

p-ISSN 1859-4794 * e-ISSN 2615-9929



TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

B

Tập 64 - Số 8 - Tháng 8 năm 2022

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

Châu Văn Minh - Viện Hàn lâm KH&CN 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
Trần Thanh Hải - Trường Đại học Mỏ - Địa chất
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 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 Nghiêm - Trường Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh
Mai Trọng Nhuận - Đại học Quốc gia Hà Nội
Trần Hữu Phúc - Hội đồng GS Nhà nước
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

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP PHỤ TRÁCH

Nguyễn Thị Hương Giang

PHÓ TỔNG BIÊN TẬP

Nguyễn Thị Hải Hằng

TRƯỞNG BAN BIÊN TẬP

Phạm Thị Minh Nguyệt

TRƯỞNG BAN TẠP CHÍ ĐIỆN TỬ

Vũ Văn Hưng

TRƯỞNG BAN TRỊ SỰ

Lương Ngọc Quang Hưng

TRÌNH BÀY

Đinh Thị Luận

EDITORIAL COUNCIL

Chau Van Minh - Vietnam Academy of Science and Technology
Nguyen Viet Anh - National University of Civil Engineering
Bui Chi Bui - 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, VNU, Hanoi
Vu Minh Giang - VNU, Hanoi
Truong Nam Hai - Vietnam Academy of Science and Technology
Tran Thanh Hai - Hanoi University of Mining and Geology
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, VNU, 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 - VNU, Hanoi
Tran Huu Phuc - The State Council for Professorship
Nguyen Thanh Phuong - Can Tho University
Nguyen Thanh Thuy - University of Engineering and Technology, VNU, Hanoi
Pham Hung Viet - University of Science, VNU, Hanoi

EXECUTIVE DEPUTY EDITOR-IN-CHIEF

Nguyen Thi Huong Giang

DEPUTY EDITOR

Nguyen Thi Hai Hang

HEAD OF EDITORIAL BOARD

Pham Thi Minh Nguyet

HEAD OF E-JOURNAL BOARD

Vu Van Hung

HEAD OF ADMINISTRATION

Luong Ngoc Quang Hung

ART DIRECTOR

Đinh Thị Luận

TÒA SOẠN

113 Trần Duy Hưng - Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: (84.24) 39436793; Fax: (84.24) 39436794
Email: khoahocvacongnghevietnam@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: khoahocvacongnghevietnam@most.gov.vn
E-journal: b.vjst.vn

GIẤY PHÉP XUẤT BẢN

Số 459/GP-BTTTT ngày 20/7/2021

Giá: 18000^d

PUBLICATION LICENCE

No. 459/GP-BTTTT 20th July 2021

Phân tích sự khác biệt về thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong mẫu nước chiết từ quả dâu tây ở Đà Lạt và Mộc Châu

Hà Lan Anh^{1*}, Đặng Đức Nhận¹, Trần Minh Quỳnh², Vũ Thị Hiền¹

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

²Trung tâm Chiếu xạ Hà Nội, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam, Km 12, đường 32, xã Minh Khai, quận Bắc Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/5/2022; ngày chuyển phản biện 24/5/2022; ngày nhận phản biện 22/6/2022; ngày chấp nhận đăng 27/6/2022

Tóm tắt:

Các mẫu dâu tây thu thập tại Mộc Châu (Sơn La) và Đà Lạt (Lâm Đồng) được chiết nước bằng phương pháp chân không - đông lạnh và phân tích thành phần đồng vị bền trong nước trên hệ phân tích đồng vị trong nước LWIA-24D. Kết quả cho thấy, ở mức ý nghĩa thống kê $\alpha=0,05$, có sự khác biệt rõ ràng giữa thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu tại Mộc Châu và Đà Lạt với các giá trị $p<0,001$. Cụ thể, giá trị $\delta^2\text{H}$ trung bình trong nước chiết từ dâu tây trồng ở Mộc Châu (-42,83‰) cao hơn so với giá trị thu được trong mẫu trồng ở Đà Lạt (-53,99‰). Ngược lại, giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trung bình trong nước dâu tây thu ở Mộc Châu (-9,25‰) lại thấp hơn so với giá trị ghi nhận được với mẫu thu ở Đà Lạt (-5,67‰). Ngoài ra, các giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu dâu tây thu tại mỗi vùng có mối tương quan chặt chẽ và có thể phân biệt được dựa vào vị trí của đường tương quan so với đường nước khí tượng toàn cầu (GMWL).

Từ khóa: dâu tây, Đà Lạt, Mộc Châu, thành phần đồng vị bền.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Mở đầu

Dâu tây là cây lâu năm, thân thảo thuộc chi *Fragaria* trong họ Hoa hồng (*Rosaceae*). Quả dâu tây thường có màu đỏ khi chín, nhưng cũng có thể là màu xanh lá cây, trắng hoặc hơi vàng ở các loài hoặc giống khác nhau. Có hơn 20 loài được đặt tên và nhiều giống lai khác nhau. Dâu tây phổ biến nhất được trồng thương mại là giống dâu tây vườn (*Fragaria x ananassa*). Hiện nay, dâu tây được trồng rộng rãi trên khắp thế giới chủ yếu ở các vùng ôn đới [1].

Dâu tây chứa ít calo, thơm ngon và tốt cho sức khỏe. Chúng là nguồn cung cấp nhiều vitamin, khoáng chất và các hợp chất chống oxy hóa như polyphenol, anthocyanin, quercetin, catechin. Các nghiên cứu khoa học đã chứng minh dâu tây là loại hoa quả có lợi cho sức khỏe như giảm cholesterol, huyết áp, kháng viêm, tốt cho sức khỏe tim mạch. Hơn nữa, quả dâu tây có thể giúp ngăn ngừa sự đột biến lớn về lượng đường trong máu và lượng insulin. Tác dụng bảo vệ sức khỏe của dâu tây có thể được thúc đẩy bởi axit ellagic và ellagitannin đã được chứng minh là có khả năng ngăn chặn sự phát triển của tế bào ung thư. Vì vậy, dâu tây là một bổ sung tuyệt vời cho chế độ ăn uống lành mạnh [2-5].

Tại Việt Nam, dâu tây được biết đến là một loại quả đặc sản của Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng. Người Pháp đã mang giống dâu tây đến trồng ở Đà Lạt từ những năm 1940. Thành phố cao nguyên này có điều kiện thổ nhưỡng và khí hậu thích hợp nhất để trồng dâu tây. Có thể nói rằng, dâu tây Đà Lạt

nổi tiếng nhất trong các loại dâu tây trồng ở Việt Nam. Trong khoảng 10 năm gần đây, dâu tây được trồng, phát triển và là loại cây mang lại hiệu quả kinh tế cao ở huyện Mộc Châu, tỉnh Sơn La. Với thời tiết mát mẻ quanh năm, dâu tây trồng tại Mộc Châu có sản lượng lớn và chất lượng cao, có vị thơm ngon và ngọt đậm đà. Ngoài Mộc Châu, các tỉnh Lào Cai, Hòa Bình cũng đang áp dụng mô hình trồng dâu tây. Mô hình này có thể giúp cải thiện cuộc sống người nông dân, cung cấp cho thị trường những sản phẩm nông sản chất lượng, đồng thời đáp ứng nhu cầu sử dụng trái cây sạch của người tiêu dùng Việt Nam [6].

Trong những năm gần đây, người tiêu dùng hướng đến có một chế độ ăn lành mạnh. Đặc biệt, người tiêu dùng ngày càng có nhu cầu tìm hiểu, theo dõi nhãn thực phẩm. Theo nghiên cứu về đánh giá sở thích của người tiêu dùng cho thấy, trong một số trường hợp họ sẵn sàng trả tiền cho các nhãn bảo vệ theo nguồn gốc (Protected designation of origin - PDO) và nhãn bảo vệ theo chỉ dẫn địa lý (Protected geographical indications - PGI). Người tiêu dùng luôn muốn biết thực phẩm của họ đến từ đâu và bao gồm những gì [7].

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu công bố về chất lượng, lợi ích về sức khỏe cũng như xác thực nguồn gốc của quả dâu tây bằng các kỹ thuật phân tích hóa và đồng vị bền [5, 8-11]. Tuy nhiên tại Việt Nam, các nghiên cứu khoa học về quả dâu tây chưa có nhiều, các công bố chủ yếu về chọn tạo giống [12, 13]. Bên cạnh đó, dâu tây chỉ trồng được ở khu vực khí hậu mát. Gần đây, do nhu cầu tiêu thụ dâu tây trong nước cao nên đã xảy ra một số vụ việc giả mạo nguồn

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

Differences in stable isotope compositions $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in water samples extracted from strawberries in Da Lat and Moc Chau

Lan Anh Ha^{1*}, Duc Nhan Dang¹,
Minh Quynh Tran², Thi Hien Vu¹

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

²Hanoi Irradiation Center, Vietnam Atomic Energy Institute, Km 12,
Road 32, Minh Khai Commune, Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

Received 20 May 2022; revised 22 June 2022; accepted 27 June 2022

Abstract:

Strawberry samples were collected from Dalat and Mocchau regions and extracted by a cryogenic vacuum method. Stable isotope compositions $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the extracted water were then analysed by a Liquid Water Isotope Analyzer (LWIA-24D). The evaluated results showed that, at the statistical significance level $\alpha=0.05$, the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values obtained at Mocchau and Dalat samples are clearly different ($p<0.001$). In detail, the mean value of $\delta^2\text{H}$ for strawberries grown in Mocchau (-42.83‰) was more enriched than that in Dalat (-53.99‰). In contrast, the value of $\delta^{18}\text{O}$ for strawberries grown in Mocchau (-9.25‰) is more depleted than in Dalat (-5.67‰). In addition, the $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values in each region are strongly correlated and can be distinguished based on the position of the correlation line relative to the global meteoric water line.

Keywords: Dalat, Mocchau, stable isotope composition, strawberry.

Classification number: 1.4

gốc để nâng giá bán sản phẩm [14, 15]. Các đồng vị bền ^2H , ^{18}O và tỷ lệ của chúng so với đồng vị nhẹ tương ứng ^1H và ^{16}O đã được chứng minh là có căn cứ khoa học đáng tin cậy để đánh giá xuất xứ của sản phẩm. Đây có thể sẽ là một công cụ khoa học đầy hứa hẹn trong việc truy xuất nguồn gốc thực phẩm [9-11, 16-19].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi bước đầu phân tích thành phần đồng vị bền ^2H và ^{18}O trong nước chiết từ quả dâu tây ở 2 vùng trồng nổi tiếng của Việt Nam là Đà Lạt và Mộc Châu. Việc đánh giá sự khác biệt về dấu hiệu đồng vị bền trong mẫu dâu tây của 2 vùng này sẽ tạo cơ sở hướng đến xác thực nguồn gốc địa lý của sản phẩm dâu tây, đồng thời góp phần phát triển một công cụ khoa học có độ tin cậy trong việc bảo vệ quyền lợi của người tiêu dùng.

2. Đối tượng và phương pháp thực nghiệm

Tổng số 90 mẫu dâu tây, bao gồm 50 mẫu được thu tại Mộc Châu (tọa độ 20.8340, 104.6259) và 40 mẫu thu thập ở Đà Lạt (tọa độ 11.7893, 108.4242). Các mẫu được lấy tại 3 thời điểm khác nhau từ tháng 12/2021 đến tháng 2/2022. Mẫu thu thập theo mỗi đợt được đưa về phòng thí nghiệm, thực hiện chiết tách nước và phân tích ngay. Mẫu được chiết nước để phân tích thành phần đồng vị bền ^2H và ^{18}O bằng phương pháp chân không - đông lạnh. Quy trình chuẩn bị mẫu được thực hiện theo quy trình chiết hoa quả tươi tại Phòng Thí nghiệm thủy văn đồng vị của Viện Khoa học và Kỹ thuật Hạt nhân và theo hướng dẫn Techdoc 1783 của Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Quốc tế (IAEA) [20, 21]. Mẫu nước sau khi chiết được cho vào các lọ 2 ml và phân tích trên hệ thiết bị phổ kế phân tích đồng vị trong nước LWIA-24D của Hãng LosGatos, Mỹ.

Thành phần đồng vị của các đồng vị bền ^2H và ^{18}O có trong mẫu được xác định dựa trên tỷ số giữa đồng vị nặng và nhẹ trong mẫu ($^2\text{H}/^1\text{H}$ và $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) so với tỷ số tương ứng trong mẫu chuẩn VSMOW (Vienna standard of mean ocean water), được ký hiệu tương ứng bằng $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ (‰) [20]. Các mẫu được đo lặp lại 3 lần và độ lệch chuẩn (SD) đạt được cho các giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ lần lượt là 0,01-0,5‰ và 0,01-0,2‰. Các mẫu chuẩn được sử dụng để tính toán hiệu chỉnh kết quả phân tích, bao gồm các mẫu chuẩn thực nghiệm của Hãng LosGatos LGR 1C, LGR 2C, LGR 3C, LGR 4C và mẫu chuẩn VSMOW2 do IAEA cung cấp. Thông tin cụ thể của các mẫu chuẩn được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thông tin các mẫu chuẩn.

TT	Tên mẫu	Vật liệu	$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ (‰)
1	LGR 1C	Nước	-154±0,5	-19,49±0,15
2	LGR 2C	Nước	-123,3±0,5	-16,24±0,15
3	LGR 3C	Nước	-97,3±0,5	-13,39±0,15
4	STD 4C	Nước	-51,6±0,5	-7,94±0,15
5	VSMOW2	Nước	0±0,3	0±0,02

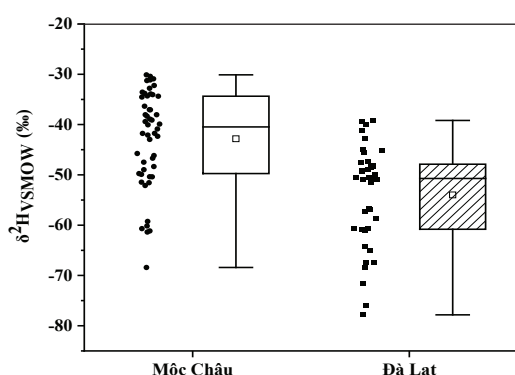
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Giá trị thành phần đồng vị bền của hydro $\delta^2\text{H}$

Kết quả phân tích thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ của 270 phép đo từ 90 mẫu dâu tây thu ở Mộc Châu và Đà Lạt được đánh giá thống kê, sử dụng kiểm định t và trình bày ở bảng 2 và hình 1.

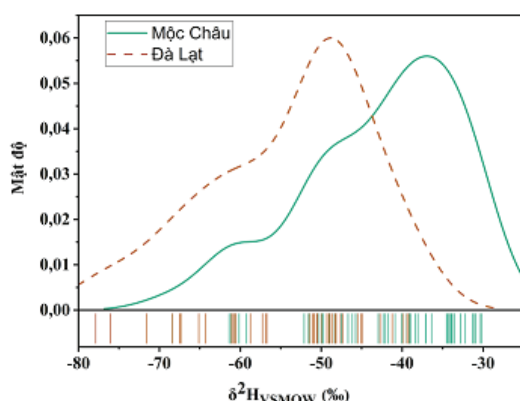
Bảng 2. Kết quả thống kê thành phần đồng vị $\delta^2\text{H}$.

$\delta^2\text{H}_{\text{VSMOW}}$ (‰)	Mộc Châu	Đà Lạt
Giá trị trung bình	-42,83	-53,99
Giá trị nhỏ nhất	-68,40	-77,83
Giá trị lớn nhất	-30,12	-39,19
Kiểm định t	7,70x10 ⁻⁷	
p ($\alpha=0,05$)		
n (số mẫu)	50	40



Hình 1. Biểu đồ hộp mô tả giá trị $\delta^2\text{H}$ trong mẫu nước dâu tây thu ở Mộc Châu và Đà Lạt.

Kết quả so sánh thống kê cho thấy, có sự khác biệt giữa giá trị $\delta^2\text{H}$ của các mẫu thuộc 2 vùng khác nhau ($p < 0,05$). Cụ thể, mẫu dâu tây thu ở Mộc Châu có giá trị $\delta^2\text{H}$ trung bình giàu hơn mẫu thu ở Đà Lạt. Trong quá trình quang hợp của thực vật, nước là nguồn duy nhất cung cấp hydro để quang hợp. Do đó, độ phân tán giá trị $\delta^2\text{H}$ trong nước chiết từ dâu tây là không lớn. Dạng phân bố các giá trị của mẫu từ cả 2 vùng khá tương đồng nhau (hình 2), nhưng khác nhau về độ lệch mật độ phân bố. Điều này cho thấy các yếu tố ảnh hưởng đến giá trị $\delta^2\text{H}$ như khí hậu, lượng mưa tại cả 2 vùng là tương đồng, nhưng mức độ ảnh hưởng đến khả năng phân tách đồng vị là khác nhau do sự khác nhau về độ cao so với mực nước biển cũng như đặc tính giống cây trồng.



Hình 2. Phân bố mật độ của giá trị $\delta^2\text{H}$ trong mẫu nước dâu tây thu ở Mộc Châu và Đà Lạt.

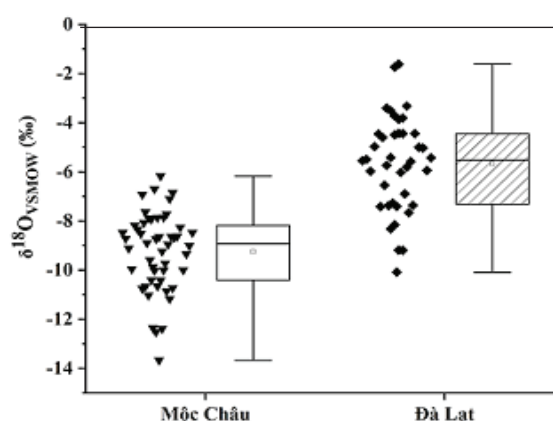
3.2. Giá trị thành phần đồng vị bền của ôxy

Bảng 3 và hình 3 mô tả giá trị thống kê kết quả phân tích $\delta^{18}\text{O}$ trong mẫu nước chiết của quả dâu tây. Kết quả cho thấy, ở mức ý nghĩa thống kê $\alpha = 0,05$, có sự khác biệt rõ ràng trong giá trị thành phần đồng vị $\delta^{18}\text{O}$ giữa 2 vùng Mộc Châu và Đà Lạt với giá trị $p = 2,48 \times 10^{-14}$. Ôxy được thực vật lấy từ nhiều nguồn khác nhau, bao gồm trong khí quyển, carbon dioxide và nước trong đất, vì vậy độ phân tán giá trị thành phần đồng vị của ôxy lớn hơn so với đồng vị hydro. Hơn nữa, các đồng vị ^{16}O và ^{18}O nặng hơn so với ^1H và ^2H , do vậy

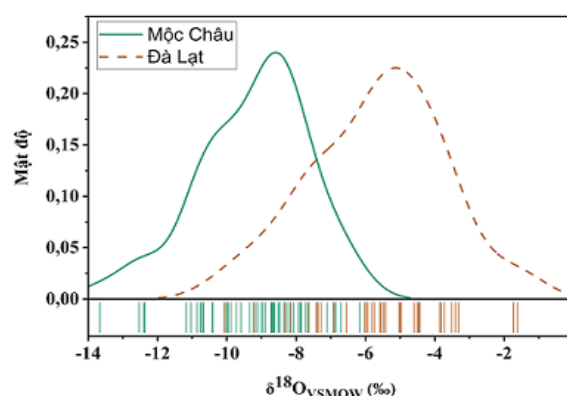
trong các quá trình bay hơi, khả năng phân tách đồng vị ôxy sẽ thấp hơn so với các đồng vị hydro, dẫn tới phân bố của các giá trị $\delta^{18}\text{O}$ (hình 4) trong mẫu nước phân tích đạt dạng phân bố chuẩn hơn các giá trị $\delta^2\text{H}$ (hình 2).

Bảng 3. Kết quả thống kê thành phần đồng vị $\delta^{18}\text{O}$.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} (\text{‰})$	Mộc Châu	Đà Lạt
Giá trị trung bình	-9,25	-5,67
Giá trị nhỏ nhất	-13,67	-10,08
Giá trị lớn nhất	-6,18	-1,61
Kiểm định t $p (\alpha = 0,05)$	$2,48 \times 10^{-14}$	
n (số mẫu)	50	40



Hình 3. Biểu đồ mô tả giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước dâu tây tại Mộc Châu và Đà Lạt.



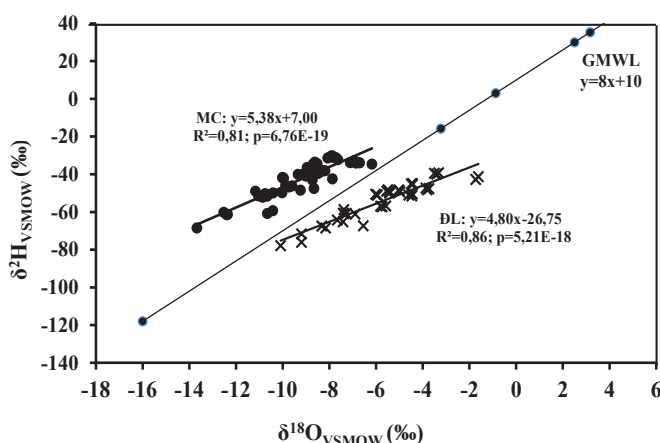
Hình 4. Phân bố mật độ của giá trị $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước dâu tây thu ở Mộc Châu và Đà Lạt.

Tỷ số đồng vị bị ảnh hưởng bởi các quá trình biến đổi vật lý, hóa học hay sinh học trong môi trường do hiệu ứng phân tách đồng vị. Hiệu ứng này là một quy luật phân bố trong tự nhiên. Ví dụ như đối với đồng vị bền của hơi ẩm gây mưa trong khí quyển, tỷ số đồng vị $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ phân bố theo quy luật giảm dần theo độ cao (hiệu ứng độ cao), từ biển vào lục địa (hiệu ứng lục địa), từ xích đạo về hai cực

(hiệu ứng vĩ độ) và theo mức tăng của lượng mưa (hiệu ứng lượng mưa). Thành phần đồng vị trong nước khí quyển còn thay đổi theo mùa. Ở vùng nhiệt đới, nước mưa vào mùa hè thường chứa ít đồng vị nặng hơn so với nước mưa vào mùa đông [22, 23]. Do đặc tính phụ thuộc của mức độ phân tách đồng vị vào nhiệt độ, vĩ độ, điều kiện tự nhiên như trên mà IAEA đã tư vấn cho các nước thành viên phương pháp sử dụng các giá trị thành phần đồng vị của hydro và ôxy là $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ cho việc mô tả đặc điểm nguồn gốc địa lý của các sản phẩm thực phẩm.

3.3. Phân biệt nguồn gốc địa lý của sản phẩm dựa vào giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$

Như đã nêu ở trên, do đặc điểm của sự phân tách các đồng vị hydro và ôxy xảy ra trong quá trình bốc hơi và ngưng tụ của chu trình nước mà mức độ phân tách đồng vị phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ, vĩ độ, điều kiện tự nhiên, do đó kết quả tỷ số đồng vị của nước trong sản phẩm sẽ bị ảnh hưởng bởi khí hậu địa phương. Giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ của mẫu nước chiết từ quả dâu tây của cả Mộc Châu và Đà Lạt có mối tương quan chặt chẽ ($R^2 > 0,80$) và ở mức ý nghĩa thống kê $\alpha = 0,05$ ($p < 0,005$). Hình 5 mô tả mối tương quan và sự phân biệt giá trị đồng vị bên trong mẫu nước chiết quả dâu tây từ 2 vùng địa lý là Mộc Châu và Đà Lạt.



Hình 5. Mối tương quan giữa các giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ thu được trong các mẫu nước dâu tây tại Mộc Châu (MC) và Đà Lạt (ĐL) so với GMWL.

