoon, V. Presser (2015), "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?", *Energy Environ. Sci.*, **8**, pp.2296-2319.
- [9] C.J. Feng, Y.A. Chen, C.P. Yu, C.H. Hou (2018), "Highly porous activated carbon with multichanneled structure derived from loofa sponge as a capacitive electrode material for the deionization of brackish water", *Chemosphere*, **208**, pp.285-293.
- [10] Nei-Ling Liu, Shih-Han Sun, Chia-Hung Hou (2019), "Studying the electrosorption performance of activated carbon electrodes in batch-mode and single-pass capacitive deionization", *Separation and Purification Technology*, **215**, pp.403-409.
- [11] Zheng-Hong Huang, Zhiyu Yang, Feiyu Kang, Michio Inagaki (2016), "Carbon electrodes for capacitive deionization", *J. Mater. Chem. A*, DOI: 10.1039/C6TA06733F.
- [12] D.D. Caudle, J.H. Tucker, J.L. Cooper, B.B. Arnold, A. Papastamatiki (1966), "Electrochemical demineralization of water with carbon electrodes", *Research Report*.
- [13] E. Frackowiak, F. Beguin (2001), "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, **39**, pp.937-950.
- [14] S. Flandrois, B. Simon (1999), "Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries", *Carbon*, **37**, pp.165-180.
- [15] R.A. Buerschaper (1944), "Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures", *Journal of Applied Physics*, **15**, pp.452-454.
- [16] J. Qiu, G. Wang, Y. Bao, D. Zeng, Y. Chen (2015), "Effect of oxidative modification of coal tar pitch-based mesoporous activated carbon on the adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene", *Fuel Processing Technology*, **129**, pp.85-90.
- [17] N. Yanou Rachel, B. Abdelaziz, N. Julius Nsami, K. Daouda, Y. Abdelrani, L. Mehdi, L. Khalid, K.M. Joseph (2018), "Antibacterial properties of AgNO₃-activated carbon composite on Escherichia coli: inhibition action", *International Journal of Advanced Chemistry*, **6**, p.46.
- [18] Y. Gokce, Z. Aktas (2014), "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol", *Applied Surface Science*, **313**, pp.352-359.
- [19] P. Meng, C. Chen, L. Yu, J. Li, W. Jiang (2000), "Crosslinking of PVA pervaporation membrane by maleic acid", *Tsinghua Science and Technology*, **5**, pp.172-175.
- [20] J. Kim, Y. Yi, D.H. Peck, S.H. Yoon, D.H. Jung, H.S. Park (2019), "Controlling hierarchical porous structures of rice-husk-derived carbons for improved capacitive deionization performance", *Environ. Sci.: Nano.*, **6**, pp.916-924.
- [21] GangWang, ChaoPan, LiupingWang, QiangDong, ChangYu, ZongbinZhao, JieshanQiu (2012), "Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization", *Electrochimica Acta*, **69**, pp.65-70.

Ứng dụng dịch chiết yến sào vào serum chống lão hóa

Bùi Thị Hạnh¹, Trịnh Thị Hồng Vân², Lê Thị Hồng Vân¹, Đoàn Thị Hiệp^{1*}, Nguyễn Thị Mỹ Oanh², Nguyễn Thị Thanh Nguyệt³

¹Công ty Cổ phần nước giải khát Sanest Khánh Hòa

²Công ty TNHH Nhà nước MTV Yến sào Khánh Hòa

³Công ty Cổ phần nước giải khát Yến sào Khánh Hòa

Ngày nhận bài 6/7/2020; ngày chuyển phản biện 10/7/2020; ngày nhận phản biện 17/8/2020; ngày chấp nhận đăng 24/8/2020

Tóm tắt:

Nghiên cứu đánh giá khả năng chống oxy hóa của dịch chiết yến sào và mẫu serum bổ sung dịch chiết yến sào, đồng thời xác định nồng độ dịch chiết yến sào tối ưu để bổ sung vào serum chống lão hóa. Dịch chiết yến sào (1%) thủy phân bằng enzyme bromelain có khả năng khử gốc tự do DPPH (SC) là $82,5 \pm 2,5\%$ và tổng năng lực khử là $5,24 \pm 0,5$ mg axit ascorbic/ml dịch. Khả năng chống oxy hóa của các mẫu serum chống lão hóa tỷ lệ thuận với nồng độ dịch chiết yến sào bổ sung và dịch chiết yến sào ảnh hưởng không đáng kể đến pH của các mẫu serum này. Các nồng độ dịch chiết yến sào được bổ sung vào serum chống lão hóa được thử nghiệm là 5, 10, 15 và 20%, sản phẩm này sau đó được đánh giá các chỉ tiêu cảm quan, sự biến đổi của pH, các chỉ tiêu vi sinh và nhiệt độ bảo quản. Kết quả cho thấy, nồng độ tối ưu của dịch chiết yến sào được bổ sung vào serum chống lão hóa là 10% và sản phẩm ổn định khi bảo quản ở 25 ± 2 và $40 \pm 2^\circ\text{C}$ sau 3 tháng nghiên cứu. Do đó, nồng độ dịch chiết yến sào được lựa chọn cho các nghiên cứu sâu hơn để phát triển sản phẩm serum chống lão hóa là 10%.