Do đặc điểm địa lý đặc trưng, Mộc Châu thuộc vùng miền núi Tây Bắc. Cao nguyên Mộc Châu với địa hình tương đối bằng phẳng nằm trên hệ thống núi đá vôi, độ cao trung bình so với mực nước biển là 1.050 m. Mộc Châu có 4 mùa rõ rệt, với đặc điểm nổi bật là vùng khí hậu cao nguyên ôn hòa, mát mẻ quanh năm. Nhiệt độ trung bình/năm khoảng 18-20°C, lượng mưa trung bình/năm khoảng 1.500-1.600 mm và độ ẩm không khí trung bình là 85% [24]. Với ảnh hưởng của hệ thống núi đá vôi, nước ở Mộc Châu có sự trao đổi ôxy với cacbonat. Điều này đã được phản ánh thông qua vị

trí nằm bên trái của đường nước tương quan trong các mẫu dâu tây Mộc Châu so với GMWL (hình 5) [25]. Ngược lại, Đà Lạt không bị ảnh hưởng bởi các núi đá vôi như ở Mộc Châu. Bình sơn nguyên Đà Lạt có tuổi cổ nhất ở vùng cao nguyên Tây Nguyên, được thành tạo từ cuối kỷ Paleogen đến kỷ Mioxen với các bề mặt bazan được tích tụ trong các thung lũng, hồ cổ hoặc pediment. Bình sơn nguyên Đà Lạt có độ cao trung bình 1.500 m. Dọc theo ranh giới giữa Đà Lạt và huyện Lâm Hà, kéo dài từ khu vực Măng Lin phía bắc đến tận hồ Tuyền Lâm ở phía nam là các dãy núi có độ cao trên 1.600 m kéo dài liên tục theo hình cánh cung án ngữ phía tây thành phố. Các khối núi cấu tạo chủ yếu là các loại đá granit, chạy theo hướng đông bắc - tây nam, giữa các dãy núi là các thung lũng sâu. Đây là vùng núi cao thuộc phần rìa chuyển tiếp xuống cao nguyên Đức Trọng - Lâm Hà nên dốc nhiều về phía sườn tây nam. Do ảnh hưởng của độ cao và quần thể thực vật rừng thông bao quanh, thời tiết ở Đà Lạt mang đặc tính của miền ôn đới với 2 mùa rõ rệt là mùa mưa và mùa khô. Lượng mưa trung bình năm là 1.562 mm, độ ẩm 82% [26]. Chính vì sự khác biệt rõ rệt về vị trí địa lý và khí tượng, đường nước tương quan của mẫu dâu tây ở Đà Lạt nằm bên phải GMWL.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, việc đánh giá thành phần đồng vị bên $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước dâu tây lấy ở 2 vùng Đà Lạt và Mộc Châu đã được thực hiện. Các kết quả phân tích và đánh giá thống kê cho thấy có sự khác biệt rõ ràng về dấu hiệu đồng vị bên của hydro và ôxy trong các mẫu nước chiết từ mẫu dâu tây tại 2 vùng khảo sát. Ngoài ra, mối tương quan chặt chẽ giữa giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước chiết từ quả dâu tây ở mỗi vùng nghiên cứu cũng đã được chỉ ra. Các giá trị này tạo thành một đường nước bay hơi đặc trưng cho mẫu ở mỗi vùng địa lý khác nhau. Do ảnh hưởng của đặc điểm địa lý cũng như khí hậu địa phương mà vị trí của các đường đặc trưng của mẫu ở 2 vùng Mộc Châu và Đà Lạt được phân biệt rõ ràng so với GMWL. Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh rõ ràng đặc điểm đặc trưng của giá trị $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong các mẫu nước chiết từ quả dâu tây tại các vùng khác nhau có thể được sử dụng làm căn cứ khoa học tin cậy trong việc truy xuất hay xác thực nguồn gốc địa lý sản phẩm dâu tây nói riêng và nông sản nói chung.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sỹ, tiến sỹ trong nước của Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata). Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Britannica (2022), "Strawberry", <https://www.britannica.com/plant/strawberry>, accessed 10 March 2022.
- [2] A.B. Markovinić, P. Putnik, B. Duralija, et al. (2022), "Chemometric valorization of strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) for the production of functional juice: The impact of physicochemical, toxicological, sensory, and bioactive value", *Foods*, **11**(5), DOI: 10.3390/foods11050640.
- [3] S. Afrin, M. Gasparrini, T.Y. Forbes-Hernandez, et al. (2016), "Promising health benefits of the strawberry: A focus on clinical studies", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **64**(22), pp.4435-4449, DOI: 10.1021/acs.jafc.6b00857.
- [4] A. Basu, A. Nguyen, N.M. Betts, et al. (2014), "Strawberry as a functional food: An evidence-based review", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **54**(6), pp.790-806, DOI: 10.1080/10408398.2011.608174.
- [5] F. Giampieri, S. Tulipani, J.M. Alvarez-Suarez, et al. (2012), "The strawberry: Composition, nutritional quality, and impact on human health", *Nutrition*, **28**(1), pp.9-19, DOI: 10.1016/j.nut.2011.08.009.
- [6] H. Quynh (2021), "The journey of strawberries from the world to Vietnam", *Leafsie*, <https://leafsie.vn/hanh-trinh-cua-trai-dau-tay-tu-the-gioi-den-viet-nam/>, accessed 10 March 2022 (in Vietnamese).
- [7] M.C. Aprile, V. Caputo, R.M. Nayga Jr (2012), "Consumers' valuation of food quality labels: The case of the European geographic indication and organic farming labels", *International Journal of Consumer Studies*, **36**(2), pp.158-165, DOI: 10.1111/j.1470-6431.2011.01092.x.
- [8] F.D. Covaciu, Z. Moldovan, A.A. Dehelean, et al. (2016), "Determination of pesticides, elements, and stable isotopes in strawberries", *Analytical Letters*, **49**(16), pp.2560-2572, DOI: 10.1080/00032719.2016.1140175.
- [9] L. Strojnik, D. Potočnik, M.J. Hudobivnik, et al. (2022), "Geographical identification of strawberries based on stable isotope ratio and multi-elemental analysis coupled with multivariate statistical analysis: A slovenian case study", *Food Chemistry*, **381**, pp.132-204, DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.132204.
- [10] L. Striegel, S. Chebib, M.E. Netzel, et al. (2018), "Improved stable isotope dilution assay for dietary folates using LC-MS/MS and its application to strawberries", *Frontiers in Chemistry*, **6**, pp.2-9, DOI: 10.3389/fchem.2018.00011.
- [11] M. Perini, L. Giongo, M. Grisenti, et al. (2018), "Stable isotope ratio analysis of different European raspberries, blackberries, blueberries, currants and strawberries", *Food Chemistry*, **239**, pp.48-55, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.06.023.
- [12] N.T.D. Phuong, B.T.T. Hang (2017), "Initially propagating New Zealand strawberry *Fragaria ananassa* L. from seeds", *HCMC Open University Journal of Science*, **12**(1), pp.32-37 (in Vietnamese).
- [13] N.T. Hue, N.T.T. Linh, N.T.L. Hai, et al. (2018), "Research on *in vitro* propagation of Smia strawberry plants imported from the US", *Vietnam Journal of Agricultural Science*, **15**(12), pp.1670-1679 (in Vietnamese).
- [14] A. Nhen (2021), "More than 200 kg of Chinese strawberries suspected of being fake Dalat strawberries", *Vietnamese Businessman* 24/7, <https://dnvn247.com.vn/hon-200kg-dau-tay-trung-quoc-nghi-gia-mao-dau-tay-da-lat-d74282.html>, accessed 10 March 2022 (in Vietnamese).
- [15] M. Vinh (2020), "Detection of 8 tons of Chinese strawberries suspected to be fake Da Lat strawberries", *Tuoi Tre News*, <https://tuoitre.vn/phat-hien-8-tan-dau-tay-nghi-cua-trung-quoc-gia-mao-dau-tay-da-lat-20200723141106752.ht>, accessed 10 March 2022 (in Vietnamese).
- [16] K. McComb, S. Sarker, J. Hoogewerff, et al. (2019), "A $\delta^2\text{H}$ isoscape of blackberry as an example application for determining the geographic origins of plant materials in New Zealand", *PLOS ONE*, **14**(12), DOI: 10.1371/journal.pone.0226152.
- [17] C.A. Georgiou, G.P. Danezis (2017), *Food Authentication: Management, Analysis and Regulation*, John Wiley & Sons, 576pp.
- [18] R. Fiegel, R. Carle, A. Schieber (2004), "A novel approach to quality and authenticity control of fruit products using fractionation and characterisation of cell wall polysaccharides", *Food Chemistry*, **87**(1), pp.141-150, DOI: 10.1016/j.foodchem.2003.10.031.
- [19] J. Dunbar, A.T. Wilson (1983), "Oxygen and hydrogen isotopes in fruit and vegetable juices", *Plant Physiol.*, **72**(3), pp.727-727, DOI: 10.1104/pp.72.3.725.
- [20] H.L. Anh, D.D. Nhan, N.T. Tuoi, et al. (2020), "Research on stable isotope analysis method in apple juice using laser spectrometer analysis system to support authentication of geographical origin of products", *Vietnam Journal of Science and Technology*, **62**(3), pp.36-41 (in Vietnamese).
- [21] International Atomic Energy Agency (2016), *Supporting Sampling and Sample Preparation Tools for Isotope and Nuclear Analysis*, <https://www.iaea.org/publications/10991/supporting-sampling-and-sample-preparation-tools-for-isotope-and-nuclear-analysis>, accessed 10 March 2022.
- [22] K.A. Anderson, B.W. Smith (2006), "Effect of season and variety on the differentiation of geographic growing origin of pistachios by stable isotope profiling", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(5), pp.1747-1752, DOI: 10.1021/jf052928m.
- [23] H. Craig (1961), "Isotopic variations in meteoric waters", *Science*, **133**(3465), pp.1702-1703, DOI: 10.1126/science.133.3465.1702.
- [24] Information Portal of People's Committee of Moc Chau District, "General introduction to Moc Chau district", <https://mocchau.sonla.gov.vn/1306/31789/63244/gioi-thieu-chung-huyen-moc-chau>, accessed 10 March 2022 (in Vietnamese).
- [25] M.M. Barbour (2007), "Stable oxygen isotope composition of plant tissue: A review", *Functional Plant Biology*, **34**(2), pp.83-94, DOI: 10.1071/FP06228.
- [26] Lam Dong Portal, "Natural and population", <https://lamdong.gov.vn>, accessed 10 March 2022 (in Vietnamese).

Nghiên cứu xác định một số thành phần dinh dưỡng và điều kiện tối ưu trích ly siêu âm saponin triterpenoid và tổng phenolic từ nấm Linh chi đen (*Ganoderma atrum*) ở Nghệ An

Nguyễn Tân Thành^{1*}, Nguyễn Thị Minh², Đinh Thị Kim Hảo¹, Nguyễn Đức Diện¹

¹Viện Công nghệ Hóa sinh và Môi trường, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, TP Vinh, tỉnh Nghệ An, Việt Nam

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

Ngày nhận bài 15/2/2022; ngày chuyển phản biện 21/2/2022; ngày nhận phản biện 15/3/2022; ngày chấp nhận đăng 21/3/2022

Tóm tắt:

Nghiên cứu này nhằm mục đích khảo sát một số thành phần hóa học và tối ưu hóa điều kiện trích ly siêu âm hàm lượng saponin triterpenoid (TST) và tổng phenolic (TPC) từ nấm Linh chi đen (*Ganoderma atrum*) bằng phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM). Bố trí thí nghiệm theo thiết kế Box-Behnken, nhóm nghiên cứu đã xây dựng được mô hình tối ưu quy trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid (Y_1) và tổng phenolic (Y_2) với 3 yếu tố là nhiệt độ trích ly (X_1), thời gian siêu âm (X_2) và công suất siêu âm (X_3). Theo mô hình, điều kiện tối ưu hóa quá trình trích ly để thu được hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic cao nhất là nhiệt độ 65°C, thời gian siêu âm 83 phút và công suất siêu âm 310 W. Với các thông số này, dịch chiết thu được có hàm lượng saponin triterpenoid là 1,08±0,04% và tổng phenolic là 122,52±0,15 mg GAE/g.

Từ khóa: bề mặt đáp ứng, *Ganoderma lucidum*, saponin triterpenoid, tổng phenolic, trích ly siêu âm.

Chỉ số phân loại: 1.4

1. Đặt vấn đề

Trong tự nhiên, nấm là sinh vật đóng vai trò rất quan trọng, nếu không có nấm, chu trình tuần hoàn vật chất sẽ mất đi một mắt xích quan trọng trong việc phân hủy chất bã hữu cơ. Nấm là một nguồn thực phẩm giàu đạm, đầy đủ các vitamin và axit amin thiết yếu, trong nấm chứa hàm lượng chất béo ít và đó là những axit béo chưa bão hòa, giá trị năng lượng cao, giàu khoáng chất và có tác dụng tốt cho sức khỏe.

Ở Việt Nam, Trung Quốc và một số nước châu Á khác thì nấm Linh chi đen được coi là một loại thảo dược quý, có nhiều tác dụng tích cực cho sức khỏe con người [1, 2]. Ngoài ra còn có nhiều loại nấm Linh chi khác như: Linh chi đỏ, Linh chi xanh, Linh chi vàng... Trong nấm Linh chi đen có chứa nhiều thành phần hóa học như axit amin, vitamin, protein, khoáng, carbohydrate và nhiều hợp chất có hoạt tính sinh học có giá trị như polysaccharide, triterpenoid, saponin, phenolic, flavonoid, steroid... [3, 4]. Trong đó, saponin có nhiều công dụng tốt đối với sức khỏe con người như ngăn ngừa ung thư, tăng cường sức khỏe của hệ xương, kích thích hệ miễn dịch... [5, 6].

Việc khai thác các hợp chất có hoạt tính sinh học, các thành phần dinh dưỡng trong nấm dược liệu nói chung và nấm Linh chi nói riêng bằng các công nghệ chế biến hiện đại, tạo ra được các sản phẩm giàu hoạt chất để ứng dụng sản xuất các loại thực phẩm chức năng có khả năng hỗ trợ, nâng cao sức khỏe là hướng đi được các nhà khoa học cũng như các doanh nghiệp hết sức quan tâm. Nghiên

cứu này nhằm mục đích khảo sát một số thành phần dinh dưỡng và xây dựng quy trình trích ly một số hoạt chất từ nấm Linh chi đen được thu hái tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Hoạt, tỉnh Nghệ An.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Nấm Linh chi đen được thu hái tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Hoạt, tỉnh Nghệ An. Mẫu được sấy khô và nghiền nhỏ, sau đó sàng qua lưới sàng kích thước 2 mm để thu được mẫu có kích thước đồng nhất, mẫu được hút chân không và bảo quản ở -20°C trước khi tiến hành các bước tiếp theo.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Xác định độ ẩm: Độ ẩm được xác định theo AOAC 2003 [7], mẫu được cho vào tủ sấy và sấy khô ở 105°C đến khi khối lượng không đổi.

Xác định hàm lượng chất béo thô: Chất béo thô được xác định bằng cách chiết xuất mẫu khô với dung môi diethyl ete [8]. Loại bỏ dung môi bằng máy cất quay chân không, phần trầm chất béo được tính theo công thức:

$$\text{Chất béo thô (\%)} = \frac{\text{KL cặn chiết diethyl ete}}{\text{KL mẫu khô ban đầu}} \times 100 \quad (1)$$

trong đó: KL: khối lượng.

Xác định hàm lượng chất xơ: 10 g mẫu ẩm không chứa chất béo được gia nhiệt ở 80°C trong 30 phút với

*Tác giả liên hệ: Email: nguyentanthanh@vinhuni.edu.vn

Study on determining some nutritional components and optimal conditions for the ultrasonic extraction of saponin triterpenoid and total phenolic content from *Ganoderma atrum* in Nghe An

Tan Thanh Nguyen^{1*}, Thi Minh Nguyen²,
Thi Kim Hao Dinh¹, Duc Dien Nguyen¹

¹School of Chemistry, Biology and Environment, Vinh University,
182 Le Duan Street, Vinh City, Nghe An Province, Vietnam

²Faculty of Biology, Department of Education, Vinh University,
182 Le Duan Street, Vinh City, Nghe An Province, Vietnam

Received 15 February 2022; revised 15 March 2022; accepted 21 March 2022

Abstract:

The objective of this study was to investigate the nutritional composition and the optimal conditions of ultrasonic extraction of total saponin triterpenoid (TST) and total phenolic content (TPC) from *Ganoderma atrum* using response surface methodology (RSM). An optimal model according to the Box - Behnken design has been formulated to extract TST Y_1 and TPC Y_2 with three factors: extraction temperature (X_1), ultrasonic time (X_2), and ultrasonic power (X_3). Following this model, the optimal parameters for the extraction process to obtain the highest content of TST and TPC were extraction temperature of 65°C, time of 83 mins and ultrasonic power of 310 W. The experimental values of TST and TPC were $1.08 \pm 0.04\%$ and 122.52 ± 0.15 mg GAE/g, respectively.

Keywords: *Ganoderma atrum*, response surface methodology, saponin triterpenoid, total phenolic, ultrasonic extraction.

Classification number: 1.4

200 ml dung dịch axit sunfuric 0,25 N (thể tích được giữ không đổi bằng cách cho thêm nước nóng). Hỗn hợp sau đó được lọc và rửa sạch bằng nước nóng để không bị axit. Phần rửa được xử lý với 200 ml dung dịch NaOH 0,32 N và một lần nữa được rửa bằng nước nóng, cồn và ete để loại bỏ kiềm. Rửa sạch cho vào chén nung sấy khô 12 giờ ở 80-100°C và cân (W_1). Sau đó, chén nung được nung trong lò nung ở 600°C trong 5-6 giờ, làm nguội và cân lại (W_2) [9].

Hàm lượng chất xơ được tính theo công thức:

$$\text{Chất xơ (\%)} = \frac{\text{KL cân trước khi nung (W}_1\text{)} - \text{KL cân sau khi nung (W}_2\text{)}}{\text{KL mẫu ẩm không chứa chất béo}} \times 100 \quad (2)$$

Xác định tro tổng: hàm lượng tro được xác định bằng cách nung mẫu trong lò nung ở nhiệt độ 600°C trong 5-6 giờ [9]. Hàm lượng tro được tính theo công thức:

$$\text{Hàm lượng tro (\%)} = \frac{\text{KL tro}}{\text{KL mẫu khô}} \times 100 \quad (3)$$

Xác định hàm lượng protein: Hàm lượng protein thô thu được bằng cách nhân giá trị nitơ tổng (N) theo hệ số 6,25 [10]. Phần trăm protein trong mẫu được tính bằng công thức:

$$\text{Hàm lượng protein thô (\%)} = \%N \times 6,25 \quad (4)$$

Hàm lượng nitơ tổng được xác định theo phương pháp Kjeldahl:

$$N (\%) = \frac{(V_a \times N_a - V_b \times N_b) \times 1,401}{W} \quad (5)$$

trong đó: V_a : ml HCl đo trong bình nón (chưng cất); V_b : ml NaOH được sử dụng để chuẩn độ trong bình nón; N_a : định mức HCl vào bình nón; N_b : định mức của NaOH được sử dụng để chuẩn độ; W: khối lượng bột nấm sử dụng để phân tích (g).

Xác định hàm lượng tổng carbohydrate: Hàm lượng tổng carbohydrate [11] được tính theo công thức:

$$\text{Hàm lượng carbohydrate thô (\%)} = [100 - (\text{protein thô} + \text{chất béo thô} + \text{chất xơ thô} + \text{tro})] \quad (6)$$

Xác định hàm lượng saponin triterpenoid tổng: Hàm lượng saponin triterpenoid tổng của dịch chiết từ nấm Linh chi đen được xác định theo phương pháp của Chen và cs (2007) [12]. Mẫu sau khi trích ly được lọc và pha loãng 10 lần, hút 2 ml mẫu đã pha loãng vào ống nghiệm, thêm lần lượt là 0,2 ml vanilin - axit acetic (8%), đun cách thủy và ủ ở 60°C trong 15 phút. Sau 15 phút, các ống nghiệm được lấy ra làm mát, bổ sung ethyl acetate sao cho tổng thể tích đủ 5 ml. Tổng hàm lượng saponin triterpenoid được phân tích dựa trên phương pháp đo độ hấp thụ quang phổ ở bước sóng 550 nm với chất chuẩn là axit oleanolic (máy đo quang phổ Agilent 8453). Kết quả được biểu thị bằng gam axit oleanolic đương lượng trên 100 gam khối lượng khô (%).

Xác định hàm lượng tổng phenolic: Hàm lượng tổng phenolic từ dịch chiết nấm Linh chi đen được xác định theo phương pháp Folin-Ciocalteu [13]. Hút 1 ml dịch mẫu pha loãng thêm 5 ml thuốc thử Folin-Ciocalteu 10% và lắc đều, sau 3 phút tiếp tục thêm 4 ml dung dịch Na_2CO_3 7,5%, lắc đều và để yên 1 giờ trong bóng tối, sau đó tiến hành so màu ở bước sóng 765 nm bằng máy đo quang phổ Agilent 8453.

Phương pháp quy hoạch thực nghiệm: Lựa chọn phương pháp bề mặt đáp ứng (Response surface methodology) để tối ưu hóa điều kiện trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic từ nấm Linh chi đen có hỗ trợ bằng kỹ thuật siêu âm. Ba thông số quan trọng của quá trình trích ly được nghiên cứu bao gồm: nhiệt độ trích ly (X_1), thời gian siêu âm (X_2) và công suất siêu âm (X_3). Các thí nghiệm được bố trí theo phương pháp Box-Behnken gồm 17 thí nghiệm. Mỗi thí nghiệm

được tiến hành 3 lần và lấy kết quả trung bình. Mô hình toán học mô tả ảnh hưởng của các biến độc lập đối với biến phụ thuộc có dạng hàm đa thức bậc hai và có dạng tổng quát như sau:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (7)$$

trong đó: Y: biến phụ thuộc (hàm mục tiêu); X_i, X_j : biến mã hóa (biến độc lập) ảnh hưởng đến Y; $\beta_0, \beta_i, \beta_j$: các hệ số hồi quy.

Phương pháp trích ly siêu âm: Mỗi thí nghiệm cân 10 g mẫu cho vào bình tam giác thể tích 500 ml, thêm dung môi với tỷ lệ cho trước theo phương pháp bố trí thí nghiệm tối ưu. Cho bình vào thiết bị siêu âm CYF-TES600N-4S (Đài Loan, Trung Quốc), điều chỉnh công suất sóng siêu âm theo các điều kiện thí nghiệm. Tiến hành trích ly theo thời gian cho trước. Sau khi kết thúc quá trình trích ly, dịch được lọc qua giấy lọc và mang đi phân tích.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Một số thành phần hóa học của nấm Linh chi đen ở Nghệ An

Kết quả khảo sát một số thành phần hóa học của nấm Linh chi đen thu hái tại Nghệ An được thể hiện ở bảng 1. Độ ẩm của nấm sau khi thu hái được xác định khoảng $72,5 \pm 0,7\%$. Hàm lượng chất béo thô xác định được là $3,15 \pm 0,1\%$, giá trị chất béo thô của nấm Linh chi đen thu hái tại Nghệ An có giá trị cao hơn trong công bố của O. Taofiq và cs (2017) [14] ($2,50 \pm 0,1$). Hàm lượng tro ($2,58 \pm 0,12\%$) của mẫu nấm trong nghiên cứu này cũng cao hơn mẫu nghiên cứu của O. Taofiq và cs ($2,4 \pm 0,2\%$), tương tự là hàm lượng protein thô ($7,45 \pm 0,2\%$) của nấm Linh chi đen ở Nghệ An có giá trị cao hơn so với mẫu nghiên cứu của O. Taofiq và cs ($6,72 \pm 0,04\%$). Hàm lượng carbohydrate tổng ($63,10 \pm 0,5\%$) của mẫu nấm trong nghiên cứu này thấp hơn so với nghiên cứu về nấm Linh chi của O. Taofiq và cs ($88,4 \pm 0,2\%$).

Bảng 1. Hàm lượng một số thành phần trong nấm Linh chi đen ở Nghệ An.

Thành phần	Hàm lượng (%)
Độ ẩm	$72,5 \pm 0,7$
Chất béo thô	$3,15 \pm 0,1$
Chất xơ	$22,72 \pm 0,25$
Tro	$2,58 \pm 0,12$
Protein thô	$7,45 \pm 0,2$
Carbohydrate tổng	$63,10 \pm 0,5$

3.2. Thiết lập mô hình

Các nghiên cứu ban đầu đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic từ nấm Linh chi đen như: nhiệt độ trích ly, công suất siêu âm, thời gian, tỷ lệ nước/nguyên liệu và nồng độ dung môi. Trong nghiên cứu này, tiến hành tối ưu hóa điều kiện trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic với các thông số khảo sát (bảng 2): nhiệt độ trích ly ($50-70^\circ\text{C}$), công suất siêu âm $300-500\text{ W}$ và thời gian siêu âm $60-90$ phút. Sử dụng dung môi trích ly là ethanol 50% và tỷ lệ nguyên liệu/dung môi là 1/40 (g/ml).

Bảng 2. Bảng mã hóa của các biến độc lập.

Các biến độc lập	Đơn vị	Ký hiệu	Các mức mã hóa		
			-1	0	+1
Nhiệt độ trích ly	$^\circ\text{C}$	X_1	50	0	70
Thời gian siêu âm	phút	X_2	60	5	90
Công suất siêu âm	W	X_3	300	400	500

Sử dụng phần mềm Design-Expert® phiên bản 7.0 để đánh giá ảnh hưởng của các thông số quá trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic có sự hỗ trợ của sóng siêu âm từ nấm Linh chi đen. Kết quả được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3. Thiết kế thí nghiệm và kết quả.

Thí nghiệm	X_1 ($^\circ\text{C}$)	X_2 (phút)	X_3 (W)	Hàm lượng saponin triterpenoid Y_1 (%)	Hàm lượng tổng phenolic Y_2 (mg GAE/g)
1	-	-	0	18,26	6,34
2	+	-	0	23,17	7,64
3	-	+	0	22,55	7,67
4	+	+	0	16,79	5,42
5	-	0	-	16,21	5,22
6	+	0	-	17,98	5,21
7	-	0	+	15,86	4,71
8	+	0	+	20,18	6,93
9	0	-	-	21,29	6,34
10	0	+	-	15,49	5,51
11	0	-	+	15,71	4,68
12	0	+	+	19,48	6,92
13	0	0	0	19,53	6,54
14	0	0	0	15,54	4,06
15	0	0	0	22,76	7,94
16	0	0	0	17,13	6,17
17	0	0	0	18,50	7,17

Ghi chú: +: mã hóa mức cao; -: mã hoá mức thấp; 0: tâm của các biến.

3.3. Phân tích sự có ý nghĩa và sự tương quan của mô hình

Từ các phân tích hồi quy tuyến tính của 17 thí nghiệm đã xây dựng được phương trình hồi quy bậc hai của quá trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng

phenolic có hỗ trợ của siêu âm từ nấm Linh chi đen là:

$$Y_1 = 1,22 + 0,099X_1 + 0,096X_2 + 0,047X_3 + 0,050X_1X_2 - 0,058X_1X_3 - 0,047X_2X_3 - 0,15X_1^2 - 0,18X_2^2 - 0,065X_3^2 \quad (8)$$

$$Y_2 = 118,46 + 4,54X_1 + 2,88X_2 - 1,36X_3 - 1,24X_1X_2 - 1,82X_1X_3 - 2,26X_2X_3 - 5,01X_1^2 - 2,46X_2^2 + 0,96X_3^2 \quad (9)$$

Kết quả phân tích ANOVA của mô hình bậc hai của Y_1 và Y_2 đã được đánh giá bằng các giá trị F, p và R^2 (bảng 4). Giá trị F, p của Y_1 là 81,66 và 0,0001; Y_2 là 82,94 và 0,0001 cả hai giá trị đều thỏa mãn điều kiện $p < 0,05$, cho thấy cả 2

Bảng 4. Kết quả phân tích hồi quy hàm lượng TST và TFC.

Nguồn	Y_1 - TST		Y_2 - TFC	
	Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p
Mô hình	81,66	<0,0001	82,94	<0,0001
X_1	120,68	<0,0001	290,19	<0,0001
X_2	114,65	<0,0001	116,56	<0,0001
X_3	27,92	0,0011	26,04	0,0014
X_1X_2	15,47	0,0057	10,80	0,0134 ^{NS}
X_1X_3	20,46	0,0027	23,36	0,0019
X_2X_3	13,96	0,0073	35,93	0,0005
X_1^2	151,48	<0,0001	186,18	<0,0001
X_2^2	205,22	<0,0001	44,95	0,0003
X_3^2	27,52	0,0012	6,79	0,0351 ^{NS}
Không tương thích	0,68	0,6098 ^{NS}	2,50	0,1989 ^{NS}
R^2	0,9906		0,9907	
C.V%	2,46		0,65	

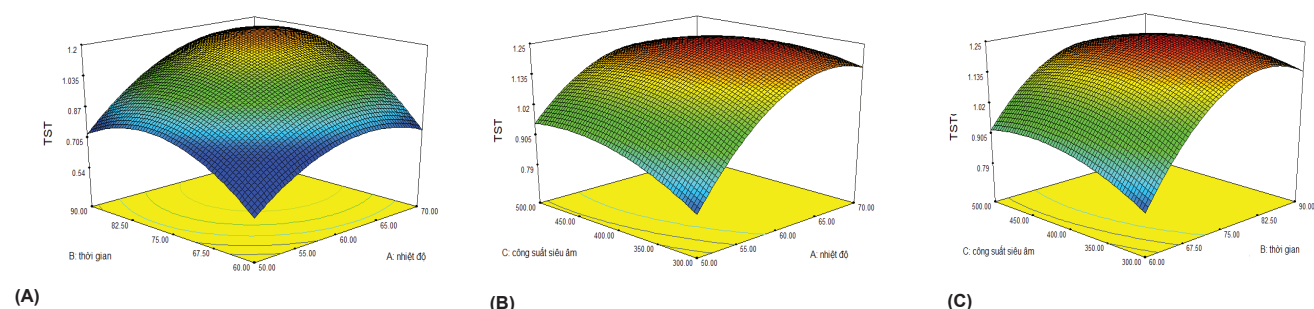
^{NS}: không có ý nghĩa.

mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy đều là 99,99% ($p < 0,0001$). Hệ số tương quan bội (R^2) của mô hình Y_1 là 0,9906 và Y_2 là 0,9907 cho thấy, mô hình Y_1 mô tả đến 99,06%, mô hình Y_2 mô tả đến 99,07% sự thay đổi của các hàm mục tiêu phụ thuộc vào các biến ảnh hưởng. Chuẩn F của mô hình Y_1 là 0,68 ($p = 0,6098$ và Y_2 là 2,50 ($p = 0,1989$) chỉ ra “sự không tương thích” của 2 mô hình là vô nghĩa. Điều này tốt cho quá trình thiết lập mô hình mô phỏng thực nghiệm.

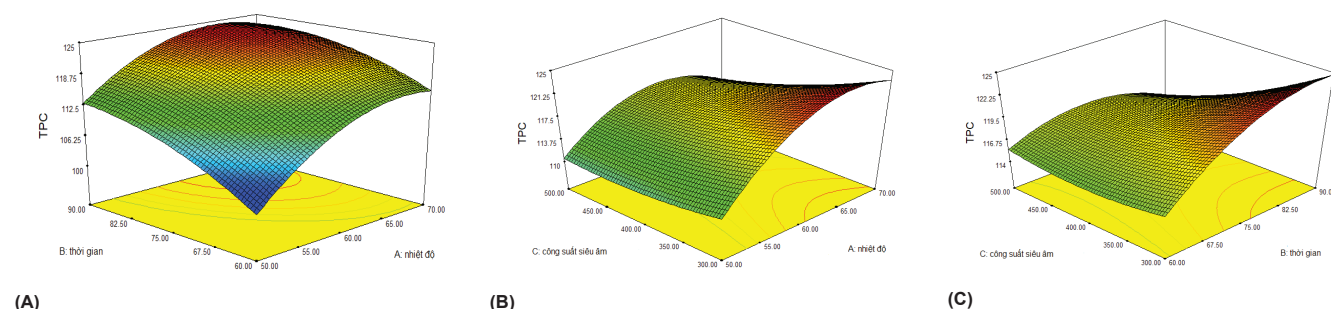
3.4. Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình trích ly

Dựa vào mô hình đa thức bậc 2 thực nghiệm, dữ liệu thực nghiệm được phân tích bằng phương pháp bề mặt đáp ứng sử dụng phần mềm Design-Expert 7.0. Các trục X và Y của bề mặt đáp ứng 3 chiều đại diện cho 2 yếu tố, trục Z là một trong hai chỉ số đánh giá là hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic. Ba bề mặt đáp ứng được xây dựng như mô tả trong hình 1 và 2.

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid nấm Linh chi đen được thể hiện ở hình 1 và bảng 3. Kết quả hình 1A và bảng 3 cho thấy, ảnh hưởng tương tác của nhiệt độ trích ly và thời gian đến quá trình trích ly hàm lượng saponin triterpenoid khi công suất siêu âm được giữ tại tâm (400 W). Sự tương tác của 2 yếu tố này có ý nghĩa đến hàm lượng saponin triterpenoid thu được ($p < 0,05$). Dựa vào bề mặt đáp ứng hình 1A có thể thấy tương tác của yếu tố nhiệt độ và thời gian là tương đương nhau đến quá trình trích ly. Hàm lượng saponin triterpenoid tăng dần khi thời gian siêu âm tăng từ 60 đến 77 phút, khi thời gian tiếp tục tăng thì hàm lượng saponin triterpenoid có xu hướng giảm xuống. Hàm lượng saponin triterpenoid tổng cao nhất khi thời gian siêu âm nằm trong khoảng 75-83 phút. Tương tự như vậy, với yếu tố nhiệt



Hình 1. Bề mặt đáp ứng hàm lượng saponin triterpenoid của quá trình trích ly dịch chiết từ nấm Linh chi đen.



Hình 2. Bề mặt đáp ứng hàm lượng tổng phenolic của quá trình trích ly dịch chiết từ nấm Linh chi đen.

độ thì khi nhiệt độ tăng từ 50 đến 65°C thì hàm lượng saponin triterpenoid tăng, tuy nhiên khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên 65-70°C thì hàm lượng saponin triterpenoid có xu hướng giảm, hàm lượng saponin triterpenoid cao nhất khi nhiệt độ trích ly ở khoảng 60-67°C.

Trên hình 1B thể hiện ảnh hưởng của cặp yếu tố công suất siêu âm với nhiệt độ trích ly. Ở tương tác này, yếu tố công suất siêu âm ảnh hưởng ít hơn yếu tố nhiệt độ. Hàm lượng saponin triterpenoid tăng lên khi công suất siêu âm tăng, giai đoạn 300-400 W thì hàm lượng tăng nhanh, tuy nhiên khi công suất tăng lên 400-500 W thì hàm lượng này có tăng nhưng không đáng kể.

Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình trích ly hàm lượng tổng phenolic từ nấm Linh chi đen được thể hiện ở hình 2 và bảng 3. Kết quả hình 2A và bảng 3 cho thấy, ảnh hưởng tương tác của nhiệt độ trích ly và thời gian siêu âm đến quá trình trích ly hàm lượng tổng phenolic khi công suất siêu âm được giữ tại tâm (400 W). Sự tương tác của 2 yếu tố này là có nghĩa đến hàm lượng tổng phenolic thu được ($p < 0,05$). Hàm lượng tổng phenolic tăng dần khi nhiệt độ và thời gian siêu âm tăng, hàm lượng tổng phenolic cao nhất khi nhiệt độ siêu âm trong khoảng 65-70°C và thời gian trong khoảng 81-90 phút. Hình 2B thể hiện ảnh hưởng của cặp yếu tố công suất siêu âm và nhiệt độ trích ly. Ảnh hưởng của cặp yếu tố này là có nghĩa ($p < 0,05$). Công suất siêu âm tăng thì hàm lượng tổng phenolic giảm, tuy nhiên xu hướng giảm này không đáng kể. Cũng như ở hình 2A, khi nhiệt độ trích ly tăng thì hàm lượng tổng phenolic thu được cũng tăng lên.

3.5. Tối ưu hoá mô hình

Quá trình trích ly nhằm thu được hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic cao nhất từ dịch chiết nấm Linh chi đen. Kết quả phân tích tối ưu hóa trên phần mềm Design-Expert® 7.0 cho thấy, với nhiệt độ trích ly 65,74°C, thời gian siêu âm 83,39 phút và công suất siêu âm 307,81 W thì hàm lượng saponin triterpenoid dự đoán là 1,1966% và hàm lượng tổng phenolic dự đoán 124,05 mg GAE/g.

Để phù hợp các thông số công nghệ của thiết bị, tiến hành thực nghiệm lại mô hình tối ưu tại các thông số: nhiệt độ trích ly 65°C, thời gian siêu âm 83 phút và công suất siêu âm 310 W, kết quả thu được như sau: hàm lượng saponin triterpenoid là 1,08±0,04% và tổng phenolic là 122,52±0,15 mg GAE/g (bảng 5). Kết quả thực nghiệm lại cho thấy quy trình trích ly phù hợp với giá trị tối ưu của mô hình.

Bảng 5: Kết quả trích ly hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic từ nấm Linh chi đen theo điều kiện tối ưu.

Điều kiện tối ưu			Các hàm mục tiêu	Giá trị thực nghiệm*	Giá trị dự đoán
X_1	X_2	X_3			
65°C	83 phút	310 W	Y_1	1,08±0,04%	1,1966%
			Y_2	122,52±0,15 mg GAE/g	124,05 mg GAE/g

*: giá trị trung bình của 3 lần thực nghiệm ($n=3$).

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã xác định được một số thành phần dinh dưỡng và điều kiện tối ưu quá trình trích ly siêu âm nhằm thu được hàm lượng saponin triterpenoid và tổng phenolic cao nhất từ nấm Linh chi đen thu hái tại Khu bảo tồn thiên nhiên Pù Hoạt, Nghệ An là nhiệt độ 65°C, thời gian siêu âm 83 phút và công suất siêu âm 310 W. Với các thông số này, dịch chiết thu được có hàm lượng saponin triterpenoid cao nhất là 1,08±0,04% và tổng phenolic cao nhất là 122,52±0,15 mg GAE/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.T. Chang, J.A. Buswell (1999), "*Ganoderma lucidum* (curt.: Fr.) P. Karst. (Aphyllophoromycetideae) - A mushrooming medicinal mushroom", *International Journal of Medicinal Mushrooms*, **1**(2), pp.139-146, DOI: 10.1615/IntJMedMushrooms.v1.i2.30.
- [2] S.C. Jong, J.M. Birmingham (1992), "Medicinal benefits of the mushroom *Ganoderma*", *Advances in Applied Microbiology*, **37**, pp.101-134, DOI: 10.1016/S0065-2164(08)70253-3.
- [3] B. Boh, M. Berovic, J. Zhang, et al. (2007), "*Ganoderma lucidum* and its pharmaceutically active compounds", *Biotechnol. Annu. Rev.*, **13**, pp.265- 301, DOI: 10.1016/S1387-2656(07)13010-6.
- [4] X. Bao, X. Wang, Q. Dong, et al. (2002), "Structural features of immunologically active polysaccharides from *Ganoderma lucidum*", *Phytochemistry*, **59**(2), pp.175-181, DOI: 10.1016/S0031-9422(01)00450-2.
- [5] B. Han, Y. Chen, Y. Ren, et al. (2004), "Content determination of total saponins from *Opuntia*", *An Indian Journal of Biotechnology*, **10**(18), pp.10400- 10404.
- [6] N.V. Thu (1990), *Saponin Chemistry*, Faculty of Pharmacy, Ho Chi Minh City University of Medicine and Pharmacy, 468pp (in Vietnamese).
- [7] AOAC (2003), *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, <https://www.aoac.org/official-methods-of-analysis/>, accessed 10 January 2022.
- [8] N. Raghuramulu, N.K. Madhavan, S. Kalyanasundaram (2003), *A Manual of Laboratory Techniques*, National Institute of Nutrition, 2nd ed, 421pp.
- [9] N.A. Khan, M. Ajmal, J. Nicklin, et al. (2013), "Nutritional value of *Pleurotus (flabellatus) DJAMOR(R-22)* cultivated on sawdusts of different woods", *Pak. J. Bot.*, **45**(3), pp.1105-1108.
- [10] S.T. Chang, J.A. Buswell (2003), "Mushrooms - A prominent source of nutraceuticals for the 21st Century", *Curr. Topics in Nutraceutical Res.*, **1**, pp.257- 280.
- [11] J. Ashraf, M.A. Ali, W. Ahmad, et al. (2013), "Effect of different substrate supplements on oyster mushroom (*Pleurotus spp.*)", *Production Food Science and Technology*, **1**(3), pp.44-51, DOI: 10.13189/fst.2013.010302.
- [12] Y. Chen, M.Y. Xie, X.F. Gong (2007), "Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum*", *Journal of Food Engineering*, **81**(1), pp.162-170, DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2006.10.018.
- [13] V.L. Singleton, R. Orthofer, R.M. Lamuela-Raventós (1999), "Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent", *Methods in Enzymology*, **299**, pp.152-178, DOI: 10.1016/S0076-6879(99)90917-1.
- [14] O. Taofiq, S.A. Heleno, R.C. Calhelha, et al. (2017), "The potential of *Ganoderma lucidum* extracts as bioactive ingredients in topical formulations, beyond its nutritional benefits", *Food and Chemical Toxicology*, **108**(A), pp.139-147, DOI: 10.1016/j.fct.2017.07.051.

Nhận dạng nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2 trên cơ sở phân tích kết hợp tài liệu địa chất - địa vật lý

Cao Đình Trọng¹, Mai Xuân Bách¹, Thái Anh Tuấn¹, Đặng Thanh Hải¹, Cao Đình Triều^{2*}

¹*Viện Vật lý Địa cầu, VAST, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

²*Viện Địa vật lý ứng dụng, Liên hiệp các Hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam, 42C/41/210 Đội Cấn, phường Đội Cấn, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam*

Ngày nhận bài 26/10/2021; ngày chuyển phản biện 29/10/2021; ngày nhận phản biện 15/11/2021; ngày chấp nhận đăng 19/11/2021

Tóm tắt:

Trận động đất M4,7 xảy ra vào cuối năm 2012 đã thêm phần khẳng định về mức độ nguy hiểm của động đất kích thích ở khu vực thủy điện Sông Tranh 2, nơi chưa có ghi nhận về động đất kích thích trước khi hồ thủy điện được tích nước vào năm 2010. Đánh giá độ nguy hiểm của động đất kích thích và dự báo tác động của nó đến đập thủy điện là nhiệm vụ vô cùng cấp thiết. Để nâng cao độ chính xác trong đánh giá tác động này, cần chính xác hóa vùng nguồn phát sinh động đất kích thích, động đất xảy ra do ảnh hưởng của việc tích nước hồ chứa. Trong bài báo này, các tác giả trình bày tổ hợp phương pháp phân tích kết hợp tài liệu địa chất - địa vật lý trong nhận dạng nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2 với quy trình phân tích 3 bước. Kết quả nghiên cứu đã xác định được 5 nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2 liên quan tới 4 đứt gãy hoạt động liên thông với hồ chứa.

Từ khóa: động đất kích thích, đới nhạy cảm tại biến địa chất, đứt gãy sâu, hồ Sông Tranh 2, nguồn phát sinh động đất.

Chỉ số phân loại: 1.5

Identification of triggered seismic sources in Song Tranh 2 reservoir based on the geological - geophysical data

Dinh Trong Cao¹, Xuan Bach Mai¹, Anh Tuan Thai¹, Thanh Hai Dang¹, Dinh Trieu Cao^{2*}

¹*Institute of Geophysics, VAST, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Applied Geophysics, Vietnam Union of Science and Technology Associations, 42C/41/210 Doi Can Street, Doi Can Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam*

Received 26 October 2021; revised 15 November 2021; accepted 19 November 2021

Abstract:

The M4.7 earthquake that occurred at the end of 2012 confirmed the danger of triggered earthquakes in the Song Tranh 2 hydropower region, where earthquakes have not ever been recorded before the impoundment in 2010. The task of assessing the triggered earthquake hazard and forecasting its impact on the hydroelectric dam is extremely urgent. To improve the accuracy of this impact assessment, it is necessary to access the active faults for triggered earthquakes to be more effective in earthquake seismic hazard assessment. In this paper, the authors presented a combination of analytical methods combining geological - geophysical data in identifying active sources of triggered earthquakes that stimulate Song Tranh 2 hydropower reservoir with a 3-step analysis process. Research results have identified 5 sources of earthquakes related to 4 active faults connected with the Song Tranh 2 hydropower reservoir.

Keywords: deep fault, geological hazardous sensitive area, seismic source, Song Tranh 2 reservoir, triggered earthquake.

Classification number: 1.5

1. Mở đầu

Động đất kích thích có cấp độ mạnh trung bình ($M=4,0\div5,0$) đã xảy ra tại các hồ thủy điện Hòa Bình, Sông Tranh 2 và Sơn La của Việt Nam [1]. Hai đặc điểm chung của các hồ thủy điện này là độ sâu đáy lớn nhất của các hồ chứa là hơn 90 m và đặc trưng cấu trúc địa chất khu vực lòng hồ gồm các đá biến chất (amphibolite, amphibolite schist...), gabrodiorite, granit hoặc

đá vôi đặc xít bị cà nát, đập vỡ mạnh. Động đất kích thích hồ Hòa Bình xảy ra vào ngày 23/5/1989 ($M_{qs,max}=4,9$) sau khi được tích đầy nước vào tháng 12/1988; động đất kích thích xảy ra tại Sông Tranh 2 ($M_{qs,max}=4,7$) vào ngày 15/11/2012 sau khi được tích đầy nước vào tháng 10/2010; động đất kích thích hồ Sơn La ($M_{qs,max}=4,3$) xảy ra vào ngày 19/7/2014, sau khi được tích đầy nước vào tháng 4/2012 [1].

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

Sự khác biệt lớn nhất giữa biểu hiện hoạt động động đất tại hồ Sông Tranh 2 so với hồ Hòa Bình và Sơn La là ở chỗ [1]: hồ Sông Tranh 2 được xây dựng tại nơi chưa từng có động đất tự nhiên xảy ra, trong khi hồ Hòa Bình và Sơn La được xây dựng tại vùng hoạt động động đất mạnh nhất Việt Nam; biểu hiện hoạt động động đất kích thích tại hồ Hòa Bình và Sơn La không kéo dài, chỉ trong khoảng 5 năm là kết thúc, trong khi đó động đất kích thích hồ Sông Tranh 2 vẫn có biểu hiện hoạt động liên tục đến nay. Đó cũng là lý do thu hút sự quan tâm của các nhà địa chấn Việt Nam và thế giới đối với hồ thủy điện Sông Tranh 2.

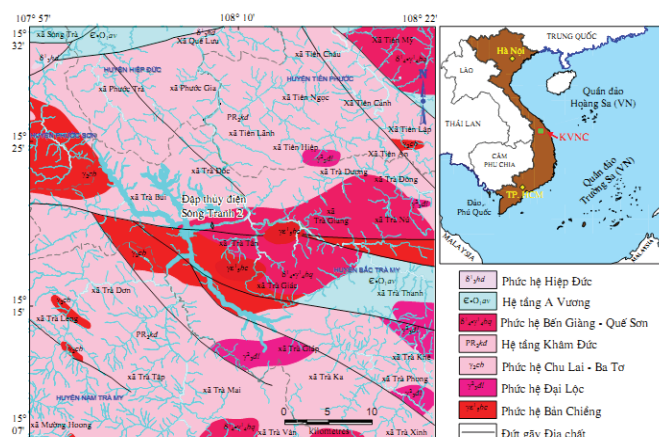
Một mạng lưới gồm 10 trạm quan trắc động đất vẫn hoạt động và đang ghi nhận các trận động đất từ M1.0 xảy ra tại đây. Đồng thời, cũng đã có khá nhiều kết quả nghiên cứu về động đất kích thích hồ Sông Tranh 2 được công bố, chủ yếu đề cập tới: tổng quát về đặc điểm địa chất, kiến tạo và đứt gãy hoạt động [2, 3]; biểu hiện hoạt động động đất kích thích và cơ cấu chấn tiêu [3-8]; mối quan hệ giữa biểu hiện hoạt động động đất với độ cao mực nước hồ và thay đổi ứng suất lỗ rỗng [9, 10]; mô hình sóng địa chấn [11]; độ nguy hiểm động đất [12] và gia tốc dao động nền [13-15].