Từ khóa: dịch chiết yến sào, khả năng khử gốc tự do DPPH, serum chống lão hóa, tổng năng lực khử.

Chỉ số phân loại: 2.11

Đặt vấn đề

Yến sào được biết đến là một thực phẩm giàu hoạt tính sinh học, có thành phần dinh dưỡng chính là carbohydrate, protein, glycoprotein và các nguyên tố vi lượng cần thiết như canxi, natri, magie, kẽm, mangan, sắt... [1] và thường được dùng để bồi bổ sức khỏe, tăng cường miễn dịch... Ngày nay, với sự phát triển của khoa học và công nghệ, các nhà khoa học đã phát hiện ra nhiều hoạt tính sinh học của yến sào, mà nổi bật là hoạt tính chống oxy hóa. Theo nghiên cứu của các nhà khoa học Malaysia [2], hoạt tính chống oxy hóa của yến sào được giải thích bởi sự có mặt của các axit amin có khả năng chống oxy hóa cao như cysteine, methionine, histidine, tryptophan, lysine. Đặc biệt, dịch chiết yến sào sau khi thủy phân có hoạt tính oxy hóa tăng lên so với dịch chiết tự nhiên, do trong quá trình thủy phân đã cắt ngắn các mạch peptide thành các peptide có mạch ngắn hơn và các axit amin có hoạt tính. Khi nghiên cứu thu nhận dịch chiết yến sào thủy phân từ tổ chim yến hàng (*Aerodramus fuciphagus germani*) sinh trưởng tại các đảo thuộc bờ biển Khánh Hòa, nhóm các nhà nghiên cứu Việt Nam cũng có kết quả tương tự và còn phát hiện thêm thành phần glutathione trong tổ chim yến Khánh Hòa [3]. Trong nghiên cứu của Chooi Ling Lim và cs (2015) [4] đã chứng minh rằng dịch chiết từ yến sào có khả năng chống oxy hóa và có tác dụng bảo vệ chống lại sự lão hóa do tia tử ngoại gây ra trong tế bào biểu mô sừng. Chính vì lý do trên, dịch chiết yến sào có thể sử dụng như một hợp chất có khả năng chống oxy hóa để bổ sung trong các sản phẩm mỹ phẩm.

Da là một trong những bộ phận lớn nhất của cơ thể, như tất cả các bộ phận khác, da cũng trải qua quá trình lão hóa. Có hai quá trình lão hóa chính là nội tại và ngoại sinh. Lão hóa nội tại là

quá trình tự nhiên (chịu ảnh hưởng của yếu tố di truyền, mất cân bằng oxy hóa, lão hóa tế bào...), trong khi đó, lão hóa ngoại sinh liên quan đến tác động bên ngoài như ánh nắng mặt trời, ô nhiễm, chế độ ăn uống... [5]. Quá trình lão hóa làm mỏng biểu bì, thoái hóa collagen và tế bào keratinocytes không điển hình, giảm sản xuất collagen, do đó làm giảm độ đàn hồi của da, dẫn đến đứt gãy nguyên bào sợi và hình thành nếp nhăn [6]. Đây là tình trạng không thể thay đổi khi tuổi tác ngày càng cao và môi trường sống ô nhiễm. Vậy làm thế nào để hạn chế tình trạng lão hóa, kéo dài thanh xuân luôn là câu hỏi được nhiều người quan tâm. Rất nhiều hướng giải quyết được đưa ra, trong đó sử dụng mỹ phẩm, đặc biệt là mỹ phẩm có nguyên liệu tự nhiên được đại đa số người tiêu dùng lựa chọn.

Serum còn gọi là huyết thanh hoặc tinh chất là một hỗn hợp dạng lỏng có chức năng dưỡng da chuyên sâu. Serum chứa rất nhiều dưỡng chất với các phân tử cực nhỏ có khả năng thẩm thấu sâu vào biểu bì, trung bì và hạ bì để nuôi dưỡng da từ gốc [7, 8]. Vì vậy, các nguyên liệu khi bổ sung vào serum phải đảm bảo có hoạt tính cao và không ảnh hưởng đến pH sản phẩm. Để định hướng cho việc ứng dụng dịch chiết yến sào vào việc phát triển các dòng sản phẩm mỹ phẩm, trong khuôn khổ đề tài "Xây dựng quy trình sản xuất sản phẩm mỹ phẩm từ dịch chiết yến sào Khánh Hòa", chúng tôi nghiên cứu sử dụng dịch chiết yến sào vào serum chống lão hóa với mục đích đưa ra tỷ lệ dịch chiết yến sào sử dụng phù hợp.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu nghiên cứu