Bài báo đề cập đến vấn đề nghiên cứu xác định cấu trúc nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2. Phạm vi khu vực nghiên cứu giới hạn trong khung tọa độ: $\lambda=107^{\circ}57'\div 108^{\circ}22'$ E; $\varphi=15^{\circ}07'\div 15^{\circ}32'$ N (ở tỷ lệ 1:50000).

2. Đặc điểm địa chất, địa mạo khu vực hồ thủy điện Sông Tranh 2 và kế cận

2.1. Đặc điểm vận động kiến tạo trong Kainozoi

Ở khu vực Sông Tranh 2 và kế cận (hình 1), chuyển động kiến tạo tương phản trong Kainozoi có tính chất khối tăng, bắt đầu từ Oligocen cho đến nay. Trong đó, vận tốc nâng trung bình đạt giá trị 0,04 mm/năm thuộc cấu trúc phương tây bắc - đông nam, còn các cấu trúc phương á vĩ tuyến là các cấu trúc hạ lún yếu có vận tốc khoảng -0,02 mm/năm [2, 3, 16-19].



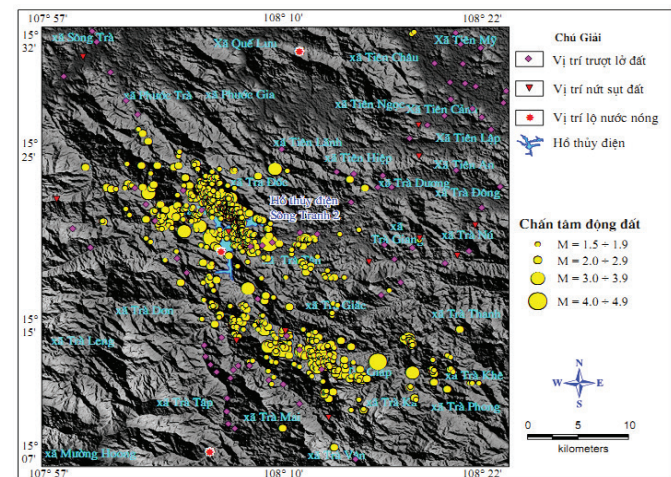
Hình 1. Cấu trúc địa chất khu vực hồ thủy điện Sông Tranh 2 và kế cận.

2.2. Đặc trưng cấu trúc địa chất

Vùng ngập nước hồ thủy điện Sông Tranh 2 (hình 1) tồn tại 3 phân vị địa tầng địa chất sau [16]: (1) Hệ tầng Khâm Đức (PR₂kd, Meso-Neoproterozoic): feldspar-hornblende schist; two-mica garnet schist, quartz-biotite schist, biotite-disthene schist; amphibolite, amphibolite schist; biotite schist, quartz-biotite-disthene-garnet schist; amphibolite, quartz-muscovite schist; dolomitic marble; (2) Phức hệ Bến Giằng - Quế Sơn (δ_1^4 - γ_1^4 bq, Late Paleozoic): gabrodiorite, diorit, hornblende-biotite; granodiorite, porphyritic hornblende granodiorite; hornblende-biotite granite; (3) Phức hệ Chu Lai - Ba Tư (γ_2 cb, Neoproterozoic): granodiorite, granite, granite-migmatite. Các thành phần của hệ tầng nêu trên đều có phương chung á vĩ tuyến, bị phân phiến khá dốc, có nhiều hệ thống khe nứt (hình 1). Khi bị phong hóa, làm thay đổi tính chất cơ lý của đá, dẫn đến không còn bền vững, dễ bị trượt lở.

2.3. Đặc điểm về địa mạo

Biểu hiện biến dạng địa hình (hình 2) trong phạm vi khu vực nghiên cứu được ghi nhận như sau: (1) Địa hình thung lũng sông suối lớn đều phát triển dọc theo các đới đứt gãy hoạt động, sụt bậc địa hình thấp dần về phía đông bắc và tây nam (từ trên 1000 m xuống 10-30 m); (2) Đới đứt gãy Trà My - Trà Bồng gây biến dạng và chi phối phương phát triển địa hình thung lũng Sông Tranh và Trà Bồng, hướng núi phát triển theo phương vĩ tuyến chạy từ khu vực Bồng Sơn đến Khâm Đức tạo các mặt đứt gãy kiến tạo cắm về phía bắc rất rõ [2, 17].



Hình 2. DEM và các yếu tố về tai biến địa chất khu vực hồ thủy điện Sông Tranh 2 và kế cận.

2.4. Biểu hiện hoạt động động đất, nứt sụt và trượt lở đất

Động đất tự nhiên: tuy chưa có tài liệu nghiên cứu nào chứng minh rằng đã có động đất tự nhiên xảy ra tại khu vực hồ Sông Tranh 2 (trong phạm vi bán kính 30 km), song theo dự báo thì cấp độ mạnh tối đa của động đất tự nhiên, $M=5.8\div 5.9$ có nguy cơ xảy ra tại khu vực này [2].

Động đất kích thích: Theo số liệu thống kê của Viện Vật lý Địa cầu thì từ tháng 8/2011 (bắt đầu xuất hiện động đất kích thích) đến hết tháng 2/2019 tại khu vực lòng hồ Sông Tranh 2 và lân cận đã quan sát được 1161 động đất có cấp độ mạnh $M=1,5 \div 4,7$ ($\geq 1,5$), trong đó có 731 động đất có $M=1,5 \div 1,9$; 392 động đất có $M=2,0 \div 2,9$; 33 động đất có $M=3,0 \div 3,9$; 5 động đất có $M \geq 4,0$; mạnh nhất là động đất $M_{qs,max}=4,7$ (ngày 12/10/2012).

Nứt sụt đất: Các điểm nứt - sụt đất khu vực nghiên cứu (hình 2) chủ yếu là các khe nứt kiến tạo hoạt động với các $\Delta g(x, y)$ là kiểu nguồn gốc khác nhau [2, 17]: khe nứt cắt, tách giãn và nén ép. Chúng được hình thành và phát triển trong bối cảnh địa động lực hiện đại với trường ứng suất nén ép theo phương á kinh tuyến, kiểu trượt và trượt - giãn; hoạt động trượt bằng - thuận của các đứt gãy 14 hoạt động theo phương tây bắc - đông nam và đông bắc - tây nam, tách sụt với các đứt gãy phương á kinh tuyến.

Trượt lở đất: Trượt lở đất chủ yếu diễn ra trong các kiểu vỏ phong hóa ferosialit và siafelit của các đá magma axit biến chất và trên các tầng trầm tích Đệ tứ hỗn hợp vụn - thô - bờ rời có độ dính kết yếu. Đặc biệt, trượt - lở đất diễn ra khá mạnh mẽ ở những nơi có chiều dày vỏ phong hóa lớn, đạt 30-40 m như trên địa bàn huyện Tiên Phước, Bắc Trà My và Nam Trà My. Một phần không lớn các cá thể trượt - lở đất xảy ra trong cả vỏ phong hóa lẫn đá gốc. Những khối trượt này thường đi kèm với nứt đất, hình thành và bị khống chế bởi các khe nứt kiến tạo [2, 17].

3. Phương pháp phân tích và kết quả thu được

Các bước phân tích tài liệu nhằm nhận dạng đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ tại biến địa chất gồm: 1) Khẳng định sự tồn tại của đứt gãy sâu thông qua giá trị gradient ngang toàn phần cực đại (G_{max}) dị thường trọng lực, từ và sử dụng bộ lọc bản đồ Theta cải tiến (Modified Theta Map Filter - MTM); 2) Xác định đới nhạy cảm tại biến địa chất (hay còn gọi là đới động lực đứt gãy [19, 20] trên cơ sở chồng chập các chỉ số kiến tạo địa mạo, sử dụng công nghệ GIS; 3) Các đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ tại biến địa chất là các đứt gãy sâu có biểu hiện nguy cơ cao về tai biến địa chất (được phản ánh trên kết quả phân tích bước 1 và 2) [19-29].

3.1. Phát hiện G_{max} và MTM cho tài liệu dị thường trọng lực Bouguer

Cả hai cách tiếp cận G_{max} và MTM đều được sử dụng để xác định vị trí đứt gãy, tuy nhiên khi sử dụng G_{max} ở các độ sâu nâng trường khác nhau cho chúng ta được hướng cảm của đứt gãy, một kết quả bổ sung hơn so với MTM. Việc sử dụng đồng thời 2 cách tiếp cận giúp nâng cao độ chính xác trong xác định đứt gãy, thông số quan trọng nhất trong nhiệm vụ đánh giá độ rủi ro tai biến địa chất.

Phương pháp G_{max} được sử dụng để xác định ranh giới giữa các khối địa chất có mật độ khác nhau. Gradient ngang toàn phần (G) trên lưới số liệu dị thường trọng lực Bouguer

(hay từ) được tính theo công thức:

$$G = \sqrt{\left(\frac{\Delta g(x,y)}{dx}\right)^2 + \left(\frac{\Delta g(x,y)}{dy}\right)^2} \quad (1)$$

với $\Delta g(x, y)$ là dị thường trọng lực Bouguer tại điểm (x, y) . Tổng giá trị gradient ngang tại điểm tính toán (coi là điểm trung tâm) được so sánh với giá trị của 8 điểm gần nhất theo 4 hướng (đọc theo hàng, cột và 2 đường chéo), nếu nó thỏa mãn là điểm có giá trị G lớn nhất so với 8 điểm xung quanh thì đây chính là điểm G_{max} cần tìm. Các điểm G_{max} phân bố theo dạng tuyến sẽ phản ánh sự tồn tại của đứt gãy.

Kỹ thuật phát hiện đới ranh giới cấu trúc (vật thể) địa chất ẩn sâu bằng MTM được sử dụng rộng rãi trong thăm dò địa vật lý. MTM đã chứng tỏ rất có hiệu quả trong nghiên cứu phát hiện đới ranh giới cấu trúc (đứt gãy) và các thể xâm nhập [23-29]. MTM được xây dựng theo công thức sau:

$$MTM = \cos^{-1} \left(\frac{\sqrt{f_{zx}^2 + f_{zy}^2}}{\sqrt{f_{zx}^2 + f_{zy}^2 + f_{zz}^2}} \right) \quad (2)$$

trong đó: f_{zz} là đạo hàm bậc 2 theo trục z (độ sâu); f_{zx} và f_{zy} là đạo hàm bậc 2 theo trục z với x, y tương ứng.

3.2. Xác định đới nhạy cảm tại biến địa chất trên cơ sở chồng chập các chỉ số kiến tạo địa mạo, sử dụng công nghệ GIS

Xác lập hệ tiêu chí nhận dạng đới nhạy cảm tại biến địa chất: Trên cơ sở nghiên cứu xác lập đứt đoạn đứt gãy trong động đất Tuần Giáo ngày 24/6/1983, M6,7, Cao Đình Triều và Nguyễn Đức Vinh (2012) [30] đã đưa ra hệ thống gồm 9 chỉ số kiến tạo địa mạo nhận dạng đới nhạy cảm tại biến địa chất và phân đoạn đứt gãy hoạt động phục vụ tính toán cực đại động đất cho Việt Nam. Đối với khu vực hồ thủy điện Sông Tranh 2 và kế cận, chúng tôi sử dụng 7 tiêu chí tiêu biểu nhận dạng đới nhạy cảm tại biến địa chất như sau [31, 32]: DH1 - Mật độ Foto lineament và đứt gãy địa chất theo tổng chiều dài; DH2 - Mật độ nút giao của đứt gãy địa chất, lineament và sông - suối; DH3 - Mật độ nứt sụt đất, trượt lở đất và xuất lộ nước nóng trong diện tích một ô lưới được chia theo diện phủ đầy; DH4 - Độ dốc địa hình; DH5 - Mật độ độ dài sông suối; DH6 - Tỷ số giữa bề rộng đáy và độ cao của thung lũng (the width/height ratio of the valley - Vf); DH7 - Chỉ số gradient chiều dài dòng chảy (Hack index or the stream gradient index - SL).

Phân cấp các nhân tố: Phân cấp mức độ xảy ra tai biến địa chất theo 3 cấp: thấp (hoặc không biểu hiện nguy cơ), trung bình và cao. Các yếu tố thành phần DH1 - DH7 đều được phân định thành 3 cấp theo mức độ nhạy cảm nêu trên.

Tính trọng số dựa trên phương pháp phân tích hệ thống phân cấp (Analytic Hierarchy Process - AHP): Phương pháp phân tích thứ bậc (hay còn gọi là phương pháp mô hình p - trọng số) được chúng tôi sử dụng trong xác định đới nhạy cảm tại biến địa chất trên cơ sở chồng chập các chỉ số kiến tạo địa mạo, sử dụng công nghệ GIS [33-35]. Nội dung

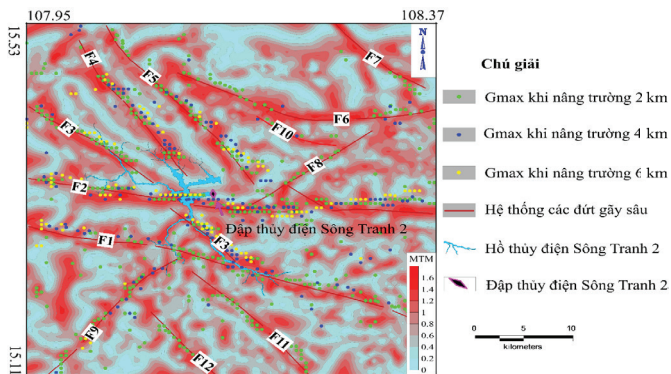
của phương pháp bao gồm việc xây dựng một hệ thống các cặp ma trận so sánh giữa các yếu tố khác nhau. Cách tiếp cận này có thể được mô tả như là sự phân bậc tầm quan trọng của các yếu tố đối với việc nhận dạng đới nhạy cảm tại biến địa chất, mỗi yếu tố được so sánh với các yếu tố khác để xác định tầm quan trọng của chúng. Trọng số của các yếu tố thành phần được tính toán tương quan theo công thức:

$$LSI = 0,3215*DH1 + 0,2313*DH2 + 0,2172*DH3 + 0,1040*DH4 + 0,0644*DH5 + 0,0398*DH6 + 0,0217*DH7 \quad (3)$$

Độ tin cậy của đánh giá trọng số được thể hiện qua giá trị của tỷ lệ nhất quán CR (Consistency ratio), giá trị thu được trong tính toán này đạt 0,025, nhỏ hơn so với ngưỡng giá trị chấp nhận được 0,1 [34, 35] đã khẳng định tính chính xác của nội dung phân tích.

3.3. Các đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ tại biến địa chất khu vực Sông Tranh 2 và kế cận

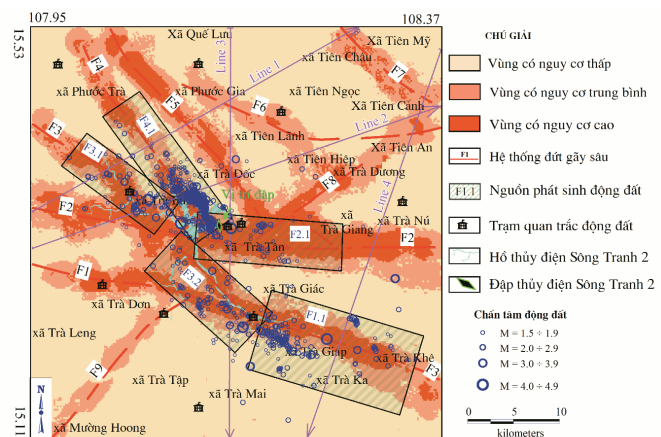
Kết quả tính toán dựa trên tài liệu địa chấn trọng lực Bouguer [36, 37], xác định các điểm Gmax ở các mức độ sâu 2, 4 và 6 km cùng giá trị MTM được trình bày ở hình 3. Vị trí đứt gãy sâu được phản ánh rõ nét trên 2 loại tài liệu này.



Hình 3. Phân bố Gmax và giá trị MTM (cột phân bố màu) khu vực Sông Tranh 2 và kế cận.

Từ các bản đồ thành phần, qua quá trình chồng chập, sử dụng phần mềm ArcGIS 10.0, các tác giả đã thành lập sơ đồ phân bố đới nhạy cảm tại biến địa chất khu vực hồ Sông Tranh 2 và kế cận ở tỷ lệ 1/50000 (hình 4).

Các đứt gãy sâu trùng với đới nhạy cảm cao tại biến địa chất được gọi là đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ cao về tai biến địa chất. Tổng cộng đã phát hiện được 12 đứt gãy sâu tiềm ẩn nguy cơ cao về tai biến địa chất tại khu vực hồ thủy điện Sông Tranh 2 và kế cận (được ký hiệu từ F1 đến F12), bao gồm: F1 - Đứt gãy sông Trà Bồng; F2 - Đứt gãy Trà My; F3 - Đứt gãy sông Nước Lẻ; F4 - Đứt gãy sông Trà Nô; F5 - Đứt gãy sông Vu Gia; F6 - Đứt gãy sông Hồ Khánh; F7 - Đứt gãy sông Tiên; F8 - Đứt gãy sông Tràm; F9 - Đứt gãy sông Nước Đen; F10 - Đứt gãy Tiên Hiệp; F11 - Đứt gãy Rào Quán - A Lưới; F12 - Đứt gãy sông Nước Xa.



Hình 4. Các nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2.

3.4. Các nguồn phát sinh động đất kích thích hồ Sông Tranh 2

Khi nước hồ chứa thẩm thấu vào đới cát đập vỡ của các đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ tại biến địa chất, làm thay đổi trạng thái ứng suất lỗ rỗng theo chiều hướng kích thích động đất xảy ra [38, 39]. Đối với khu vực hồ Sông Tranh 2, kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy có tới 4 đứt gãy tiềm ẩn nguy cơ tại biến địa chất liên thông với hồ chứa (khi được tích nước lên cao trình tối đa): F1 - Đứt gãy sông Trà Bồng; F2 - Đứt gãy Trà My; F3 - Đứt gãy sông Nước Lẻ; F4 - Đứt gãy sông Trà Nô.

Phân bố chấn tâm động đất kích thích có $M=1,5-4,7$ được trình bày ở hình 4 và bảng 1 cho thấy có sự tồn tại của 5 cụm chấn tâm động đất gắn liền với đới đứt gãy có nguy cơ cao về tai biến địa chất: F1.1 (thuộc đứt gãy sông Trà Bồng); F2.1 (thuộc đứt gãy Trà My); F3.1 và F3.2 (thuộc đứt gãy sông Nước Lẻ) và F4.1 (thuộc đứt gãy sông Trà Nô). Thống kê về biểu hiện hoạt động động đất kích thích ở bảng 1 cho thấy:

- Động đất kích thích có cấp độ mạnh lớn nhất: $M_{qs,max}=4,7$ xảy ra tại đoạn nguồn F2.1 (đứt gãy Trà My); tại F1.1 (đứt gãy sông Trà Bồng), $M_{qs,max}=4,2$; tại F3.1 và F3.2 (đứt gãy sông Nước Lẻ) có $M_{qs,max}=4,1$; $M_{qs,max}=3,6$ tại F4.1 (đứt gãy sông Trà Nô). Chiều dày tầng phát sinh động đất lớn nhất đạt 16 km thuộc về F3.2 (từ 2 đến 18 km), F2.1 (12 km); F1.1 và F3.1 (9 km), 8 km thuộc về F4.1.

- Động đất kích thích sớm nhất quan sát thấy tại F1.1, M4,2 (ngày 3/9/2012), tiếp đến là tại F3.2, M4,1 (ngày 7/9/2012), F3.1, M4,1 (ngày 23/9/2012), F2.1, M4,6 ngày (12/10/2012), muộn nhất là tại F4.1 và M3,6 (ngày 19/10/2012).

Bảng 1. Các nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2.

Số TT	Nguồn	Thuộc đứt gãy (ĐG)	Động đất lớn nhất quan sát được ($M_{qs,max}$)	Ngày xảy ra động đất đầu tiên	Phân bố độ sâu chấn tiêu (tầng phát sinh động đất) (km)
1	F _{1,1}	Sông Trà Bồng	4,2	3/9/2012	2÷11
2	F _{2,1}	Trà My	4,7	12/10/2012	2÷14
3	F _{3,1}	Sông Nước Lẻ	4,1	23/9/2012	2÷11
4	F _{3,2}	Sông Nước Lẻ	4,1	7/9/2012	2÷18
5	F _{4,1}	Sông Trà Nô	3,6	19/10/2012	2÷10

4. Bàn luận

Kết quả phân bố đứt gãy khu vực nghiên cứu thể hiện ở hình 3 cho thấy, các đứt gãy (12 đứt gãy) khu vực nghiên cứu gồm: F1 - Đứt gãy sông Trà Bồng; F2 - Đứt gãy Trà My; F3 - Đứt gãy sông Nước Lẻ; F4 - Đứt gãy sông Trà Nô; F5 - Đứt gãy sông Vu Gia; F6 - Đứt gãy sông Hồ Khánh; F7 - Đứt gãy sông Tiên; F8 - Đứt gãy sông Tràm; F9 - Đứt gãy sông Nước Đen; F10 - Đứt gãy Tiên Hiệp; F11 - Đứt gãy Rào Quán - A Lưới; F12 - Đứt gãy sông Nước Xa.

Kết quả thu được cho thấy rõ hệ thống đứt gãy phương tây bắc - đông nam và á vĩ tuyến, còn lại chỉ có 2 đứt gãy phương đông bắc - tây nam (F8, F9). Kết quả thu được tương đồng với hệ thống đứt gãy địa chất của khu vực trong công bố của [4, 40, 41], tuy nhiên mạng lưới đứt gãy nhỏ phương đông bắc - tây nam hay á kinh tuyến như đứt gãy 13, 14, 15 [40] thì không nhận dạng được trên tài liệu Gmax và MTM.

Các đứt gãy có biểu hiện rõ trong đánh giá hướng cấm F1-F5, có hướng cấm đông bắc cũng tương đồng với kết quả của các nghiên cứu trước đây [4, 40, 41], tuy nhiên những đứt gãy khác F6-F13 biểu hiện hướng cấm theo giá trị Gmax không rõ, lý giải do những đứt gãy F1-F5 là những đứt gãy sâu khu vực nghiên cứu [40]. Theo C.A. Guo và cs (2017) [29] thì phương pháp MTM sử dụng tốt trong nhận dạng đứt gãy với chiều sâu trung bình hoặc sâu. Như vậy có thể thấy sự kết hợp giữa Gmax và MTM đều dùng để nhận dạng đứt gãy sâu, các đứt gãy nông sẽ khó có biểu hiện. Điều này cũng dễ hiểu do những nơi tồn tại đứt gãy trung bình hoặc sâu thì biểu hiện về biến thiên tài liệu trọng lực hay từ cũng sẽ rõ nét hơn. Theo hình 3 thì tồn tại 5 đứt gãy chính liên thông đến hồ thủy điện sông Tranh 2, đó là F1, F2, F3, F4 và F9.

Kết quả nghiên cứu của chúng tôi (hình 4) cho thấy có 5 đứt gãy: F1 (sông Trà Bồng), F2 (Trà My), F3 (sông Nước Lẻ), F4 (sông Trà Nô) và F9 (sông Nước Đen) là liên thông với hồ Sông Tranh 2, nhưng trong đó biểu hiện hoạt động động đất chỉ có 4 đứt gãy (từ F1 đến F4). Với 4 đứt gãy này, dựa vào danh mục động đất phân thành 5 vùng nguồn đứt gãy hoạt động có phát sinh động đất kích thích (bảng 1): F1.1 thuộc đứt gãy sông Trà Bồng; F2.1 thuộc đứt gãy

Trà My; F3.1 và F3.2 thuộc đứt gãy sông Nước Lẻ và F4.1 thuộc đứt gãy sông Trà Nô. Giá trị Mmax quan sát trên các đoạn nguồn được thể hiện ở bảng 1, hình dạng đoạn nguồn được thể hiện ở hình 4.

Theo đặc trưng cơ cấu chấn tiêu, G. Lizurek và cs (2017) [8] đã phân vùng động đất kích thích khu vực sông Tranh 2 thành 2 vùng, vùng phía bắc và nam của hồ thủy điện sông Tranh 2 dựa trên danh mục động đất đến năm 2016, cũng tương tự với sự phân chia của T.A. Tuan và cs (2017) [10]. Hai vùng phân chia tương đồng với vùng F1.1 và F3.2 trong nghiên cứu này. Kết quả phân chia trong nghiên cứu này thể hiện rõ tính chi tiết cao hơn, một trong những lý do là nhờ danh mục động đất với độ chi tiết khác nhau, trong kết quả này thì danh mục động đất sử dụng các trận động đất kích thích ghi nhận đến hết tháng 2/2019, bao gồm 1161 trận động đất kích thích với cấp độ mạnh từ M1,5 do Viện Vật lý Địa cầu cung cấp. Đồng thời, sự phân chia dựa trên phân bố của đứt gãy hoạt động cũng giúp nâng cao tính chi tiết của phân nhóm động đất kích thích trong mối tương quan chặt chẽ với các vùng nguồn phát sinh.

Xác định được đứt gãy hoạt động của động đất kích thích (hay nguồn phát sinh động đất kích thích) sẽ giúp nâng cao độ chính xác của bài toán đánh giá độ nguy hiểm động đất (PSHA) không chỉ dừng ở mức đánh giá chung với hệ thống đứt gãy địa chất thuần túy như công bố của [12] tính toán giá trị PSHA cho khu vực trong bán kính 100 km tính từ đập thủy điện sông Tranh 2. Với độ chi tiết của nguồn phát sinh động đất kích thích thì giá trị PSHA sẽ sát với thực tế và nâng cao hiệu quả của cảnh báo tai biến.

5. Kết luận

Các đoạn đứt gãy sâu tiềm ẩn nguy cơ cao về tai biến địa chất, liên thông với hồ Sông Tranh 2 khi tích nước tới cao trình tối đa là nơi phát sinh động đất kích thích. Đó là các đoạn nguồn: F1.1 thuộc đứt gãy sông Trà Bồng; F2.1 thuộc đứt gãy Trà My; F3.1 và F3.2 thuộc đứt gãy sông Nước Lẻ; F4.1 thuộc đứt gãy sông Trà Nô.

Động đất kích thích cấp độ mạnh lớn nhất, $M_{qs,max}=4,7$ xảy ra tại đoạn đứt gãy Trà My bị ngập nước. Chấn tâm của động đất này nằm tại vị trí sâu nhất của hồ Sông Tranh 2 và các động đất có $M \geq 4,0$ đều nằm trong phạm vi ngập nước của hồ chứa.

Có biểu hiện rõ nét sự khác biệt về thời gian xuất hiện động đất giữa các đoạn nguồn khác nhau: sớm nhất ngày 3/9/2012 và chậm nhất ngày 19/10/2012. Về cấp độ mạnh, $M_{qs,max}$ nhỏ nhất (3,6) xảy ra tại đứt gãy sông Trà Nô và lớn nhất (4,7) xảy ra tại đứt gãy Trà My. Bề dày tầng phát sinh động đất cũng có sự khác nhau giữa các đoạn nguồn khác nhau, dao động từ 8 đến 16 km.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.D. Trong, T.A. Tuan, C.D. Trieu, et al. (2018), "Demonstration of stimulated earthquake activity at some hydroelectric reservoirs in Vietnam", *Vietnam Journal of Science and Technology - MOST*, **60(6)**, pp.25-31 (in Vietnamese).
- [2] C.D. Trieu (2012), *Assessing the Situation of Earthquake Activity in Song Tranh 2 Area and Proposing Solutions to Prevent and Mitigate Damage*, Summary Report of Vietnam Union of Science and Technology Associations on Critical Consulting Project, 131pp (in Vietnamese).
- [3] L.H. Minh, N.A. Duong, N.H. Phuong (2016), *Research on Seismic and Tectonic Impacts on the Stability of Song Tranh 2 Hydropower Project, Bac Tra My Area, Quang Nam Province*, Comprehensive report on an independent state-level project, 400pp (in Vietnamese).
- [4] C.D. Trieu, C.D. Trong, L.V. Dung, et al. (2014), "Triggered earthquake study in Tranh River No.2 (Vietnam), hydropower reservoir", *Journal Geological Society of India*, **84**, pp.319-325, DOI: 10.1007/s12594-014-0135-x.
- [5] B.V. Duan, H.T. Giang, N.A. Duong, et al. (2015), "Some factors related to the occurrence of earthquakes in the Song Tranh 2 hydropower reservoir area in the period 2011-2014", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **37(3)**, pp.228-240 (in Vietnamese).
- [6] J. Wiszniowski, N.V. Giang, B. Plesiewicz, et al. (2015), "Preliminary results of anthropogenic seismicity monitoring in the region of Song Tranh 2 reservoir, central Vietnam", *Acta Geophysica*, **63**, pp.843-862, DOI: 10.1515/ageo-2015-0021.
- [7] N.V. Giang, J. Wiszniowski, B. Plesiewicz, et al. (2015), "Some characteristics of seismic activity in the Song Tranh 2 reservoir, Quang Nam, Vietnam by local seismic network data", *Earth Sciences*, **4(3)**, pp.101-111, DOI: 10.11648/j.earth.20150403.13.
- [8] G. Lizurek, N.V. Giang, J. Wiszniowski, et al. (2017), "Clustering and stress inversion in the Song Tranh 2 reservoir, Vietnam", *Bulletin of the Seismological Society of America*, **107(6)**, pp.2636-2648, DOI: 10.1785/0120170042.
- [9] T.A. Tuan, K. Gahalaut, N.P. Rao (2016), "Rapid and delayed earthquake triggering by the Song Tranh 2 reservoir, Vietnam", *Bull Seismol. Soc. Am.*, **106(5)**, pp.2389-2394, DOI: 10.1785/0120160106.
- [10] T.A. Tuan, K. Gahalaut, N.P. Rao, et al. (2017), "Evidence that earthquakes have been triggered by reservoir in the Song Tranh 2 region, Vietnam", *Journal of Seismology*, **21(5)**, pp.1131-1143, DOI: 10.1007/s10950-017-9656-2.
- [11] C.D. Trong, P.N. Hung, D.Q. Van, et al. (2014), "Seismic wave tomography model in Song Tranh 2 hydropower area", *Journal of Geology*, **341-345**, pp.291-298 (in Vietnamese).
- [12] N.H. Phuong, P.T. Truyen, N.T. Nam (2016), "Probabilistic seismic hazard assessment for the Tranh river hydropower plant No2 site, Quang Nam province", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **38(2)**, pp.188-201, DOI: 10.15625/0866-7187/38/2/8601.
- [13] T.T.M. Thanh, N.L. Minh, V.V. Vung, et al. (2014), "Values for peak ground acceleration and peak ground velocity using in seismic hazard assessment for Song Tranh 2 hydropower region", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **36(4)**, pp.462-469, DOI: 10.15625/0866-7187/36/4/6434.
- [14] T.T.M. Thanh, V.V. Vung, H. Miyake, et al. (2015), "Simulating the earthquake on October 22, 2012, M=4.6 in Song Tranh 2 hydropower area", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **37(3)**, pp.241-251 (in Vietnamese).
- [15] N.T. Lu, N.K. Kapustian, G.N. Antonovskaia, et al (2015), "Some results of assessing the stability of Song Tranh 2 hydroelectric dam and its surrounding geological environment using a combination of seismic methods", *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **37(2)**, pp.170-177 (in Vietnamese).
- [16] N.H. Cat (1991), *Report on Geological Surveying and Mineral Exploration of The Tam Ky - Hiep Duc Newspaper Group, Scale 1:50,000* (in Vietnamese).
- [17] D.M. Duc, T.M. Lieu, T.Q. Binh, et al (2020), *Research on Forecasting the Risk of Slope Landslides Along Key Traffic Routes in Mountainous Areas of Quang Nam Province and Propose Solutions to Respond*, Summary report of a high-level independent project nation (in Vietnamese).
- [18] N.T. Nguyen (2003), *Earthquake Hazard Assessment in Song Tranh 2 Hydropower Project Area*, Institute of Geophysics (in Vietnamese).
- [19] C.D. Trieu, P.H. Long, D.V. Linh, et al. (2013), *Modern Geodynamics of Vietnam's Territory*, Publishing House for Science and Technology, Vietnam, 205pp (in Vietnamese).
- [20] C.D. Trieu, P.H. Long, D.V. Canh, et al. (2019), *Tectonic Deformation in the East Sea of Vietnam and Adjacent Areas During the Cenozoic*, Publishing House for Science and Technology, Vietnam, 308pp (in Vietnamese).
- [21] D.T. Cao (2000), *Gravity and Gravity Exploration Methods*, Science and Technics Publishing House, 294pp (in Vietnamese).
- [22] K.T. Van, H.V. Vuong, D.D. Thanh, et al. (2018), "Improving a maximum horizontal gradient algorithm to determine geological body boundaries and fault systems based on gravity data", *Journal of Applied Geophysics*, **152**, pp.161-166, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2018.03.023.
- [23] W.R. Roest, J. Verhoef, M. Pilkington (1992), "Magnetic interpretation using the 3-D analytic signal", *Geophysics*, **57(1)**, pp.116-125, DOI: 10.1190/1.1443174.
- [24] C. Wijns, C. Perez, P. Kowalczyk (2005), "Theta map: Edge detection in magnetic data", *Geophysics*, **70(4)**, pp.39-43, DOI: 10.1190/1.1988184.
- [25] W.N. Zhou, X.J. Du, J.Y. Li (2013), "The limitation of curvature gravity gradient tensor for edge detection and a method for overcoming it", *Journal of Applied Geophysics*, **98**, pp.237-242, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2013.09.008.
- [26] G.Q. Ma, C. Liu, D.N. Huang (2015), "The removal of additional edges in the edge detection of potential field data", *Journal of Applied Geophysics*, **114**, pp.168-173, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2015.01.007.
- [27] J. Wang, X.H. Meng, F.Li (2015), "Improved curvature gravity gradient tensor with principal component analysis and its application in edge detection of gravity data", *Journal of Applied Geophysics*, **118**, pp.106-114, DOI: 10.1016/j.jappgeo.2015.04.013.
- [28] Y. Yuan, Q.L. Yu (2015), "Edge detection in potential-field gradient tensor data by use of improved horizontal analytical signal methods", *Pure and Applied Geophysics*, **172**, pp.461-472, DOI: 10.1007/s00024-014-0880-1.
- [29] C. An-Guo, Z. Tao-Fa, L. Dong-Jia, et al. (2017), "Application of an enhanced Theta-based filter for potential field edge detection: A case study of the Luzong ore district", *Chinese Journal of Geophysics*, **60(2)**, pp.203-218, DOI: 10.1002/cjg2.30039.
- [30] C.D. Trieu, N.D. Vinh (2012), "Fault segmentation in assessing maximum earthquakes in Vietnam", *Journal of Geology*, **331-332**, pp.59-68 (in Vietnamese).
- [31] F. Shahzad, R. Gloaguen (2011), "TecDEM: A MATLAB based toolbox for tectonic geomorphology. Part 1: Drainage network preprocessing and stream profile analysis", *Computers & Geosciences*, **37(2)**, pp.250-260, DOI: 10.1016/j.cageo.2010.06.008.
- [32] R. Gloaguen, P.R. Marpu, I. Niemyer (2007), "Automatic extraction of faults and fractal analysis from remote sensing data", *Nonlinear Processes in Geophysics*, **14(2)**, pp.131-138, DOI: 10.5194/npg-14-131-2007.
- [33] T.L. Saaty (1980), *The Analytical Hierarchy Process*, McGraw-Hill, 287pp.
- [34] T.L. Saaty, L.G. Vargas (1994), *Decision Making in Economic, Political, Social, and Technological Environments with the Analytic Hierarchy Process*, RWS Publications, 330pp.
- [35] T.L. Saaty (1995), *Decisions Making for Leaders: The Analytic Hierarchy Process for Decisions in a Complex World*, RWS Publications, 315pp.
- [36] Federation of Geophysics (1995), *Anomaly Map From Aircraft, Ata Component, Quang Nam - Da Nang Area* (in Vietnamese).
- [37] Federation of Geophysics (2011), *Ground Bouguer Gravity Anomaly Map (Agb), Quang Nam - Da Nang Area* (in Vietnamese).
- [38] H.K. Gupta (1992), *Reservoir Induced Earthquakes*, Elsevier, 382pp.
- [39] H.K. Gupta (2012), *Reservoir Triggered Seismicity and Earthquake Recurrence at Koyna, India*, General Assembly of Asian Seismological Commission, pp.10-12.
- [40] L.T.T. Hoai, N.V. Vuong (2014), "Fault and fault characteristics in relation to earthquake-triggered reservoirs in Song Tranh 2 hydropower planning, Bac Tra My district, Quang Nam province", *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **30**, pp.21-32 (in Vietnamese).
- [41] V.C. Nguyen (2016), *Research and Detailed Assessment of The Characteristics of The Geological - Tectonic Region and Their Impact on The Stability of STR2 Hydroelectric Projects in Bac My District, Quang Nam Province*, Institute Earth Physics (in Vietnamese).

Hiện trạng ô nhiễm các hợp chất perfluor hóa (PFCs) trong nước mặt và trầm tích thu thập tại sông Nhuệ và sông Đáy

Phùng Thị Vĩ^{1,2}, Nguyễn Thúy Ngọc^{1,2}, Bùi Thị Thúy³, Phan Đình Quang^{1,2},
Phạm Hùng Việt^{1,2}, Dương Hồng Anh^{1,2*}

¹Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Đại học Thành Đô, xã Kim Chung, huyện Hoài Đức, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 20/12/2021; ngày chuyển phản biện 24/12/2021; ngày nhận phản biện 24/1/2022; ngày chấp nhận đăng 27/1/2022

Tóm tắt:

Những nghiên cứu về ô nhiễm gây ra bởi các hợp chất perfluor hóa (PFCs) trong môi trường ở các nước đang phát triển như Việt Nam còn nhiều hạn chế, đặc biệt đối với các hệ thống nước mặt chảy qua khu vực thành thị, đông dân cư và khu công nghiệp. Trong nghiên cứu này, các hợp chất PFCs được phân tích trong 32 mẫu nước và 14 mẫu trầm tích được lấy dọc theo sông Nhuệ và sông Đáy chảy qua 6 tỉnh, thành phố có mật độ dân số cao của miền Bắc. PFCs phát hiện được trong 100% mẫu nước với nồng độ trung bình tổng là 7,85 ng/l (giá trị trong khoảng 4,54 đến 13,48 ng/l). Trong trầm tích chỉ tìm thấy PFCs trong 40% số mẫu với tổng hàm lượng ở mức thấp (0,06-2,60 ng/g mẫu khô). Axit perfluoralkyl carboxylic với số nguyên tử cacbon trong phân tử thấp (từ C4 đến C8) là những cấu tử trội tìm thấy trong nước mặt, còn trong trầm tích có phát hiện thấy perfluoralkyl sunfonat nhưng ở hàm lượng thấp, xấp xỉ ngưỡng giới hạn định lượng.

Từ khóa: nước mặt, PFCs, sông Đáy, sông Nhuệ, trầm tích, Việt Nam.

Chỉ số phân loại: 1.5

1. Đặt vấn đề

Các hợp chất PFCs được sản xuất từ năm 1950 và sử dụng rộng rãi trong công nghiệp, sản xuất hàng tiêu dùng do những tính chất hóa lý ưu việt như khả năng chống thấm dầu, chống thấm nước, tính ổn định với tác dụng của nhiệt và các tác nhân hóa học. Hỗn hợp PFCs được sử dụng như chất hoạt động và bảo vệ bề mặt trong các sản phẩm dân dụng như thảm, da, giấy, dệt may, bột chống cháy, chất đánh bóng và dầu gội [1]. PFCs có thể phát tán vào môi trường từ các sản phẩm thải bỏ, từ sự phân hủy các tiền chất sử dụng trong công nghiệp. Trong những năm gần đây, các hợp chất PFCs ngày càng nhận được sự quan tâm trên toàn cầu do chúng phân bố ở khắp nơi, bền vững trong môi trường, đặc biệt có khả năng tích lũy sinh học và tiềm ẩn nguy cơ độc hại. J.P. Giesy và cs (2001) [1] lần đầu công bố về sự xuất hiện của các hợp chất PFCs trong dịch chiết mẫu máu và gan của các động vật có vú, chim, cá hay thậm chí trong máu người. Những nghiên cứu sau đó đã cho thấy, PFCs được tìm thấy trong không khí [2], nước mặt [3, 4], trầm tích [5] và mẫu sinh học [1, 6]. Trong số các hợp chất PFCs, perfluorooctansunfonat (PFOS) và axit perfluorooctanoic (PFOA) là 2 hợp chất điển hình và thường được phát hiện ở nồng độ cao nhất trong nền mẫu môi trường. Năm 2009-2011, PFOS, PFOA và một số hợp chất liên quan đã được đưa vào

danh sách các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) cần hạn chế sử dụng và hướng tới loại bỏ theo Công ước Stockholm.

Một số nghiên cứu gần đây đã công bố sự hiện diện PFCs trong nước thải đô thị, nước thải tại một số làng nghề tái chế, bãi chôn lấp rác hay thậm chí được tìm thấy trong cá tại một số sông, hồ ở Việt Nam [7-9]. Thực tế cho thấy, Việt Nam đang chuyển từ một nước nông nghiệp sang phát triển công nghiệp, đi đôi với quá trình đô thị hóa nhanh chóng trong những năm trở lại đây. Tuy nhiên, dữ liệu về hiện trạng ô nhiễm môi trường gây ra bởi các hợp chất hữu cơ khó phân hủy mới, phát thải từ sản xuất công nghiệp hay các hoạt động dân sinh như PFCs vẫn còn khá hạn chế. Lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy gồm 6 tỉnh, thành phố phía Bắc, nơi tập trung các khu vực đô thị, làng nghề truyền thống, các ngành công nghiệp và dịch vụ đang phát triển mạnh mẽ. Với tốc độ phát triển như hiện nay, nguồn nước mặt tại sông Nhuệ và sông Đáy tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm các chất hữu cơ khó phân hủy, đặc biệt là PFCs. Vì vậy, nghiên cứu này được tiến hành để khảo sát nồng độ và sự phân bố của các hợp chất PFCs trong môi trường nước và trầm tích sông nhằm cung cấp thông tin ban đầu phục vụ công tác quản lý môi trường lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy.

*Tác giả liên hệ: Email: duonghonganh@hus.edu.vn

Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in surface water and sediment collected from Nhue and Day rivers

Thi Vi Phung^{1,2}, Thuy Ngoc Nguyen^{1,2}, Thi Thuy Bui³,
Dinh Quang Phan^{1,2}, Hung Viet Pham^{1,2},
Hong Anh Duong^{1,2*}

¹Research centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), University of Science, Vietnam National University, Hanoi, 334 Nguyen Trai Street, Thanh Xuan Trung Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

²Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi,

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

³Thanh Do University, Kim Chung Commune, Hoai Duc District, Hanoi, Vietnam

Received 20 December 2021; revised 24 January 2022; accepted 27 January 2022

Abstract:

Currently, there has been little data on contamination by perfluorinated compounds (PFCs) in the environment in developing countries such as Vietnam, especially for surface water systems flowing through densely populated urban areas and industrial zones. In this study, PFCs were analysed in 32 water samples and 14 sediment samples taken along Nhue and Day rivers, which flow through six high population density provinces in Northern Vietnam. PFCs were detected in 100% of water samples with an average total concentration of 7.85 ng/l (4.54-13.48 ng/l). In sediment, PFCs were found at low concentrations ranging from 0.06-2.60 ng/g d.w with a detection frequency of 40%). Perfluoro carboxylic acid with short carbon chain length (from C4 to C8) were dominant compounds observed in surface water while perfluoroalkyl sulfonates in sediment were found at low concentrations, approximately the threshold of quantitative limits.

Keywords: Day river, Nhue river, PFCs, sediment, surface water, Vietnam.

Classification number: 1.5

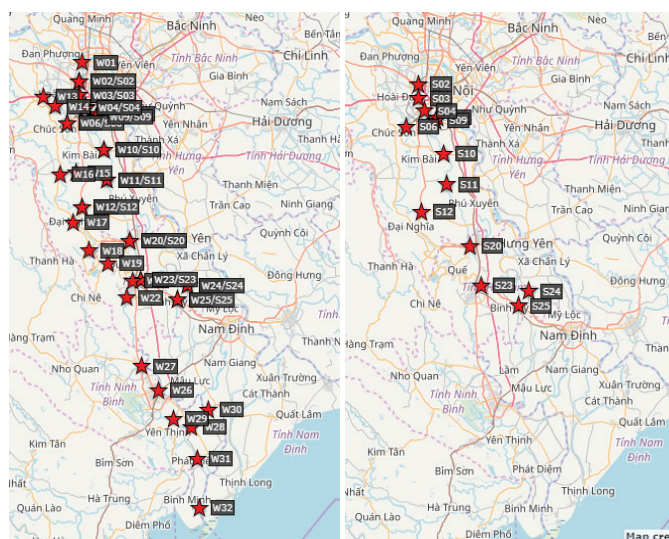
2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

Dung dịch chuẩn là hỗn hợp chứa 7 hợp chất axit perfluoralkyl cacboxylic bao gồm axit perfluorobutanoic (PFBA), axit perfluorohexanoic (PFHxA), axit perfluorooctanoic (PFOA), axit perfluorononanoic (PFNA), axit perfluorodecanoic (PFDA), axit perfluorundecanoic (PFUnA), axit perfluorododecanoic (PFDoA); 2 muối perfluoralkyl sunfonat gồm perfluorohexansunfonat (PFHxS) và perfluorooctansunfonat (PFOS). Hỗn hợp đánh dấu MPFAC-MXA (Wellington, Cannada) chứa 9 hợp chất (¹³C) axit perfluoralkyl cacboxylic và (¹⁸O, ¹³C) perfluoralkyl sunfonat được dùng làm chất đồng hành. Các dung môi, hóa chất sử dụng bao gồm metanol cho HPLC, nước cho HPLC, amoni hydroxit, axit axetic được mua từ Sigma, Aldrich. Thiết bị sắc ký lỏng detector khối phổ kép LC-MS/MS 8040, Shimadzu được sử dụng cho phân tích định tính và định lượng các PFCs.

2.2. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Sông Nhuệ có chiều dài 74 km, nhận nước từ sông Hồng qua cống Liên Mạc. Sông Nhuệ cũng được sử dụng như một thành phần trong hệ thống thoát nước cho khu trung tâm thành phố Hà Nội và quận Hà Đông. Hệ thống này bao gồm sông Tô Lịch, Lừ, Sét, Kim Ngưu chảy vào sông Nhuệ tại đập Thanh Liệt với lưu lượng 300.000-350.000 m³/ngày. Sông Nhuệ gặp sông Đáy tại thành phố Phủ Lý. Sông Đáy dài 237 km chảy qua Hà Nội, Hà Nam, Nam Định, Ninh Bình và cuối cùng ra biển. Sông Đáy là một nhánh của sông Hồng và là một dòng sông thoát nước và phục vụ chia dòng trong mùa lũ. Mẫu nước (n=32) được thu thập dọc theo sông Nhuệ (n=11) và sông Đáy (n=21); hồ Yên Sở (n=1) nơi tập trung cuối nguồn nước thải đô thị của trung tâm thành phố Hà Nội như một điểm so sánh. Các điểm lấy mẫu dọc theo sông Nhuệ, sông Đáy được biểu diễn ở hình 1, các thông tin chi tiết về lấy mẫu được trình bày ở bảng 1.



Hình 1. Các điểm lấy mẫu nước và mẫu trầm tích dọc theo sông Nhuệ và sông Đáy.