Yến sào: do Công ty TNHH Nhà nước MTV yến sào Khánh Hòa cung cấp. Yến sào đã được loại bỏ tạp chất và làm khô đến độ ẩm

* Tác giả liên hệ: Email: doanthihip1986@gmail.com

Application of bird's nest extract to anti-aging serum

Thi Hanh Bui¹, Thi Hong Van Trinh²,
Thi Hong Van Le¹, Thi Hiep Doan^{1*},
Thi My Oanh Nguyen², Thi Thanh Nguyet Nguyen³

¹Khanh Hoa Sanest Soft Drink Joint Stock Company

²Khanh Hoa Salanganes Nest Company

³Khanh Hoa Salanganes Nest Soft Drink Joint Stock Company

Received 6 July 2020; accepted 24 August 2020

Abstract:

This study assessed the antioxidant capacity of bird's nest extract, the serum that was added bird's nest extract and determined the appropriate ratio of bird's nest extract in the anti-aging serum. 1% bird's nest extract hydrolyzed by bromelain showed the ability to reduce DPPH (SC) radical scavenging and total oxidant activities were $82.5 \pm 2.5\%$ and 5.24 ± 0.5 mg AA/ml extract, respectively. The antioxidant in anti-aging serum was proportional to the additional bird's nest extract concentration and the bird's nest extract content did not significantly affect the pH of this serum. The tested concentrations of bird's nest extract supplemented to the anti-aging serum were 5, 10, 15, and 20%, the product was then evaluated sensory, assessed the change of pH, microbiological criteria and storage temperature. The results showed that the optimum concentration of bird's nest extract added to anti-aging serum was 10% and the product was stable when stored at 25 ± 2 and $40 \pm 2^\circ\text{C}$ after 3 months of research. Therefore, the selected concentration of bird's nest extract was 10% for further studies to develop anti-aging serum product.

Keywords: anti-aging serum, Bird's nest extract, DPPH free radical scavenging activity, total oxidant activity.

Classification number: 2.11

<10%, bảo quản ở nhiệt độ phòng trong suốt quá trình nghiên cứu.

Chuẩn bị dịch chiết yến sào: dịch chiết yến sào được chuẩn bị theo phương pháp của Trương Hải Bằng và cs (2017) [9]. Tổ yến được ngâm trong nước cất với tỷ lệ 1/100 (w/v) trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được gia nhiệt ở 100°C trong 1h. Làm nguội hỗn hợp đến 50°C , bổ sung 0,5% enzyme bromelain, thủy phân ở 60°C trong 3h. Bất hoạt enzyme ở 95°C trong 15 phút, làm nguội đến nhiệt độ phòng, ly tâm, thu dịch chiết. Dịch chiết được bảo quản ở 4°C để tiếp tục nghiên cứu.

Công thức serum nghiên cứu: serum được thực hiện theo công thức của Smriti Ojha và cs (2019) [6] với một số điều chỉnh cho phù hợp, cụ thể trong bảng 1.

Bảng 1. Công thức serum nền và serum chống lão hoá bổ sung dịch chiết yến sào.

Pha	Thành phần	Công thức nghiên cứu (%)				
		M0	M1	M2	M3	M4
A	Xathangum	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Glycerin	5	5	5	5	5
	Nước cất	91,29	86,29	81,29	76,29	71,29
B	Span 80	2	2	2	2	2
	Tween 20	1	1	1	1	1
	Sandalwood oil	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
C	Dịch chiết yến sào	0	5	10	15	20
D	Chất bảo quản	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Chuẩn bị các mẫu serum: nguyên liệu được cân chính xác theo tỷ lệ trong bảng 1. Gia nhiệt pha A và B lên $75 \pm 1^\circ\text{C}$. Khi nhiệt độ 2 pha đạt $75 \pm 1^\circ\text{C}$, thêm từ từ pha B vào pha A, đồng hóa trong thời gian 5 phút ở vận tốc 9.000 vòng/phút. Sau đó, hỗn hợp được khuấy liên tục cho đến khi nhiệt độ giảm còn $45 \pm 2^\circ\text{C}$, bổ sung pha C và D cho từng công thức theo tỷ lệ trên, khuấy 90 phút ở 500 ± 5 vòng/phút, để sản phẩm ổn định, rót hộp và sử dụng cho những nghiên cứu tiếp theo.

Hóa chất phân tích

Enzym bromelain (Merck), DPPH (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Sigma-Aldrich), axit ascorbic (Merk), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merk), Na_3PO_4 (Merk), H_2SO_4 (Merk), còn 96°C .

Phương pháp đánh giá

Xác định khả năng khử gốc tự do DPPH theo phương pháp của Blois và cs (1958) [10]. Các phép đo quang phổ được thực hiện ở bước sóng 517 nm bằng máy quang phổ UV-Vis (DU 800, Beckman Coulter, Fullerton, CA, USA). Khả năng bắt gốc tự do DPPH (SC) được tính như sau:

$$SC\% = \left[1 - \frac{(A_m - A_{mt})}{A_c} \right] \times 100$$

Trong đó: A_m là độ hấp thụ của mẫu ở 517 nm; A_{mt} là độ hấp thụ của mẫu trắng ở 517 nm; A_c là độ hấp thụ của mẫu kiểm soát ở 517 nm.

Xác định tổng năng lực khử theo phương pháp của Prieto và cs (1999) [11]. Axit ascorbic được sử dụng làm chất chuẩn.

Xác định pH, độ nhớt của các công thức serum nghiên cứu theo phương pháp của Smriti Ojha và cs (2019) [6]. Các phép đo được thực hiện trên máy đo pH model S220 - K (Mettler Toledo, Thụy Sĩ).

Chỉ tiêu cảm quan sản phẩm serum được đánh giá theo phương pháp đánh giá sự yêu thích sản phẩm dựa trên thang điểm Hedonic của Smriti Ojha (2019), Shan Sasidharan (2014), Yutaka Inoue (2014) [6, 12, 13].

Đánh giá tính ổn định sản phẩm theo phương pháp tăng tốc của Shan Sasidharan và cs (2014) [12].

Chỉ tiêu vi sinh được xác định theo các phương pháp sau: tổng

số vi sinh vật hiếu khí (ISO 21149:2017), tổng số nấm men, nấm mốc (ISO 16212:2017), *Candida albicans* (ISO 18416:2015), *Pseudomonas aeruginosa* (ISO 22717:2015), *Staphylococcus aureus* (ISO 22718:2015) [14-18].

Phân tích thống kê

Các thí nghiệm được thực hiện lặp lại 03 lần. Dữ liệu thể hiện dưới dạng trung bình $\pm$ SD và được phân tích bằng phân tích phương sai one - way ANOVA.

Kết quả và thảo luận

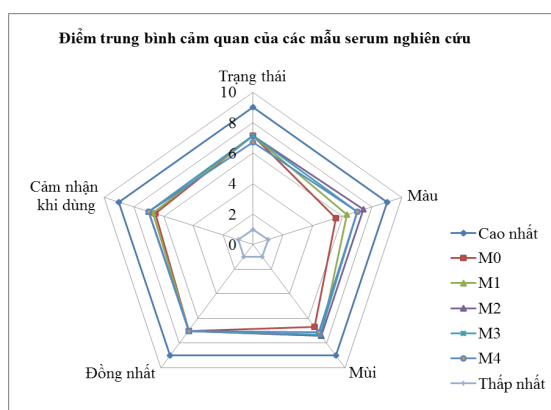
Khả năng khử gốc tự do DPPH, tổng năng lực khử của dịch chiết yến sào

Kết quả đánh giá khả năng khử gốc tự do DPPH (SC), tổng năng lực khử của dịch chiết yến sào (1%) tương ứng là $82,5 \pm 2,5\%$ và $5,24 \pm 0,5$ mg axit ascorbic/ml dịch. Kết quả này tương tự những kết quả đã công bố trước đây của chúng tôi [9]. Điều này được giải thích bởi sự có mặt của các axit amin có hoạt tính, đặc biệt là các axit amin thơm có trong dịch chiết yến sào. Các axit amin thơm này liên quan đến việc biến ROS thành một phân tử ổn định bằng cách cho electron, do đó làm tăng khả năng chống oxy hóa của dịch chiết yến sào [19].

Đánh giá cảm quan, cảm nhận sau khi dùng và pH mẫu serum chống lão hóa

Để tìm ra tỷ lệ dịch chiết yến sào thích hợp bổ sung vào serum chống lão hóa, chúng tôi tiến hành khảo sát các thông số như sau: cảm quan sản phẩm, cảm nhận sau khi dùng và pH của serum. Mẫu nghiên cứu bao gồm: mẫu serum không bổ sung hoạt chất theo công thức của nhóm tác giả Smriti Ojha (2019) và mẫu bổ sung dịch chiết yến sào với nồng độ 5, 10, 15, 20% (Pha C).

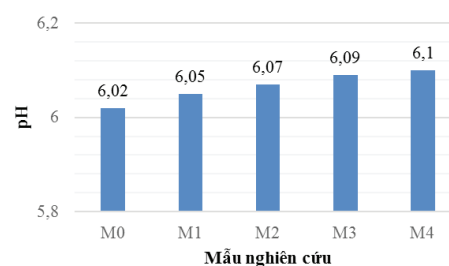
Cảm quan và cảm nhận sau khi dùng mẫu serum nghiên cứu: chỉ tiêu cảm quan và cảm nhận sản phẩm serum được đánh giá theo phương pháp đánh giá sự yêu thích sản phẩm dựa trên thang điểm Hedonic theo nghiên cứu của nhóm tác giả Smriti Ojha (2019), Shan Sasidharan (2014), Yutaka Inoue (2014) [6, 12, 13]. Có 7 thành viên tham gia đánh giá mẫu. Kết quả ở hình 1 là giá trị điểm trung bình của 7 thành viên.