Bảng 1. Thông tin điểm lấy mẫu nước mặt và trầm tích tại lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy (mùa mưa, 2019).

Mẫu nước	Mẫu trầm tích	Vĩ độ	Kinh độ	Thời tiết	Sông
W01	-	21.089385	105.770574	Nắng nhẹ	Nhuệ
W02	S02	21.041786	105.761359	Có mây	Nhuệ
W03	S03	21.007396	105.761695	Có mây	Nhuệ
W04	S04	20.976	105.777096	Có mây	Nhuệ
W05	-	20.977586	105.779523	Nắng nhẹ	Nhuệ
W06	S06	20.936777	105.727288	Nắng nhẹ	Đáy
W07	-	20.974312	105.780331	Mưa	Nhuệ
W08	S08	20.959807	105.813249	Có mây	Nhuệ
W09	S09	20.952052	105.808228	Nắng nhẹ	Nhuệ
W10	S10	20.869273	105.83063	Có mây	Nhuệ
W11	S11	20.794445	105.837239	Có mây	Nhuệ
W12	S12	20.725602	105.770147	Có mây	Đáy
W13	-	21.003301	105.663742	Nắng nhẹ	Đáy
W14	-	20.9784	105.6954	Nắng nhẹ	Đáy
W15	-	20.8125	105.7539	Nắng nhẹ	Đáy
W16	-	20.8081	105.7085	Nắng nhẹ	Đáy
W17	-	20.687	105.7457	Mưa	Đáy
W18	-	20.6169	105.7886	Mưa	Đáy
W19	-	20.5851	105.842	Nắng nhẹ	Đáy
W20	S20	20.64105	105.9007	Nắng nhẹ	Nhuệ
W21	-	20.54108	105.91069	Nắng nhẹ	Đáy
W22	-	20.4982	105.8941	Nắng nhẹ	Đáy
W23	S23	20.5438	105.9316	Nắng nhẹ	Đáy
W24	S24	20.5289	106.0618	Nắng nhẹ	Đáy
W25	S25	20.4928	106.0327	Nắng nhẹ	Đáy
W26	-	20.265498	105.980933	Có mây	Đáy
W27	S27	20.326435	105.935203	Có mây	Đáy
W28	-	20.172099	106.070623	Mưa	Đáy
W29	-	20.192876	106.021607	Mưa	Đáy
W30	-	20.216154	106.118032	Nắng nhẹ	Đáy
W31	-	20.092479	106.087102	Nắng nhẹ	Đáy
W32	-	19.968187	106.09243	Nắng nhẹ	Đáy

Nước mặt được lấy ở độ sâu 0-50 cm. Nước được lấy vào chai thủy tinh 500 ml đã được tráng sạch bằng metanol, mẫu sau đó được giữ trong đá khi vận chuyển. Mẫu trầm tích được lấy tại cùng vị trí với mẫu nước. Mẫu được lấy bằng thiết bị chuyên dụng, được giữ trong túi nhôm và đưa về phòng thí nghiệm. Sau đó mẫu được sàng (cỡ lỗ 2 mm) loại các hạt to và giữ lạnh trước khi phân tích.

Quy trình xử lý mẫu nước được áp dụng theo tiêu chuẩn ISO 25101:2009 [10]. Đầu tiên, 500 ml mẫu nước được lọc qua màng 0,45 μm , thêm chất đồng hành và nạp vào cột chiết pha rắn HLB 225 mg (Water, Mỹ) đã hoạt hóa với tốc độ 1 giọt/giây. Cột chiết pha rắn sau đó được rửa giải bằng 4 ml metanol, 4 ml 0,1% dung dịch amoni/metanol. Cuối

cùng, dịch chiết được cô về 1 ml dưới dòng khí nitơ trước khi đem phân tích. Đối với mẫu trầm tích, 5 g mẫu ướt được cân vào ống nghiệm PP 50 ml, thêm chất đồng hành. Thêm 20 ml metanol vào mẫu, chiết lắc và siêu âm 15 phút, sau đó ly tâm tách dịch chiết và cặn, lặp lại quá trình chiết 3 lần. Dịch chiết được gộp lại, cô đặc bằng thiết bị cô cất quay chân không về 5 ml, sau đó thêm nước cất để được nồng độ 20% metanol trong nước. Quá trình chiết pha rắn tiếp theo được thực hiện như với mẫu nước đã mô tả ở trên. Mẫu trầm tích cũng được xác định độ ẩm theo phương pháp ASTM D 2216-98 [11] để tính kết quả theo trọng lượng mẫu khô.

2.3. Phân tích

Hệ thống sắc ký lỏng ghép nối hai lần khối phổ LC-MS/MS 8040, Shimadzu được sử dụng để phân tích các PFCs. Thiết bị được lắp cột phân tích Agilent Poroshell 120-EC18 (2,1 mm I.D. $\times$ 150 mm $\times$ 2,7 μm) và một cột bảo vệ Zorbax Eclipse Plus - C18 (2,1 $\times$ 12,5 mm $\times$ 5 μm). Hỗn hợp dung môi ammoni axetat 2 mM và metanol (tỷ lệ thể tích 9:1) và metanol lần lượt được sử dụng là pha động A và pha động B. Tốc độ dòng 300 $\mu\text{l/phút}$, chương trình dung môi bắt đầu với 30% pha động B (phút 0÷2) tăng dần đến 95% pha động B (phút 3÷22) trước khi giảm về 30% pha động B (phút 23÷25), nhiệt độ cột tách được duy trì ở 40°C. PFCs được ion hóa nhờ kỹ thuật ion hóa phun điện tích (ESI) với tốc độ khí phun sương và tốc độ khí làm khô lần lượt là 3 l N₂/phút; 15 l N₂/phút; nhiệt độ thanh dẫn (DL) 250°C và áp suất khí buồng va chạm ion (CID) 230 kPa Argon. Các PFCs được định tính và định lượng trên detector khối phổ kép theo chế độ mảnh mẹ bị bắn phá ra mảnh con. Đường chuẩn cho từng cấu tử PFCs được lập với các nồng độ: 0,1, 0,5, 2, 5, 10 và 20 ppb. Hệ số tương quan của đường chuẩn $R^2 > 0,997$.

2.4. Kiểm soát và đảm bảo chất lượng

Mỗi mẻ mẫu đều bao gồm mẫu trắng, mẫu kiểm tra và mẫu thật. PFCs trong các mẫu trắng phải đảm bảo đều nhỏ hơn giới hạn định lượng. Các PFCs trong mẫu nước có hiệu suất thu hồi từ 70 đến 110%, giá trị này đối với mẫu trầm tích là 65 đến 116%. Trong nghiên cứu này, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp được tính trên cơ sở 3 lần và 10 lần độ lệch chuẩn khi phân tích lặp 5 lần mẫu có nồng độ nhỏ nhất của đường chuẩn. LOQ của các PFCs đối với mẫu nước từ 0,02 đến 0,6 ng/l và với mẫu trầm tích trong khoảng 0,04-0,09 ng/g.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Sự có mặt của PFCs trong nước mặt

32 mẫu nước mặt bao gồm nước ở sông Nhuệ, sông Đáy và một mẫu so sánh từ hồ Yên Sở (nơi tập trung cuối nguồn nước thải đô thị của thành phố Hà Nội) đã được lấy và phân tích. Kết quả phân tích cho thấy, 7/9 PFCs được phát hiện trong các mẫu nước mặt với nồng độ lớn hơn giới hạn định lượng (bảng 2). Không tìm thấy PFDoA và PFOS trong bất

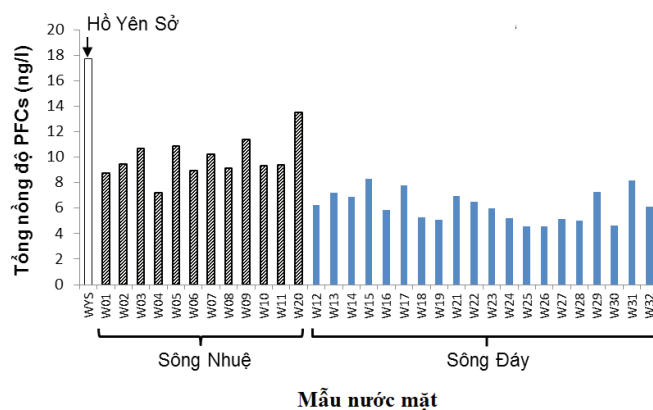
cứ mẫu nước nào. Sự có mặt của các axit perflorocacboxylic (PFCAs) trong nước mặt là nổi trội hơn hẳn so với perfluoralkyl sunfonat (PFASs) về nồng độ cũng như tần suất, điều này có thể giải thích do khả năng hòa tan trong nước của PFCA tốt hơn so với PFSA.

Bảng 2. Tóm tắt kết quả nồng độ PFCs trong nước mặt sông Nhuệ và sông Đáy (ng/l).

	Sông Nhuệ (n=11)			Sông Đáy (n=21)			Hồ Yên Sở
	Min	Max	Trung bình	Min	Max	Trung bình	
PFBA	3,08	4,92	4,12	1,70	3,76	2,57	5,88
PFHxA	0,43	1,65	1,10	<0,04	1,25	0,69	2,70
PFOA	1,43	3,03	2,36	0,55	2,10	1,20	4,31
PFNA	0,65	1,40	0,98	0,23	1,00	0,67	1,13
PFDA	<0,05	1,22	0,97	<0,05	0,89	0,73	1,02
PFUnDA	0,21	0,43	0,36	0,22	0,73	0,38	<0,08
PFDoDA	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
PFHxS	<0,05	2,06	1,79	1,49	2,82	1,95	2,68
PFOS	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09
Tổng PFCs	7,17	13,48	9,97	4,54	8,94	6,28	17,7

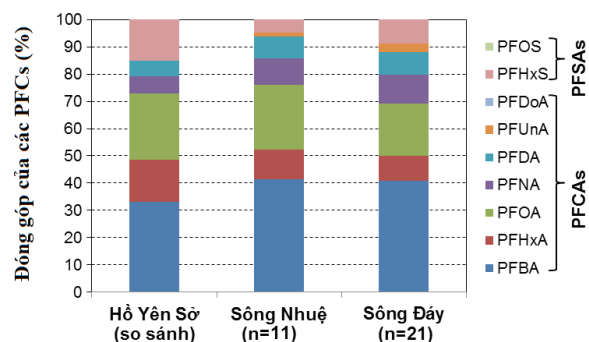
Tổng nồng độ PFCs được tìm thấy trong nước sông Đáy (n=21) và sông Nhuệ (n=11) trong khoảng từ 4,54 đến 8,94 ng/l và từ 7,17 đến 13,48 ng/l. So sánh bằng chuẩn t cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa giữa tổng nồng độ PFCs trong nước sông Nhuệ và sông Đáy ($p < 0,05$). Giá trị trung bình của tổng PFCs tìm thấy ở nước sông Đáy là 6,28 ng/l và ở nước sông Nhuệ là 9,97 ng/l. Nồng độ trung bình của tổng PFCs trong nước sông Đáy chỉ bằng khoảng 2/3 so với nước sông Nhuệ và 1/3 so với hồ Yên Sở - vị trí so sánh có mức tổng PFCs cao nhất là 17,7 ng/l. Như vậy, nước sông Nhuệ bị ô nhiễm PFCs nhiều hơn nước sông Đáy. Có thể vì lý do sông Nhuệ trực tiếp tiếp nhận nguồn nước thải từ thành phố, các khu vực có đông dân cư, hoạt động sản xuất phân tán. So sánh với các kết quả đã được công bố có thể thấy tổng PFCs phát hiện thấy trong nước sông Nhuệ và sông Đáy ở mức vài ng/l tới chục ng/l, tương đương như trong nước hồ Tây, hồ Yên Sở [8], các sông thoát nước nhỏ tại Hà Nội như Kim Ngưu, Lừ, Sét [12], sông Đồng Nai - Sài Gòn [13] phản ánh các nguồn ô nhiễm nước thải đô thị cao hơn so với các sông lớn như sông Hồng, Mê Kông (ở mức vài ng/l) [13].

Hình 2 biểu diễn tổng nồng độ PFCs trong nước tìm thấy dọc theo dòng chảy của sông Nhuệ và sông Đáy. Không thấy sự thay đổi đáng kể về nồng độ PFCs trong nước tại các điểm khác nhau trên hệ thống sông Nhuệ và sông Đáy cho thấy chưa phát hiện được nguồn thải PFCs có tải lượng đáng kể dọc sông. Chỉ có điểm lấy mẫu W20 cuối cùng trên sông Nhuệ gần hồ Yên Sở có mức PFCs cao vượt trội, xấp xỉ mức PFCs trong nước hồ Yên Sở; có thể do ảnh hưởng trực tiếp của PFCs từ nước thải đô thị trong trung tâm Hà Nội. Hai vị trí lấy mẫu W31 và W32 ở hạ lưu sông Đáy và gần vị trí ven biển, tổng nồng độ PFCs vẫn được ghi nhận ở cùng mức tại các vị trí trong nội địa.



Hình 2. Tổng nồng độ PFCs trong các mẫu nước mặt dọc theo dòng chảy của sông Nhuệ và sông Đáy.

Phân bố thành phần trung bình của các PFCs trong nước sông Đáy, sông Nhuệ và hồ Yên Sở được biểu diễn ở hình 3. Hai axit perflorocacboxylic PFBA, PFOA chiếm ưu thế nhất trong các PFCs với đóng góp $42 \pm 7\%$ và $21 \pm 5\%$ vào tổng PFCs và có mặt trong tất cả các mẫu. Tiếp theo là PFHxA ($10 \pm 5\%$) và PFNA ($11 \pm 3\%$) với tần suất phát hiện tương ứng trong mẫu là 100 và 88%. Các hợp chất có đóng góp thấp hơn lần lượt là PFDA, PFHxS và PFUnA (chiếm cỡ 8,0 tới 2,5% tổng PFCs). Phân bố thành phần tương tự của các PFCs được tìm thấy ở nước sông Nhuệ và sông Đáy so với nước hồ Yên Sở cho thấy, PFCs trong nước mặt thuộc lưu vực sông Nhuệ và sông Đáy có nguồn gốc từ các hoạt động đô thị như nước thải đô thị, sản xuất thương mại thủ công và các ngành công nghiệp nhỏ.



Hình 3. Phân bố thành phần PFCs trong mẫu nước mặt sông Nhuệ và sông Đáy.

3.2. Sự có mặt của PFCs trong trầm tích

Các mẫu trầm tích được thu thập bao gồm 8 mẫu từ sông Nhuệ và 6 mẫu từ sông Đáy. Hầu hết, các giá trị nồng độ PFCs phân tích được đều nhỏ hơn hoặc xấp xỉ giới hạn định lượng trong trầm tích. Chỉ tìm thấy một số ít mẫu trầm tích có chứa PFBA (2/14 mẫu), PFDA (3/14 mẫu), PFHxS (3/14 mẫu) và PFOS (2/14 mẫu). 5 axit perflorocacboxylic (PFHxA, PFOA, PFNA, PFUnDA, PFDoDA) đều không phát hiện thấy trong các mẫu trầm tích. Kết quả chi tiết được trình bày

ở bảng 3. Mặc dù số mẫu trầm tích nghiên cứu cũng như số mẫu phát hiện thấy PFCs là ít nhưng phần nào cũng nhận thấy khả năng ô nhiễm PFCs trong trầm tích tại sông Nhuệ cao hơn sông Đáy, phù hợp với xu thế quan sát được trong mẫu nước. Trong nghiên cứu này, hàm lượng PFCs trung bình trong trầm tích sông Nhuệ và sông Đáy (0,07-2,60 ng/g mẫu khô) ở mức phần trăm tới vài ng/g mẫu khô, tương đương như kết quả tìm thấy tại hồ Tây (0,03-0,26 ng/g mẫu khô), hồ Yên Sở (0,08-2,01 ng/g mẫu khô) [8].

Bảng 3. Hàm lượng PFCs phát hiện thấy trong trầm tích sông Nhuệ và sông Đáy (ng/g trọng lượng khô).

	Sông Nhuệ							Sông Đáy						
	S02	S03	S04	S08	S09	S10	S11	S20	S06	S12	S23	S24	S25	S27
PFBA	0,12	-	-	-	1,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PFDA	-	-	-	-	0,57	-	-	0,06	0,07	-	-	-	-	-
PFHxS	0,11	-	-	-	0,18	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-
PFOS	0,10	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-	-	-
ΣPFCs	0,33				2,60		0,10	0,06	0,07	0,07				

“-”: dưới giới hạn phát hiện; giới hạn phát hiện (ng/g trọng lượng khô) của các cấu tử lần lượt là: PFBA (0,04), PFDA (0,05), PFHxS (0,05) và PFOS (0,09).

4. Kết luận

Khảo sát tại sông Nhuệ và sông Đáy đã phát hiện sự có mặt của 7 PFCs trong mẫu nước, chủ yếu là các axit perfluorocacboxylic, trong đó PFOA là một trong những cấu tử trội. Nước mặt tại sông Nhuệ và sông Đáy có tổng nồng độ PFCs trong khoảng vài tới chục ng/l, tương đương kết quả tìm thấy trong hệ thống sông hồ thoát nước của thành phố Hà Nội. Sự tương đồng về phân bố thành phần PFCs cho thấy, nguồn gây ô nhiễm PFCs cho nước sông Nhuệ và sông Đáy là đồng nhất từ các hoạt động sản xuất và sinh hoạt đô thị đang diễn ra dọc theo lưu vực sông. Đối với trầm tích, chỉ quan sát được sự có mặt của 4 PFCs, trong đó có các perfluorankyl sunfonat như PFOS ở mức nồng độ gần giới hạn định lượng. Trong khảo sát này, mẫu được lấy vào mùa mưa và hầu như chưa phát hiện được sự tích lũy của PFCs trong các mẫu trầm tích ở sông Nhuệ và sông Đáy.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 104.04-2017.346. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J.P. Giesy, K. Kannan (2001), “Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife”, *Environ. Sci. Technol.*, **35**(7), pp.1339-1342, DOI: 10.1021/es001834k.
- [2] A. Dreyer, I. Weinberg, C. Temme, et al. (2009), “Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and southern oceans: Evidence for a global distribution”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**(17), pp.6507-6514, DOI: 10.1021/es9010465.

- [3] T. Wang, J.S. Khim, C. Chen, et al. (2012), “Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization”, *Environ. Int.*, **42**(1), pp.37-46, DOI: 10.1016/j.envint.2011.03.023.

- [4] L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, S. Taniyasu, et al. (2009), “A survey of perfluorinated compounds in surface water and biota including dolphins from the Ganges river and in other waterbodies in India”, *Chemosphere*, **76**(1), pp.55-62, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.055.

- [5] J.E. Naile, J.S. Khim, T. Wang, et al. (2010), “Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea”, *Environ. Pollut.*, **158**(5), pp.1237-1244, DOI: 10.1016/j.envpol.2010.01.023.

- [6] Y. Shi, Y. Pan, R. Yang, et al. (2009), “Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau”, *Environ. Int.*, **36**(1), pp.46-50, DOI: 10.1016/j.envint.2009.09.005.

- [7] P.T. Vi, L.H. Tuyen, N.T. Ngoc, et al. (2015), “Preliminary survey on the content of perfluorinated compounds (PFCs) in surface water in some textile and dyeing villages in Northern Vietnam”, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **31**(4), pp.90-97 (in Vietnamese).

- [8] N.T. Ngoc, P.D. Quang, T.T. Kim, et al. (2018), “Distribution and accumulation of perfluorinated compounds (PFCs) in water and sediment in two lakes large part of Hanoi city”, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, **34**(1), pp.31-37 (in Vietnamese).

- [9] J.W. Kim, N.M. Tue, T. Isobe, et al. (2013), “Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam”, *Environ. Monit. Assess.*, **185**(4), pp.2909-2919, DOI: 10.1007/s10661-012-2759-x.

- [10] ISO-25101:2009, Water Quality - Determination of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) - Method for Unfiltered Samples Using Solid Phase Extract and Liquid Chromatography/mass Spectrometry.

- [11] ASTM D2216-19, Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass.

- [12] N.T. Ngoc, P.D. Quang, L.H. Tuyen, et al. (2018), “PFCs in municipal wastewater system of Hanoi”, *Vietnam J. Chem.*, **56**(3E12), pp.272-277.

- [13] N.H. Lam, C.R. Cho, K. Kannan, et al. (2017), “A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles”, *J. Hazard. Mater.*, **323**(A), pp.116-127, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.04.010.

Khảo sát điều kiện hoạt động của Viscozyme trên rong nâu *Sargassum mcclurei* để thu nhận fucoidan

Cao Thị Thúy Hằng¹, Trần Thị Thanh Vân¹, Nguyễn Thị Khánh Vy²,
Nguyễn Thị Thuần¹, Trần Nguyễn Hà Vy¹, Võ Mai Như Hiếu¹, Phạm Đức Thịnh^{1*}

¹Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 2 Hùng Vương, phường Lộc Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

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

Ngày nhận bài 9/2/2022; ngày chuyển phản biện 14/2/2022; ngày nhận phản biện 2/3/2022; ngày chấp nhận đăng 7/3/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, điều kiện hoạt động của Viscozyme được khảo sát nhằm thu nhận fucoidan với hàm lượng cao từ rong nâu *Sargassum mcclurei* thu tại vùng biển Khánh Hòa. Các điều kiện khảo sát gồm nồng độ Viscozyme, tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu và thời gian chiết. Kết quả cho thấy, ở điều kiện nồng độ enzyme 1% (v/w), tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu là 25/1 (v/w), thời gian chiết 24 giờ thì hàm lượng fucoidan thu nhận được đạt 4,27%. Kết quả phân tích fucoidan chiết từ loài rong nâu *S. mcclurei* cho thấy fucoidan thu nhận được thuộc nhóm galactofucan.

Từ khóa: điều kiện tách chiết, fucoidan, *Sargassum mcclurei*, Viscozyme.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Fucoidan là một polysaccharide sulfate hóa được tìm thấy ở trong thành tế bào rong nâu. Fucoidan đã được công bố có các hoạt tính sinh học cả ở *in-vitro* và *in-vivo* như chống viêm, chống đông máu và huyết khối [1], kháng khuẩn [2], kháng vi-rút (bao gồm cả HIV) [3], điều hòa miễn dịch [4], chống oxy hóa [5] và ung thư [6]. Hoạt tính chống oxy hóa đã và đang là một chủ đề nóng được các nhà khoa học quan tâm do nhu cầu ngày càng tăng của các ngành công nghiệp thực phẩm và mỹ phẩm để phát triển các hợp chất chống lão hóa và ung thư. Từ năm 1990, B.L Tutour (1990) [7] đã công bố 2 chất chiết xuất từ rong nâu (*Laminaria digitata* và *Himanthalia elongata*) thể hiện hoạt tính cao nhất trong bảo quản dầu hướng dương và ức chế quá trình oxy hóa methyl linoleate, tăng cường tác dụng chống oxy hóa của vitamin E. Cho đến nay, đã có nhiều công trình công bố về hoạt tính chống oxy hóa và ung thư của fucoidan [8, 9]. Do đó, fucoidan là hợp chất tiềm năng để tạo nên các sản phẩm ứng dụng trong lĩnh vực thực phẩm và y dược học nhằm nâng cao sức khỏe của con người.

Đã có nhiều phương pháp tách chiết fucoidan được nghiên cứu, bao gồm phương pháp hóa học hoặc kết hợp với các kỹ thuật vật lý như chiết bằng phương pháp ngâm kiệt, ngâm dầm, tách chiết hồi lưu, tách chiết lôi cuốn hơi nước... [10]. Tuy nhiên, nhược điểm của các phương pháp này là dễ mất đi một số hoạt tính quý của fucoidan, đồng thời giá thành sản phẩm khá cao do hiệu suất chiết không cao. Ngày nay, các nhà khoa học nghiên cứu sử dụng enzyme để hỗ trợ tách chiết fucoidan. Phương pháp này không chỉ thu nhận tối đa các hoạt chất có trong rong biển, mà còn không làm biến đổi cấu trúc và hoạt tính của các hoạt chất chiết tách được.