Hình 1. Điểm trung bình cảm quan của các mẫu nghiên cứu.

Kết quả hình 1 cho thấy, tổng hợp các chỉ tiêu đánh giá thì mẫu M2 có điểm cao nhất và M0 có điểm thấp nhất. Sự khác biệt này là do tỷ lệ dịch chiết yến sào bổ sung của các mẫu khác nhau và chỉ tiêu quyết định sự chênh lệch điểm giữa các mẫu nghiên cứu là màu sắc và mùi. Dịch chiết yến sào có màu vàng nhẹ, mùi thơm đặc trưng của yến sào nên khi phối trộn vào các công thức nghiên cứu sẽ tạo cảm nhận khác nhau về màu và mùi. Từ kết quả này, theo đánh giá cảm quan và cảm nhận sau khi dùng, chúng tôi chọn mẫu M2.

pH: đối với mỹ phẩm sử dụng trên da, pH là một chỉ tiêu quan trọng. Các sản phẩm mỹ phẩm trên thị trường thường có pH nằm trong khoảng 4-7, đây là khoảng pH gần với giá trị pH sinh lý của da (4-6) [20]. Kết quả pH của các mẫu nghiên cứu được thể hiện ở hình 2. Sự sai khác giá trị pH ở 5 mẫu thử nghiệm không đáng kể, đều nằm trong khoảng cho phép và phù hợp với pH của da.



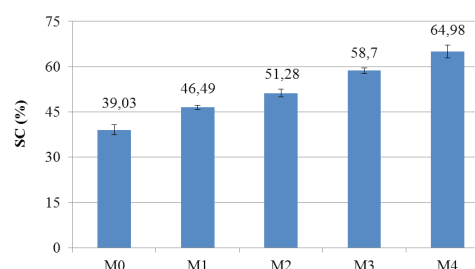
Hình 2. Giá trị pH của các mẫu serum nghiên cứu.

Trong kết quả nghiên cứu của chúng tôi, khi thay đổi các nồng độ dịch chiết yến sào khác nhau thì pH của 5 mẫu nghiên cứu dao động trong khoảng 6,02-6,10. Từ đó, có thể đưa ra kết luận, với nồng độ dịch chiết yến sào bổ sung 0-20% ảnh hưởng không đáng kể đến độ pH của serum.

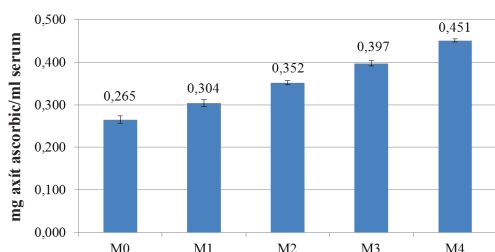
Khả năng khử gốc tự do DPPH, tổng năng lực khử của mẫu serum chống lão hoá

Mẫu serum chuẩn bị theo công thức của bảng 1 được pha loãng trong ethanol, ly tâm trong 25 phút ở 25°C, tốc độ 12.000 vòng/phút. Thu dịch sau ly tâm và bảo quản ở 4°C để tiếp tục nghiên cứu.

Khả năng khử gốc tự do DPPH, tổng năng lực khử của các mẫu serum được thể hiện ở hình 3 và 4.



Hình 3. Khả năng khử gốc tự do DPPH của các mẫu serum nghiên cứu.



Hình 4. Tổng năng lực khử của các mẫu serum nghiên cứu.

Kết quả cho thấy, khả năng chống oxy hóa của các mẫu serum tỷ lệ thuận với nồng độ dịch chiết yến sào bổ sung. Cụ thể, khả năng khử gốc tự do DPPH (SC) tăng từ 39,03 (M0) lên 64,98% (M4) và tổng năng lực khử tăng từ 0,265 lên 0,451 mg axit ascorbic/ml serum. Đây là một trong những công bố đầu tiên ở Việt Nam về khả năng chống oxy hóa của dịch chiết yến sào Khánh Hòa trong sản phẩm mỹ phẩm và kết quả này mở ra khả năng ứng dụng dịch chiết yến sào vào thực tế sản xuất với quy mô lớn.

Đánh giá độ ổn định của mẫu serum chống lão hóa

Chúng tôi đánh giá độ ổn định của serum chống lão hóa có bổ sung dịch chiết yến sào theo phương pháp tăng tốc của Shan Sasidharan và cs (2014) thông qua các chỉ tiêu cảm quan, pH và vi sinh. 5 mẫu serum được bảo quản đồng thời ở 2 chế độ (25±2 và 40±2°C) trong 3 tháng. Sau mỗi tháng, các thông số được đánh giá để thu thập số liệu. 5 sản phẩm có độ pH ổn định ở cả 2 chế độ nghiên cứu (bảng 2), vi sinh đạt theo Thông tư 06/2011/TT-BYT quy định về quản lý mỹ phẩm của Bộ Y tế (bảng 3). Tuy nhiên, đối với mẫu bổ sung 15 và 20% dịch chiết yến sào, sau 3 tháng bảo quản ở điều kiện 40±2°C thì màu sắc chuyển từ màu trắng ngà sang màu vàng nhạt. Kết quả này có thể được giải thích là do ở nhiệt độ và nồng độ dịch chiết yến sào cao dẫn đến sự oxy hóa một số hợp chất có trong sản phẩm gây nên sự biến đổi màu.

Bảng 2. pH của các mẫu khi bảo quản ở 25±2 và 40±2°C.

Điều kiện bảo quản	Thời gian bảo quản, (tháng)	Mẫu đánh giá				
		M0	M1	M2	M3	M4
25±2°C	0	6,02±0,01	6,05±0,02	6,07±0,02	6,09±0,03	6,10±0,02
	1	6,01±0,01	6,03±0,01	6,07±0,01	6,08±0,01	6,10±0,02
	2	6,00±0,02	6,02±0,02	6,04±0,01	6,08±0,01	6,08±0,01
	3	6,00±0,01	6,01±0,01	6,04±0,01	6,06±0,02	6,08±0,01
40±2°C	0	6,02±0,01	6,05±0,02	6,07±0,02	6,09±0,03	6,10±0,02
	1	6,02±0,02	6,03±0,01	6,06±0,01	6,07±0,01	6,10±0,01
	2	6,01±0,01	6,01±0,01	6,05±0,02	6,06±0,01	6,08±0,01
	3	6,00±0,02	6,01±0,02	6,05±0,01	6,05±0,02	6,07±0,02

Bảng 3. Màu sắc và vi sinh của các mẫu khi bảo quản ở 25±2 và 40±2°C.

Điều kiện bảo quản	Thời gian bảo quản (tháng)	Mẫu đánh giá							
		M0		M1		M2		M3	
		Màu sắc	Vi sinh	Màu sắc	Vi sinh	Màu sắc	Vi sinh	Màu sắc	Vi sinh
25±2°C	0	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	1	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	2	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	3	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
40±2°C	0	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	1	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	2	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	TN	Đạt
	3	T	Đạt	T	Đạt	T	Đạt	VN	Đạt

Ghi chú: T: trắng; TN: trắng ngà; VN: vàng nhạt.

Kết luận

Từ những kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đưa ra kết luận như sau:

Dịch chiết yến sào (1%) thủy phân bằng enzyme bromelain có khả năng khử gốc tự do DPPH (SC) là 82,5±2,5%, tổng năng lực khử 5,24±0,5 mg axit ascorbic/ml dịch.

Khả năng khử gốc tự do DPPH, tổng năng lực khử của các mẫu serum tỷ lệ thuận với nồng độ dịch chiết yến sào bổ sung. Cụ thể, khả năng khử gốc tự do DPPH (SC) tăng từ 39,03 (M0) tăng lên 64,98% (M4) và tổng năng lực khử tăng từ 0,265 lên 0,451 mg axit ascorbic/ml serum.

Dịch chiết yến sào ảnh hưởng không đáng kể đến pH của sản phẩm. Với nồng độ dịch chiết yến sào bổ sung 10%, mẫu serum cho giá trị cảm quan và cảm nhận sau khi sử dụng được đánh giá cao nhất.