Hiện nay, một số enzyme thương mại đã được nghiên cứu để hỗ trợ chiết xuất fucoidan từ rong nâu như carbohydrase (Viscozyme, Celluclast, Amyloglucosidase) và proteases (Flavourzyme, Alcalase, Protamex) [11-13]. Những enzyme này phá vỡ cấu trúc thành tế bào trong rong nâu và giải phóng fucoidan mà không làm ảnh hưởng đến cấu trúc của fucoidan. Tuy nhiên, thành phần các hợp chất trong mỗi loài rong nâu (cellulose, hemicellulose, alginate, fucoidan, iod, protein, acid béo) là khác nhau, do đó khi ứng dụng enzyme để hỗ trợ chiết xuất fucoidan trên các đối tượng rong khác nhau cần phải được nghiên cứu để tìm ra điều kiện và tỷ lệ chiết phù hợp.

Viscozyme là enzyme thương mại với thành phần gồm arabanase, cellulase, β -glucanase và hemi-cellulase. Enzyme này đã được nghiên cứu để hỗ trợ chiết xuất các hợp chất chống oxy hóa, trong đó có fucoidan và đã thu được những kết quả khả quan với hiệu suất thu nhận và hoạt tính tăng [12, 14, 15]. Những yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hoạt động của enzyme và hiệu suất chiết như thời gian chiết, nồng độ enzyme, tỷ lệ enzyme/rong nguyên liệu cũng đã được nghiên cứu.

Rong nâu *S. mcclurei* được biết là một trong những loài rong phân bố rộng và có trữ lượng lớn ở vùng biển Khánh Hòa. Loài rong này có chứa các hợp chất có hoạt tính chống oxy hóa như polyphenol, fucoidan... Ở Việt Nam, đã có một số công trình nghiên cứu phương pháp chiết xuất và cấu trúc của fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei* [16]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này đều sử dụng phương pháp hóa học để chiết fucoidan nên có thể ảnh hưởng đến hàm lượng và cấu trúc tự nhiên, từ đó ảnh hưởng đến hoạt tính sinh học của chúng. Vì vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát

*Tác giả liên hệ: Email: duchthinh.nitra@gmail.com

Survey of the Viscozyme's hydrolysis conditions on brown seaweed *Sargassum mcclurei* for fucoidan assisted-extraction

Thị Thuý Hằng Cao¹, Thị Thanh Van Tran¹,
Thị Khanh Vy Nguyen², Thị Thuận Nguyen¹,
Nguyễn Hà Vy Tran¹, Mai Nhu Hieu Vo¹, Duc Thịnh Phạm^{1*}

¹Nhatrang Institute of Technology Research and Application, VAST,
2 Hung Vuong Street, Loc Tho Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

²Nha Trang University,

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

Received 9 February 2022; revised 2 March 2022; accepted 7 March 2022

Abstract:

In this study, the hydrolysis conditions of Viscozyme on brown seaweed *Sargassum mcclurei* collected in the Khanh Hoa sea were investigated to obtain fucoidan with a high yield. The survey conditions include the concentration of Viscozyme, the extract solution:raw seaweed ratio, and extraction time. The results showed that in the condition of 1% (v/w) enzyme concentration, the ratio of enzyme/raw seaweed was 25/1 (v/w), extraction time was 24 hours, and the obtained fucoidan content reached 4.27%. The fucoidan analysed results showed that the obtained fucoidan belongs to the galactofucan group.

Keywords: extracted condition, fucoidan, *Sargassum mcclurei*, Viscozyme.

Classification number: 1.6

điều kiện hoạt động của Viscozyme trên đối tượng rong nâu *S. mcclurei* sinh trưởng tại vùng biển Khánh Hòa nhằm thu được hàm lượng fucoidan cao, tạo tiền đề cho việc cải tiến quy trình chiết xuất hóa học thông thường.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp thu và xử lý rong nguyên liệu

Rong nâu *S. mcclurei* được thu vào tháng 6/2019 tại khu vực Hòn Chồng, Vịnh Nha Trang. Mẫu rong được định danh bởi TS Võ Thành Trung (Phòng Vật liệu Hữu cơ và Tài nguyên biển, Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang). Rong nâu *S. mcclurei* sau khi đưa về được rửa sạch tạp chất bằng nước biển và rửa lại bằng nước ngọt 4 đến 5 lần để sạch hết muối, cát còn lại. Sau đó, rong được phơi khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng, trung bình 10 kg rong tươi thu được 1,3 kg rong khô với độ ẩm khoảng 25±2%. Rong khô được đem đi xay nhỏ với kích thước khoảng 1 mm, chứa trong túi PE có dán nhãn, bảo quản ở tủ đông -20°C để dùng cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.2. Phương pháp chiết fucoidan

Chiết fucoidan bằng phương pháp hỗ trợ enzyme được tiến hành theo [14] có cải tiến, cụ thể: rong nâu *S. mcclurei* (25 g) xay được chiết với Viscozyme (Novozyme, Đan Mạch) trong đệm acetate pH=4,5 với nồng độ enzyme là 0, 0,5, 1, 2, 5 và 7% (v/v); tỷ lệ enzyme/rong nguyên liệu là 10/1, 20/1, 25/1, 30/1, 35/1 và 40/1 (v/w); thời gian chiết là 1, 3, 6, 12, 24, 36 và 48 giờ.

Hỗn hợp rong và enzyme được để trên máy lắc có điều khiển nhiệt độ (NB-205V, N-Biotek, Hàn Quốc), với tốc độ lắc 120 rpm, nhiệt độ chiết được thực hiện ở 45°C. Sau khi kết thúc quá trình chiết, hỗn hợp được ly tâm 10.000 rpm ở nhiệt độ phòng bằng máy ly tâm (Z446K, Hermle, Đức) để thu nhận dịch lọc. Dịch chiết được trung hoà bằng NaOH 0,1 N, sau đó bổ sung CaCl₂ 2% để loại bỏ alginate. Fucoidan được thu nhận bằng cách kết tủa với cetavlon 1% và giải hấp bằng NaI bão hòa trong ethanol 96%, tiến hành trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Phần kết tủa chứa fucoidan được hoà tan lại trong nước và thẩm tách qua màng 10 kDa để loại bỏ muối, kim loại nặng, các hợp chất có khối lượng phân tử dưới 10 kDa. Dịch fucoidan thu được, đem đông khô lạnh trên thiết bị (ECO 50, Lyoquest, Tây Ban Nha) để tính hàm lượng fucoidan và hoạt tính chống oxy hóa tổng, từ đó xác định điều kiện chiết tốt nhất.

2.3. Các phương pháp phân tích

Hàm lượng carbohydrate tổng số được xác định bằng phương pháp phenol-axit sulfuric [17]; hàm lượng sulfate được xác định bằng phương pháp đo độ đục với BaCl₂/gelatin [18]; thành phần đường đơn được xác định bằng phương pháp HPLC [19]: fucoidan (5 mg) cho vào ống nghiệm có nút vặn, thêm 1 ml TFA (Triflorua acetic acid) 2 M, thủy phân trong 6 giờ ở 100°C, sau đó cho bay hơi đến gần khô bằng máy cô quay chân không, rửa lặp lại 3 lần với MeOH để loại hết TFA dư. Phần cặn còn lại hòa tan với 1 ml nước để ion, dung dịch này được dùng để phân tích thành phần đường trên thiết bị phân tích hydrat cacbon IC-500 Biotronik (Đức), sử dụng cột Shim-pack ISA-07/S2504 (0,4×25 cm), pha động là đệm borat kali, tốc độ rửa giải 0,6 ml/phút. Đường đơn được phát hiện bằng phương pháp bicinchoninate trên hệ phân tích Shimadzu C-R2 AX. Các đường đơn fucose, glucose, galactose, mannose, xylose, rhamnose được sử dụng làm chất chuẩn; phổ NMR đo trên máy Bruker AVANCEIII 500 MHz với dung môi D₂O ở nhiệt độ 70°C, sử dụng DSS làm chất chuẩn nội với kỹ thuật đo khử tín hiệu của nước.

2.4. Phương pháp xác định hoạt tính chống oxy hóa

Hoạt tính chống oxy hóa tổng được xác định bằng phương pháp của P. Prieto và cs (1999) [20] lấy 0,5 ml mẫu thêm 0,5 ml nước và 3 ml dung dịch phản ứng (0,6 Mol axit sunfuric, 28 mM natrisulfate và 4 mM amoni molybdat) được đặt ở

95°C trong 90 phút. Đo mật độ quang của hỗn hợp phản ứng ở bước sóng 695 nm trên máy UV-Vis (6405, Jenway, Anh) với chất chuẩn là axit ascorbic (AA).

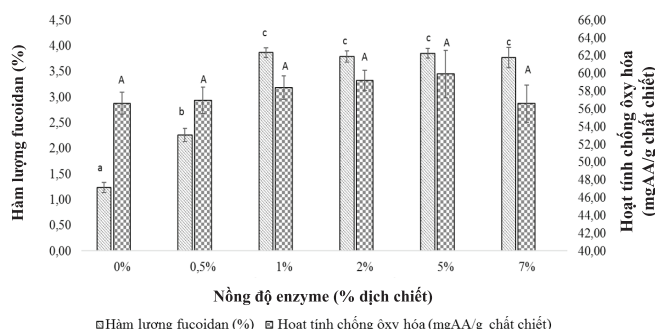
2.5. Phương pháp xử lý số liệu

Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần, kết quả biểu diễn là giá trị trung bình và độ lệch chuẩn thu được giữa các lần thí nghiệm. Số liệu được xử lý thống kê bằng phần mềm SPSS 20.0; kiểm định Duncan được thực hiện sau phân tích ANOVA để đánh giá sự khác nhau giữa các giá trị trung bình ở mức ý nghĩa $p < 0,05$.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Viscozyme

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Viscozyme đến hàm lượng fucoidan và hoạt tính chống oxy hóa tổng được thể hiện ở hình 1.

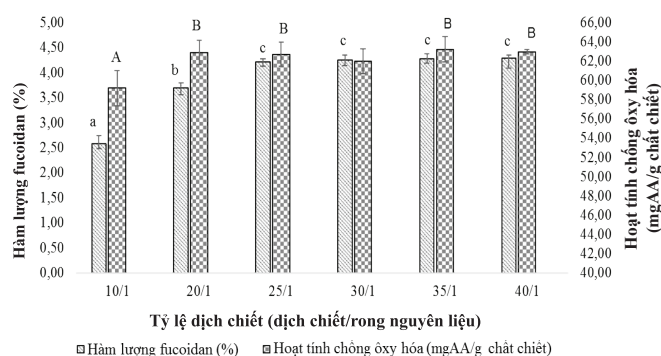


Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ enzyme đến hiệu suất và hoạt tính chống oxy hóa tổng của fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei*. a, b, c: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hàm lượng fucoidan; A: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hoạt tính chống oxy hóa tổng của fucoidan thu nhận được.

Kết quả khảo sát cho thấy, nồng độ Viscozyme ảnh hưởng rõ rệt đến hàm lượng fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei* ($p < 0,05$). Hàm lượng fucoidan tăng từ 1,13 đến 3,97%, khi nồng độ Viscozyme xử lý là 1% thì hàm lượng fucoidan đạt cao nhất với 3,97%. Khi tăng nồng độ Viscozyme từ 2 đến 7%, hàm lượng fucoidan thay đổi không đáng kể. Do đó, nồng độ Viscozyme 1% được lựa chọn cho bước nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ Viscozyme/rong nguyên liệu

Với nồng độ Viscozyme được lựa chọn là 1%, việc tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu đến hiệu suất chiết và hoạt tính chống oxy hóa của fucoidan thu nhận được đã được nghiên cứu. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu đến hàm lượng fucoidan và hoạt tính chống oxy hóa tổng được thể hiện ở hình 2.



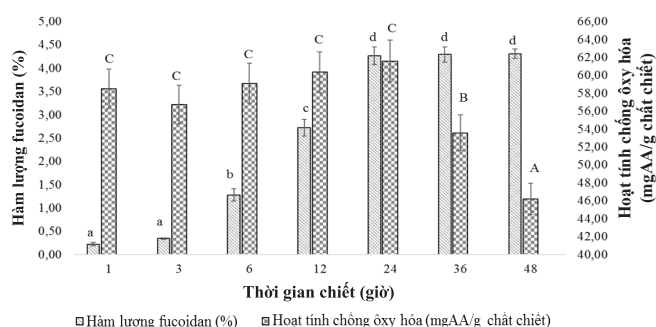
Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu đến hiệu suất và hoạt tính chống oxy hóa tổng của fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei*. a, b, c: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hàm lượng fucoidan; A, B: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hoạt tính chống oxy hóa tổng.

Kết quả khảo sát cho thấy, tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu ảnh hưởng đến hàm lượng của fucoidan ($p < 0,05$). Hàm lượng fucoidan tăng từ 2,58 đến 4,29% khi tỷ lệ chiết thay đổi từ 10/1 đến 40/1. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ chiết đến hàm lượng fucoidan có thể được giải thích là khi ở tỷ lệ chiết thích hợp enzyme phá vỡ thành tế bào và fucoidan dễ dàng khuếch tán vào pha dịch chiết hơn. Khi hàm lượng fucoidan trong rong đi vào pha chiết đã ở mức cao nhất thì việc tăng tỷ lệ chiết không còn ý nghĩa nữa. Kết quả nghiên cứu ở các loài rong khác nhau cũng cho tỷ lệ khác nhau, do hàm lượng fucoidan trong mỗi loài rong là khác nhau. Ví dụ khi sử dụng carbohydrase và protease để chiết các chất chống oxy hóa từ rong nâu *S. horneri*, tỷ lệ chiết là 50/1 hoặc 100/1 cũng đã được sử dụng [21].

Tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu là 25/1 thì hàm lượng fucoidan thu được đạt 4,22%. Khi tăng tỷ lệ chiết lên 40/1 thì hàm lượng fucoidan tăng lên 4,29%, sự khác biệt này không có ý nghĩa về mặt thống kê, do đó để tiết kiệm enzyme và chiết xuất kinh tế hơn thì chúng tôi chọn tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu là 25/1 cho các khảo sát tiếp theo.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý với Viscozyme

Khi sử dụng Viscozyme để hỗ trợ chiết các hợp chất có hoạt tính sinh học thì thời gian chiết ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất chiết cũng như hoạt tính của mẫu nghiên cứu. Đối với rong nâu, tùy vào enzyme sử dụng và loài rong mà thời gian chiết khác nhau. Đối với rong *Scytosiphon lomentaria*, khi sử dụng carbohydrases và proteases ở điều kiện 40-60°C, pH 4,5-8, thời gian chiết là 12 giờ [22], đối với rong *S. horneri* thời gian chiết là 24 giờ [21]. Do đó, trong nghiên cứu này, việc khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiết đến hiệu suất chiết và hoạt tính chống oxy hóa của fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei* đã được tiến hành.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian chiết đến hiệu suất và hoạt tính chống oxy hóa tổng của fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei*. a, b, c: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hàm lượng fucoidan; A, B, C: sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) của hoạt tính chống oxy hoá tổng.

Sau khi khảo sát và lựa chọn nồng độ Viscozyme, tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu, chúng tôi tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiết đến hiệu suất và hoạt tính chống oxy hóa của fucoidan thu nhận được. Kết quả xử lý bằng phần mềm SPSS ở hình 3 cho thấy, yếu tố thời gian ảnh hưởng đến hàm lượng fucoidan và khả năng chống oxy hóa tổng ($p < 0,05$). Động thái biến đổi theo thời gian xử lý của hàm lượng fucoidan được chia làm 3 giai đoạn: giai đoạn 1-3 giờ: ở giai đoạn này hàm lượng fucoidan thu nhận tăng không đáng kể (0,23 đến 0,35%), điều này được giải thích rằng đây là giai đoạn các enzyme trong Viscozyme tác động đến thành tế bào rong nâu, giai đoạn này một phần fucoidan thâm thấu qua thành tế bào vào môi trường chiết, một phần khác vẫn liên kết chặt chẽ với thành tế bào; giai đoạn 6-24 giờ: hàm lượng thu nhận fucoidan tăng nhanh chóng (1,28 đến 4,27%), đây là giai đoạn cấu trúc thành tế bào đã bị phá vỡ, fucoidan được giải phóng đi vào dung dịch chiết; giai đoạn 36-48 giờ: hàm lượng fucoidan thay đổi không đáng kể là do hàm lượng fucoidan vào môi trường chiết đã ở mức cao nhất (4,30 đến 4,31%), dù có kéo dài thời gian chiết thì hàm lượng fucoidan vẫn không thay đổi.

Sau khi xác định được các điều kiện chiết fucoidan tối ưu: nồng độ Viscozyme là 1% (v/w), tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu là 25:1 (v/w) và thời gian chiết là 24 giờ thì tiến hành chiết fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei* ở điều kiện lựa chọn. Kết quả hàm lượng fucoidan thu nhận được đạt 4,27%, cao hơn khi so sánh với phương pháp hóa học (hàm lượng fucoidan thu nhận được hơn 2%) [16]. Kết quả này cũng khá tương đồng với các nghiên cứu đã công bố trước đây. S.H. Lee và cs (2012) [23] đã sử dụng Celluclast (Novozyme) để chiết xuất fucoidan từ rong *Ecklonia cava*, kết quả cho thấy hiệu suất tăng 1,3 lần so với phương pháp chiết xuất bằng nước nóng. Trong khi đó, T.T. Nguyen và cs (2020) [19] đã sử dụng hỗn hợp Cellic®CTec2 (cellulase) và alginate lyase để chiết fucoidan từ rong *Fucus evanescens* không cho thấy sự khác biệt rõ ràng về hiệu suất chiết, nhưng khối lượng phân tử và hàm lượng sulfate khi sử dụng phương pháp có sự hỗ trợ của các enzyme cao hơn so với phương pháp hóa học.

3.4. Kết quả phân tích thành phần hóa học của fucoidan thu được

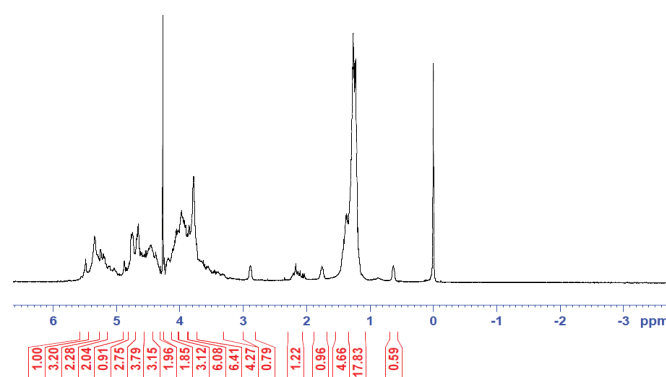
Fucoidan được chiết bằng sự hỗ trợ của Viscozyme ở điều kiện lựa chọn đã được xác định thành phần hóa học gồm thành phần đường đơn, hàm lượng sulfate và đo phổ IR. Kết quả phân tích thành phần đường đơn, hàm lượng sulfate và axit uronic được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của fucoidan chiết từ rong nâu *S. mcclurei*.

Hàm lượng sulfate (%)	Axit uronic (%)	Thành phần monosaccharide (tỷ lệ mol)					
		Fucose	Galactose	Rhamnose	Glucose	Xylose	Mannose
25,32	10,1	1	0,71	0,003	0,04	0,005	0,007

Kết quả phân tích thành phần đường đơn ở bảng 1 cho thấy, phân tử fucoidan chiết từ rong nâu *S. mcclurei* được cấu tạo chủ yếu bởi 2 đường fucose, galactose với tỷ lệ fucose/galactose là 1/0,71 và nhóm sulfate với hàm lượng cao. Do đó, fucoidan này được gọi là sulfate galactofucan, phù hợp với công bố của P.D. Thinh và cs (2013) [16].

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân proton được coi như một phương pháp đặc trưng để nhận biết fucoidan dựa vào tín hiệu methyl của fucose ở vị trí C6. Kết quả đo phổ ¹H-NMR của fucoidan chiết từ rong nâu *S. mcclurei* thu nhận được trong nghiên cứu này được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Phổ ¹H-NMR của fucoidan chiết từ rong nâu *S. mcclurei*.

Phổ ¹H-NMR của fucoidan khi sử dụng phương pháp chiết với sự hỗ trợ của enzyme có đầy đủ các tín hiệu của phân tử fucoidan. Các tín hiệu proton anomeric ở khoảng 5-5,5 ppm, các tín hiệu trong vùng 3,3-4,8 ppm là thuộc về proton vòng pyranose, 1 tín hiệu ở khoảng 1,3 ppm được gán cho nhóm CH₃ của L-fucose.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, điều kiện khi sử dụng Viscozyme để hỗ trợ chiết fucoidan từ rong nâu *S. mcclurei* thu nhận tại vùng biển Khánh Hòa là 1% Viscozyme (v/w), tỷ lệ dịch chiết/rong nguyên liệu là 25/1 (v/w) và thời gian chiết xuất là 24 giờ. Ở điều kiện này, hàm lượng fucoidan thu nhận được là 4,27%; fucoidan được xác định là sulfate galactofucan