Chọn nồng độ dịch chiết yến sào 10% bổ sung vào serum chống lão hóa để phục vụ cho các nghiên cứu sâu hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Shi Kin Tai, et al. (2017), "A mini review on medicinal effects of edible Bird's nest", *Letters in Health and Biological Sciences*, **2(1)**, pp.65-67.
- [2] Sue-Siang The, Zheng-Feei Ma (2018), "Bioactive components and pharmacological properties of edible Bird's nest", *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, **103**, pp.29-34.
- [3] Bùi Thị Hạnh và cs (2017), *Nghiên cứu quy trình sản xuất sản phẩm dịch chiết có đặc giàu hoạt tính chống oxy hóa từ yến sào Khánh Hòa*, Báo cáo tổng kết đề tài nghiên cứu khoa học cấp tỉnh, Sở KH&CN tỉnh Khánh Hòa.
- [4] Chooi Ling Lim, et al. (2015), "Antioxidant activity of the sea Bird Nest (*Eucaema cottonii*) and its radical scavenging effect on human keratinocytes", *Journal of Medical and Bioengineering*, **4(6)**, pp.461-469.
- [5] A.M. Juncan, C. Lung (2016), "Formulation and optimizing of a anti-aging cosmetic cream", *Studia UBB Physica*, **61**, pp.101-110.
- [6] Smriti Ojha, et al. (2019), "Formulation and evaluation of face serum containing bee venom and aloe vera gel", *World Journal of Pharmaceutical Research*, **8(2)**, pp.1100-1105.
- [7] André O. Barel, et al. (2009), "Handbook of cosmetic science: an introduction to principles and applications", *Informa. Healthcare USA*, **Part I**, pp.291-301.
- [8] Т.В. Пучкова (2010), "Косметическая: Современная косметика интенсивного действия", *М. Школа Косметических Химиков*.
- [9] Trương Hải Bằng, Bùi Thị Hạnh, Ngô Văn Quốc (2017), "Studying factors affecting enzyme hydrolysis process of Khanh Hoa swiftlet nest", *International Journal of Innovative and Applied Research*, **5(8)**, pp.108-114.
- [10] M.S. Blois (1958), "Antioxidant determinations by the use of a stable free radical", *Nature*, **181**, pp.1199-1200.
- [11] P.P.M. Prieto, M. Aguilar (1999), "Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: specific application to the determination of vitamin E", *Analytical Biochemistry*, **269**, pp.337-341.
- [12] Shan Sasidharan, Pyarry Joseph, Junise (2014), "Formulation and evaluation of fairness serum using polyherbal extracts", *International Journal of Pharmacy*, **4(3)**, pp.105-112.
- [13] Yutaka Inoue, et al. (2014), "Evaluation of formulation properties and skin penetration in the same additive-containing formulation", *Results in Pharma. Sciences*, **4**, pp.42-49.
- [14] ISO 21149:2017 Cosmetics - Microbiology - Enumeration and detection of aerobic mesophilic bacteria.
- [15] ISO 16212:2017 Cosmetics - Microbiology - Enumeration of yeast and mould.
- [16] ISO 18416:2015 Cosmetics - Microbiology - Detection of *Candida albicans*.
- [17] ISO 22717:2015 Cosmetics - Microbiology - Detection of *Pseudomonas aeruginosa*.
- [18] ISO 22718:2015 Cosmetics - Microbiology - Detection of *Staphylococcus aureus*.
- [19] Nur'Aliah Dauda, et al. (2019), "Edible Bird's nest: physicochemical properties, production, and application of bioactive extracts and glycopeptides", *Food Reviews International*, DOI: 10.1080/87559129.2019.1696359.
- [20] V. Shi, K. Tran, P. Lio (2012), "A comparison of physicochemical properties of a selection of modern moisturizers: hydrophilic index and pH", *Journal of Drugs in Dermatology*, **11(5)**, pp.633-636.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết 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 viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, 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.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

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.

Đối tượng và phương pháp

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...

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.

Bàn luận

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.

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.

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 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

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...

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).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này in đậm).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa 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.

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 Y - dược học

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 62 - Number 11 - November 2020

Biến tính vải sợi cotton bằng các copolyme alkylmethacrylate siêu kỵ nước.

Lê Đức Mạnh, Đinh Thị Vân, Nguyễn Chí Cường

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong môi trường nước của composite polyaniline-gương sen.

Đặng Kim Tại, Nguyễn Thị Mộng Tuyền

Thành phần hóa học tinh dầu loài Tiểu sim (*Rhodamnia dumetorum* (Poir.) Merr. & Perry) và Trâm tích lan (*Syzygium zeylanicum* (L.) DC.).

Trần Hậu Khanh, Phạm Hồng Ban, Trần Minh Hỷ

Đánh giá rủi ro do hạn hán cho khu vực Trung Trung Bộ.

Huỳnh Thị Lan Hương, Nguyễn Xuân Hiền, Nguyễn Thị Thanh, Nguyễn Thị Lan

Phân tích diễn biến lũ lụt và khô hạn ở Đồng bằng sông Cửu Long trong 20 năm gần đây.

Lê Anh Tuấn

Đặc điểm sinh học và định danh chủng vi khuẩn *Bacillus altitudinis* T1008 phân lập từ đất nhiễm mặn.

Nguyễn Đức Thành, Nguyễn Thế Quyết, Hà Viết Cường, Đỗ Tấn Dũng, Đào Thị Thu Hằng, Phạm Thị Lý Thu, Phạm Xuân Hội

Nghiên cứu khả năng sinh tổng hợp protease của một số chủng nấm mốc thuộc chi *Aspergillus*.

Nguyễn Thị Minh Khanh, Nguyễn Thị Trang, Lê Hồng Quang, Phạm Thị Lan Anh

Nghiên cứu và ứng dụng học máy dự báo hệ số cố kết của đất yếu tại một số khu vực ven biển Bắc Bộ.

Nguyễn Đức Mạnh, Hồ Sỹ An, Phạm Bá Khải, Nguyễn Đình Trung, Lê Anh Đức

Hệ thống tự động giám sát và điều khiển trên nền công nghệ Wifi.

Nguyễn Trần Hải Minh, Nguyễn Cao Trí, Phạm Quang Minh, Đỗ Trí Nhựt

Nghiên cứu động lực học thiết bị thí nghiệm gối cầu tải trọng 6.400 tấn.

Phạm Đình Nam, Thái Hà Phi, Trần Xuân Bộ, Nguyễn Ngọc Hải

Đo lường kiểm tra biên dạng chi tiết phay CNC bằng ánh sáng cấu trúc.

Ngô Anh Vũ, Bùi Vũ Hùng

Nghiên cứu điều chế dược chất phóng xạ ^{18}F -Choline tại Bệnh viện Trung ương Quân đội 108.

Vũ Thanh Quang, Hà Ngọc Khoán, Bùi Thanh Rin, Nguyễn Trung Dũng, Phạm Tuấn Linh, Đoàn Thị Thu Hiền

Ảnh hưởng của phụ gia dẫn điện graphite đến khả năng điện hấp phụ NaCl của điện cực carbon hoạt tính.

Đường Quốc Lộ, Huỳnh Lê Thanh Nguyên, Trần Thanh Nhựt, Nguyễn Thái Hoàng, Nguyễn Thị Thơm, Võ Thị Kiều Anh, Đinh Thị Mai Thanh, Nguyễn Thị Thu Trang, Phạm Gia Vũ, Trần Đại Lâm, Phạm Thị Năm, Lê Viết Hải

Ứng dụng dịch chiết yến sào vào serum chống lão hóa.

Bùi Thị Hạnh, Trịnh Thị Hồng Vân, Lê Thị Hồng Vân, Đoàn Thị Hiệp, Nguyễn Thị Mỹ Oanh, Nguyễn Thị Thanh Nguyệt

1 Denaturation of cotton fabric by superhydrophobic alkyl methacrylate copolymers.

Duc Manh Le, Thi Van Dinh, Chi Cuong Nguyen

7 Investigation of the adsorption abilities of Cu^{2+} in aqueous media by polyaniline-lotus seed pod composite.

Kim Tai Dang, Thi Mong Tuyen Nguyen

12 Chemical composition of essential oils of *Rhodamnia dumetorum* (Poir.) Merr. & Perry and *Syzygium zeylanicum* (L.) DC.

Hau Khanh Tran, Hong Ban Pham, Minh Hoi Tran

17 Drought risk assessment in Mid-Central Vietnam.

Thi Lan Huong Huynh, Xuan Hien Nguyen, Thi Thanh Nguyen, Thi Lan Nguyen

22 Analysis of flood and drought variability in the Mekong River Delta in the last 20 years.

Anh Tuan Le

28 Identification and biological characteristics of *Bacillus altitudinis* strain T1008 isolated from affected saline soils.

Duc Thanh Nguyen, The Quyet Nguyen, Viet Cuong Ha, Tan Dung Do, Thi Thu Hang Dao, Thi Ly Thu Pham, Xuan Hoi Pham

33 Investigation of protease biosynthesis of some molds of the genus *Aspergillus*.

Thi Minh Khanh Nguyen, Thi Trang Nguyen, Hong Quang Le, Thi Lan Anh Pham

38 Prediction of consolidation coefficient of soft soil using machine learning in some areas of North coast Vietnam.

Duc Manh Nguyen, Sy An Ho, Ba Khai Pham, Dinh Trung Nguyen, Anh Duc Le

45 Design of Wifi-based remote monitoring and control system.

Tran Hai Minh Nguyen, Cao Tri Nguyen, Quang Minh Pham, Tri Nhut Do

49 A research on the dynamics of laboratory equipment called bridge bearings with a capacity of 6,400 tons.

Dinh Nam Pham, Ha Phi Thai, Xuan Bo Tran, Ngoc Hai Nguyen

54 Using structured light to measure and supervise the profile of part milled by CNC machine.

Anh Vu Ngo, Vu Hung Bui

59 A study on preparation of ^{18}F -Choline radiopharmaceutical at 108 Military Central Hospital.

Thanh Quang Vu, Ngoc Khoan Ha, Thanh Rin Bui, Trung Dung Nguyen, Tuan Linh Pham, Thi Thu Hien Doan

64 Effect of graphite conductor on NaCl electrosorption capacity of activated carbon electrode.

Quoc Lo Duong, Le Thanh Nguyen Huynh, Thanh Nhut Tran, Thai Hoang Nguyen, Thi Thom Nguyen, Thi Kieu Anh Vo, Thi Mai Thanh Dinh, Thi Thu Trang Nguyen, Gia Vu Pham, Dai Lam Tran, Thi Nam Pham, Viet Hai Le

69 Application of bird's nest extract to anti-aging serum.

Thi Hanh Bui, Thi Hong Van Trinh, Thi Hong Van Le, Thi Hiep Doan, Thi My Oanh Nguyen, Thi Thanh Nguyệt Nguyen