với tỷ lệ fucose/galactose là 1/0,71. Với kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy có thể sử dụng Viscozyme để cải tiến quy trình chiết xuất fucoidan bằng phương pháp hóa học đang được sử dụng phổ biến ở Việt Nam nhằm nâng cao hiệu suất thu nhận fucoidan và đáp ứng yêu cầu mới của xã hội là tiến tới công nghệ xanh trong sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Cumashi, N.A. Ushakova, M.E. Preobrazhenskaya, et al. (2007), "A comparative study of the anti-inflammatory, anticoagulant, antiangiogenic, and antiadhesive activities of nine different fucoidans from brown seaweeds", *Glycobiology*, **17**(5), pp.541-552, DOI: 10.1093/glycob/cwm014.
- [2] S. Ermakova, M. Kusaykin, A. Trincon, et al. (2015), "Are multifunctional marine polysaccharides a myth or reality?", *Front. Chem.*, **3**, pp.1-4, DOI: 10.3389/fchem.2015.00039.
- [3] T.T.T. Thuy, B.M. Ly, T.T.T. Van, et al. (2015), "Anti-HIV activity of fucoidans from three brown seaweed species", *Carbohydr. Polym.*, **115**, pp.122-128, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.068.
- [4] H.R.B. Raghavendran, P. Srinivasan, S. Rekha (2011), "Immunomodulatory activity of fucoidan against aspirin-induced gastric mucosal damage in rats", *Int. Immunopharmacol.*, **11**(2), pp.157-163, DOI: 10.1016/j.intimp.2010.11.002.
- [5] J. Wang, Q. Zhang, Z. Zhang, et al. (2008), "Antioxidant activity of sulfated polysaccharide fractions extracted from *Laminaria japonica*", *Int. J. Biol. Macromol.*, **42**(2), pp.127-132, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2007.10.003.
- [6] T.V. Alekseyenko, S.Y. Zhanayeva, A.A. Venediktova, et al. (2007), "Antitumor and antimetastatic activity of fucoidan, a sulfated polysaccharide isolated from the Okhotsk sea *Fucus evanescens* brown alga", *Bull. Exp. Biol. Med.*, **143**(6), pp.730-732, DOI: 10.1007/s10517-007-0226-4.
- [7] B.L. Tutour (1990), "Antioxidative activities of algal extracts, synergistic effect with vitamin E", *Phytochemistry*, **29**(12), pp.3759-3765, DOI: 10.1016/0031-9422(90)85327-C.
- [8] D.S. Choi, Y. Athukorala, M. Senevirathne, et al. (2007), "Antioxidant activity of sulfated polysaccharides isolated from *Sargassum fulvellum*", *Prev. Nutr. Food Sci.*, **12**(2), pp.65-73, DOI: 10.3746/jfn.2007.12.2.065.
- [9] S. Palanisamy, M. Vinosha, M. Manikandakrishnan, et al. (2018), "Investigation of antioxidant and anticancer potential of fucoidan from *Sargassum polycystum*", *Int. J. Biol. Macromol.*, **116**, pp.151-161, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.163.
- [10] A. Dobrinčić, S. Balbino, Z. Zorić, et al. (2020), "Advanced technologies for the extraction of marine brown algal polysaccharides", *Mar. Drugs*, **18**(3), DOI: 10.3390/md18030168.
- [11] W.A.J.P. Wijesinghe, Y. Athukorala, J. You-Jin, et al. (2011), "Effect of anticoagulative sulfated polysaccharide purified from enzyme-assistant extract of a brown seaweed *Ecklonia cava* on Wistar rats", *Carbohydr. Polym.*, **86**(2), pp.917-921, DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.047.
- [12] A.M. Hammed, I. Jaswir, S. Simsek, et al. (2017), "Enzyme aided extraction of sulfated polysaccharides from *Turbinaria turbinata* brown seaweed", *Int. Food Res. J.*, **24**(4), pp.1660-1666.
- [13] M. Alboofetileh, M. Rezaei, M. Tabarsa, et al. (2019), "Effect of different non-conventional extraction methods on the antibacterial and antiviral activity of fucoidans extracted from *Nizamuddiniana zanardinii*", *Int. J. Biol. Macromol.*, **124**, pp.131-137, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.201.
- [14] S. Charoensiddhi, M.A. Conlon, C.M.M. Franco, et al. (2017), "The development of seaweed-derived bioactive compounds for use as prebiotics and nutraceuticals using enzyme technologies", *Trends Food Sci. Technol.*, **70**, pp.20-33, DOI: 10.1016/j.tifs.2017.10.002.
- [15] M. Alboofetileh, M. Rezaei, M. Tabarsa (2018), "Enzyme-assisted extraction of *Nizamuddiniana zanardinii* for the recovery of sulfated polysaccharides with anticancer and immune-enhancing activities", *J. Appl. Phycol.*, **31**, pp.1391-140, DOI: 10.1007/s10811-018-1651-7.
- [16] P.D. Thinh, R.V. Menshova, S.P. Ermakova, et al. (2013), "Structural characteristics and anticancer activity of fucoidan from the brown alga *Sargassum mclurei*", *Mar. Drugs*, **11**(5), pp.1453-1476, DOI: 10.3390/md11051456.
- [17] M. Dubois, K.A. Gilles, J.K. Hamilton, et al. (1956), "Colorimetric method for determination of sugars and related substances", *Anal. Chem.*, **28**(3), pp.350-356, DOI: 10.1021/ac60111a017.
- [18] K.S. Dodgson, R.G. Price (1962), "A note on the determination of the ester sulfate content of sulfated polysaccharides", *Biochem. J.*, **84**(1), pp.106-110, DOI: 10.1042/bj0840106.
- [19] T.T. Nguyen, M.D. Mikkelsen, V.H.N. Tran, et al. (2020), "Enzyme-assisted fucoidan extraction from brown macroalgae *Fucus distichus* subsp. *Evanescens* and *Saccharina latissima*", *Mar. Drugs*, **18**(6), DOI: 10.3390/md18060296.
- [20] P. Prieto, M. Pineda, M. Aguilar (1999), "Spectrophotometric quantitation of antioxidant capacity through the formation of a phosphomolybdenum complex: Specific application to the determination of vitamin E", *Anal. Biochem.*, **269**(2), pp.337-341, DOI: 10.1006/abio.1999.4019.
- [21] K.K.A. Sanjeewa, I.P.S. Fernando, E.A. Kim, et al. (2017), "Anti-inflammatory activity of a sulfated polysaccharide isolated from an enzymatic digest of brown seaweed *Sargassum horneri* in RAW 264.7 cells", *Nutr. Res. Pract.*, **11**(1), pp.3-10, DOI: 10.4162/nrp.2017.11.1.3.
- [22] C.B. Ahn, Y.J. Jeon, D.S. Kang, et al. (2004), "Free radical scavenging activity of enzymatic extracts from a brown seaweed *Scytosiphon lomentaria* by electron spin resonance spectrometry", *Food Res. Int.*, **37**(3), pp.253-258, DOI: 10.1016/j.foodres.2003.12.002.
- [23] S.H. Lee, C.I. Ko, G. Ahn, et al. (2012), "Molecular characteristics and anti-inflammatory activity of the fucoidan extracted from *Ecklonia cava*", *Carbohydr. Polym.*, **89**(2), pp.599-606, DOI: 10.1016/j.carbpol.2012.03.056.

Đặc điểm sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan của 2 dòng rong Bắp sú (*Kappaphycus striatus*) trồng ở vùng biển Khánh Hòa

Vũ Thị Mơ^{1,2}, Võ Thành Trung¹, Lê Trọng Nghĩa¹, Hoàng Thanh Tùng³, Vũ Quốc Luận³, Đỗ Mạnh Cường³, Hoàng Đức Khải³, Nguyễn Thị Như Mai³, Phan Minh Thụ^{2,4}, Nguyễn Ngọc Lâm⁴, Dương Tấn Nhựt^{3*}

¹Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 2 Hùng Vương, phường Lộc Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

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

³Viện Nghiên cứu Khoa học Tây Nguyên, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 116 Xô Viết Nghệ Tĩnh, phường 7, TP Đà Lạt, Tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam

⁴Viện Hải dương học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 1 Cầu Đá, phường Vĩnh Hòa, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/10/2021; ngày chuyển phản biện 4/11/2021; ngày nhận phản biện 25/11/2021; ngày chấp nhận đăng 30/11/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* thuộc loài rong Bắp sú (*Kappaphycus striatus*) có nguồn gốc từ Philippines sau gần 20 năm di trồng tại vịnh Vân Phong và Cam Ranh (Khánh Hòa) được đánh giá đặc điểm sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan. Kết quả cho thấy, vùng sinh thái đã ảnh hưởng đến sự sinh trưởng (khối lượng, tốc độ tăng trưởng - TĐTT, tỷ lệ tích lũy chất khô), hàm lượng và chất lượng carrageenan (sức đông, độ nhớt) của 2 dòng rong nâu sau 2, 4, 6, 8, 10 và 12 tuần nuôi trồng. Thời gian thu nhận sinh khối tối ưu ở vịnh Vân Phong là 8 tuần và Cam Ranh là 10 tuần. Dòng rong nâu *Sacol* được nuôi trồng ở vịnh Vân Phong có khối lượng tươi, khô và TĐTT (343,33 g, 42,67 g, 1,30%/ngày) tương đương khối lượng tươi, khô và TĐTT của *Payaka* được nuôi cùng địa điểm. Tuy nhiên, tỷ lệ tích lũy chất khô (12,45%) và hàm lượng carrageenan (24,50%/w) ở dòng rong nâu *Sacol* khi được nuôi ở vịnh Vân Phong là cao nhất. TĐTT, hàm lượng và chất lượng carrageenan của 2 dòng khi nuôi ở 2 vịnh đều giảm so với trước đây.

Từ khóa: dòng rong nâu *Payaka*, dòng rong nâu *Sacol*, *Kappaphycus striatus*, tốc độ tăng trưởng.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Đặt vấn đề

Rong Bắp sú (*Kappaphycus striatus*) thuộc ngành rong đỏ (Rhodophyta), phân bố chủ yếu ở vùng biển nhiệt đới, trong các thủy vực biển ven bờ và các vũng vịnh, nơi có sự trao đổi nước, độ mặn cao, ổn định, nước trong và cường độ ánh sáng (CDAS) cao... [1]. Rong Bắp sú không chỉ giàu chất xơ, sắt, axit béo omega-3 [2, 3], chất chống oxy hóa, mà còn chứa các hợp chất sinh học phục vụ cho ngành dược phẩm và sinh học [4, 5]. Vì vậy, rong Bắp sú có giá trị kinh tế và được sử dụng làm nguyên liệu để chiết xuất carrageenan, sản xuất phân bón nông nghiệp [6-9] và ethanol sinh học [10-13].

Năm 2005, Việt Nam đã di trồng thành công 3 dòng rong (nâu *Payaka*, *Sacol* và xanh *Sacol*) thuộc loài rong Bắp sú có nguồn gốc từ Philippines. Những năm đầu mới di trồng, rong có TĐTT cao và có thể trồng quanh năm ở những thủy vực có độ mặn ổn định. Vì vậy, những dòng rong này đã góp phần xóa đói giảm nghèo và bảo đảm sinh kế cho nhiều cộng đồng cư dân ven biển. Tuy nhiên, sau gần 20 năm di trồng, nguồn giống rong Bắp sú phân bố ở khu vực này hiện tại không còn giữ được đặc tính sinh học và hàm lượng cũng như chất lượng carrageenan như ban đầu.

Kể từ khi di trồng đến nay, việc nhân giống hoàn toàn dựa trên phương pháp sinh dưỡng không qua chọn lọc đã dẫn đến tình trạng suy giảm sức sống và thoái hóa giống. Hơn nữa, dưới tác động của điều kiện sinh thái, rong đã bị biến đổi về đặc điểm sinh học như: TĐTT, hàm lượng và chất lượng carrageenan. Qua khảo sát cho thấy, hiện chỉ còn dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* đang được trồng tại các thủy vực ven biển tỉnh Khánh Hòa. Dòng rong xanh *Sacol* đã không còn được ghi nhận. Dòng rong nâu *Sacol* có màu xanh nâu đến nâu, màu nâu của dòng này thay đổi nhẹ liên quan đến CDAS. Các nhánh rong trơn bóng, khoảng cách giữa 2 nhánh là 1-4 cm, đỉnh nhánh chia chạc hai với đầu nhọn [14]. Dòng rong nâu *Payaka* có màu từ nâu nhạt đến nâu đậm hoặc nâu đỏ, màu nâu thay đổi đậm hay nhạt liên quan đến CDAS vào các mùa khác nhau trong một năm. Rong thô và sần sùi, bề mặt nhánh có nhiều u lồi, khoảng cách giữa 2 nhánh là 1-3 cm, đỉnh nhánh cùn hoặc tròn [14].

Hiện nay, chưa có nghiên cứu nào đánh giá sự thoái hóa của các dòng rong thuộc loài rong Bắp sú tại Việt Nam. Nghiên cứu này được thực hiện với mục đích đánh giá lại ảnh hưởng của các yếu tố môi trường sinh thái đối với sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan của 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* thuộc loài rong Bắp sú trong điều kiện sinh thái hiện nay sau gần 20 năm di trồng.

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

Growth rate, concentration, and quality of carrageenan in two strains of seaweed *Kappaphycus striatus* grown in Khanh Hoa waters

Thi Mo Vu^{1,2}, Thanh Trung Vo¹, Trong Nghia Le¹, Thanh Tung Hoang³, Quoc Luan Vu³, Manh Cuong Do³, Dac Khai Hoang³, Thi Nhu Mai Nguyen³, Minh Thu Phan^{2,4}, Ngoc Lam Nguyen⁴, Tan Nhut Duong^{3*}

¹Nhatrang Institute of Technology Research and Application, VAST, 2 Hung Vuong Street, Loc Tho Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

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

³Tay Nguyen Institute for Scientific Research, VAST, 116 Xo Viet Nghe Tinh Street, Ward 7, Da Lat City, Lam Dong Province, Vietnam

⁴Institute of Oceanography, VAST, 1 Cau Da Street, Vinh Hoa Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

Received 28 October 2021; revised 25 November 2021; accepted 30 November 2021

Abstract:

In this study, two strains of seaweed *Kappaphycus striatus* (*Payaka* brown and *Sacol* brown) derived from Philippines after nearly 20 years of cultivation, were cultivated in Van Phong Bay and Cam Ranh Bay (Khanh Hoa, Vietnam) to re-evaluate the growth characteristics, concentration, and quality of carrageenan. The results showed that the ecological area affects the growth (fresh weight, growth rate, dry matter accumulation rate), content, and quality of carrageenan (gel strength and viscosity) of the two seaweed strains after 2, 4, 6, 8, 10, 12 weeks of cultivation. The highest biomass of both strains was reached after 8 weeks of cultivation in Van Phong Bay and 10 weeks in Cam Ranh Bay. The fresh weight, the dry weight, and the growth rate (343.33 g, 42.67 g, 1.30%.day⁻¹, respectively) of the *Sacol* brown strain were similar to that of the *Payaka* brown strain at the Van Phong Bay. However, the dry matter accumulation rate (12.45%) and the carrageenan content (24.50%/w) of the *Sacol* brown strain were highest when cultivated in Van Phong Bay. The growth rate, concentration, and quality of carrageenan in two seaweed strains in Van Phong Bay and Cam Ranh Bay were lower than before.

Keywords: growth rate, *Kappaphycus striatus*, *Payaka* brown strain, *Sacol* brown strain.

Classification number: 1.6

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

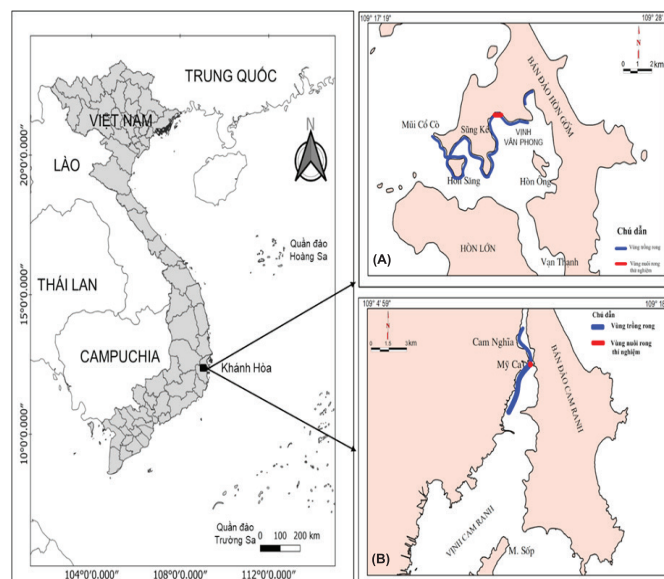
2.1. Vật liệu

Hai dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* 4 tuần tuổi (khối lượng 400 g, kích thước khoảng 30-40 cm) sinh trưởng và phát triển tốt được thu thập tại những bè nuôi trồng của người dân địa phương ở Sùng Ké (vịnh Vân Phong), Mỹ Ca (vịnh Cam Ranh), tỉnh Khánh Hòa. Sau đó, rong được lưu giữ 2 tuần tại Phòng Vật liệu hữu cơ từ tài nguyên biển (Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ Nha Trang).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Điều kiện nuôi trồng: 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* của loài rong Bắp sú được nuôi trồng tại Sùng Ké (vịnh Vân Phong) và Mỹ Ca (vịnh Cam Ranh) của tỉnh Khánh Hòa. Vịnh Vân Phong có tọa độ 109°10' đông và 120°29' bắc, nền đáy là các rạn san hô chết và đá sỏi lớn (hình 1A). Vịnh Cam Ranh có tọa độ 11°54'4" bắc và 109°9'54" đông, nền đáy cát sỏi, không có rạn san hô hay đá to như ở Vân Phong (hình 1B).

Mỗi dòng rong được thí nghiệm với 30 bụi (100 g/bụi). Các bụi rong được buộc vào dây với khoảng cách giữa các bụi là 40 cm, cố định vào giàn và đặt xuống biển có độ sâu 50 cm [15] được nuôi bằng hình thức giàn phao nổi (vịnh Vân Phong) hoặc sử dụng phương pháp giàn căng cố định (vịnh Cam Ranh). Các thông số môi trường cơ bản là nhiệt độ (°C), CDAS, độ mặn (‰), pH và mẫu nước để xác định hàm lượng khoáng được thu vào lúc 6 và 14 giờ hàng ngày, ngoại trừ CDAS được tính trung bình ngày. Rong được cân khối lượng tươi (g), khô (g) và xác định TĐTT của rong ở tuần thứ 2, 4, 6, 8, 10 và 12. Khi rong đạt tỷ lệ tích lũy chất khô lớn nhất, tiến hành thu mẫu để xác định hàm lượng và chất lượng carrageenan.



Hình 1. Vị trí bố trí thí nghiệm ở vịnh Vân Phong (A) và Cam Ranh (B).

Xác định hàm lượng và chất lượng của carrageenan:

Xác định hàm lượng carrageenan: Hàm lượng carrageenan ở rong biển được xác định theo mô tả của S. Istini và cs (1994) [16] như sau: cân 20 g rong khô, thêm 400 ml 6% KOH rồi đun ở 80°C trong 2 giờ. Sau đó rong được nấu với 400 ml nước cất ở 90°C trong 2 giờ. Tiếp theo, dung dịch được lọc bằng vải để tách nước, dịch chiết được gel hóa bằng 0,2% KCl, đông lạnh và rã đông ít nhất 2 lần. Cuối cùng carrageenan được làm khô ở 60°C cho đến khối lượng không đổi.

Công thức xác định hàm lượng carrageenan như sau:

$$HL_c = M_c / M_r \times 100$$

trong đó: HL_c (%) là hàm lượng carrageenan; M_c là khối lượng carrageenan chiết từ rong (g); M_r là khối lượng rong (g).

Đánh giá chất lượng của carrageenan (sức đông và độ nhớt): Đo sức đông và độ nhớt carrageenan với nồng độ 1,5% bằng máy Rheo Meter (Model CR - 500DX, Sun Scientific Co, Ltd., Nhật Bản) dựa theo mô tả của N. Stanley (1987) [17] về phân tích đặc tính chất lượng carrageenan từ rong biển.

Đo sức đông: Cân 1,5 g carrageenan, bổ sung 100 ml nước cất rồi gia nhiệt ở 70°C trong 30 phút. Cho dịch vào đĩa petri sao cho đầy đĩa. Sau đó đặt đĩa petri chứa carrageenan lên máy đo sức đông và đo tại 3 vị trí trên đĩa.

Đo độ nhớt: Cân 1,5 g carrageenan, bổ sung 100 ml nước cất rồi gia nhiệt ở 70°C trong 30 phút. Cho dịch vào cốc 100 ml đặt cốc dưới máy nhớt kế DV-E Viscometer (Mỹ), sau đó ghi nhận kết quả đo.

Các chỉ tiêu theo dõi: Độ pH được xác định bằng máy pH/mV/Temperature meter (EC10, Hach Company, Mỹ); độ mặn (‰) được đo bằng khúc xạ kế cầm tay (ATAGO Hand Refractometer, Nhật Bản); CDAS trung bình ngày được lấy từ Thư viện Giovanni [18]; nhiệt độ (°C) được đo bằng nhiệt kế thủy ngân; hàm lượng khoáng trong nước (NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} ...) được phân tích theo phương pháp so màu quang phổ trên máy UV2900 Hitachi (Nhật Bản) [19]. Các yếu tố môi trường được đo vào lúc 6 và 14 giờ.

Xác định khối lượng tươi của rong: khối lượng tươi của rong Bắp sú được xác định bằng cân đồng hồ có giới hạn là 500 g, độ chia nhỏ nhất 5 g. Rong được thấm khô bằng giấy trước khi cân.

Xác định khối lượng khô của rong: Sau khi xác định khối lượng tươi, rong được sấy khô trong tủ sấy với nhiệt độ 60-70°C đến khi trọng lượng không đổi thì đem cân.

TĐTT: được tính theo công thức của C. Penniman và A.C. Mathieson (1986) [20] như sau:

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

trong đó: GR là TĐTT của rong Bắp sú (%/ngày); t là thời gian giữa 2 lần cân (ngày); W_0 là khối lượng tươi ban đầu của rong (g); W_t là khối lượng tươi sau thời gian t ngày (g).

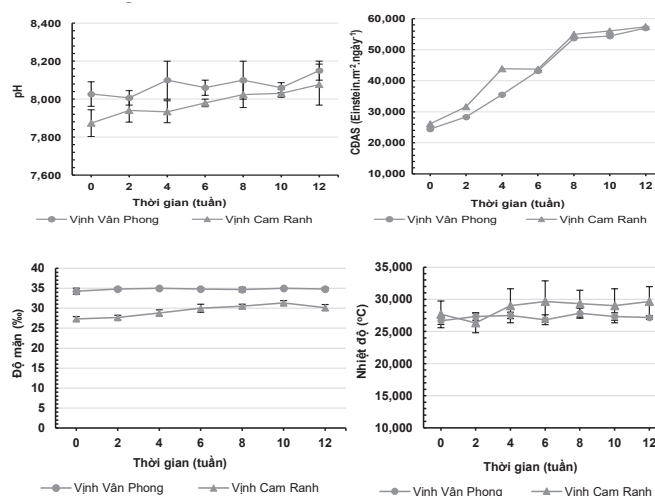
Tỷ lệ tích lũy chất khô (%): là tỷ số giữa khối lượng khô và tươi.

Xử lý số liệu: Thí nghiệm bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên, với 3 lần lặp lại. Số liệu được xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2010, so sánh ANOVA 1 yếu tố với phép thử Duncan ($p < 0,05$) bằng phần mềm SPSS 16.0.

3. Kết quả và bàn luận

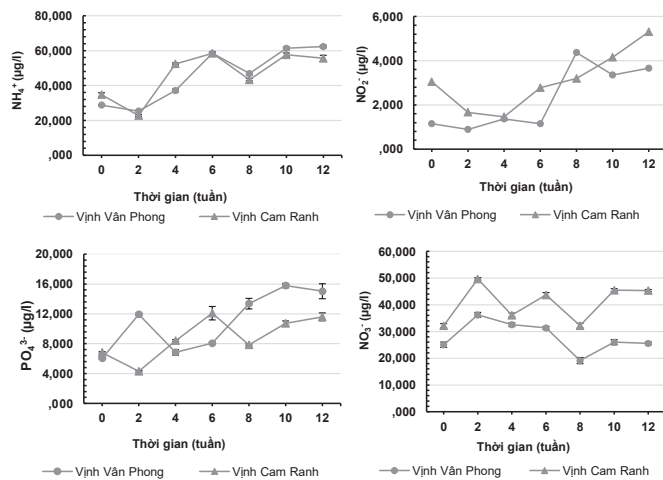
3.1. Các yếu tố môi trường tại khu vực nuôi trồng

Các yếu tố môi trường của 2 vùng nuôi trồng (vịnh Vân Phong và Cam Ranh) như: pH, CDAS, nhiệt độ, độ mặn, hàm lượng khoáng được xác định tại thời điểm thả giống và ở các tuần nuôi trồng khác nhau. Kết quả ghi nhận về các yếu tố môi trường ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh được thể hiện ở biểu đồ 1 và 2.



Biểu đồ 1. Các yếu tố môi trường tại vịnh Vân Phong và Cam Ranh.

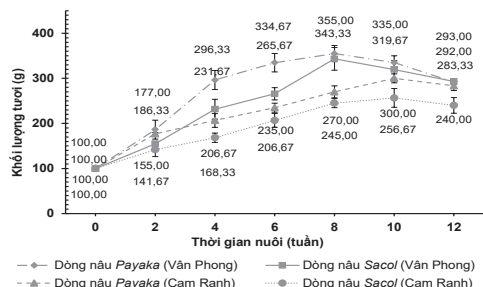
Kết quả cho thấy, môi trường nước ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh có độ pH khá ổn định trong suốt thời gian thí nghiệm. Vịnh Cam Ranh có độ pH 7,87-8,10, thấp hơn so với ở vịnh Vân Phong (8,01-8,15) trong suốt 12 tuần nuôi. CDAS trung bình ngày trong suốt quá trình nuôi có xu hướng tăng ở cả 2 vịnh. CDAS trung bình ngày ở vịnh Cam Ranh (26,14-43,88 Einstein.m².ngày⁻¹) luôn cao hơn so với CDAS trung bình ngày của vịnh Vân Phong (24,46-35,53 Einstein.m².ngày⁻¹) vào tuần nuôi đầu tiên đến tuần nuôi thứ tư. Sau đó, CDAS trung bình ngày tăng lên và tương đối bằng nhau ở cả 2 vịnh. Độ mặn ở vịnh Vân Phong ít biến động trong suốt quá trình nuôi (34,17-35‰) và cao hơn so với độ mặn ở vịnh Cam Ranh (27,33-31,33‰). Nhiệt độ ở vịnh Vân Phong (26,67-27,83°C) ít dao động và thấp hơn so với nhiệt độ ở vịnh Cam Ranh (26,33-29,67°C) (biểu đồ 1). Hàm lượng khoáng (NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^-) trung bình suốt quá trình nuôi trồng ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh biến động liên tục, tuy nhiên, hàm lượng khoáng ở vịnh Cam Ranh cao hơn so với ở Vân Phong (biểu đồ 2).



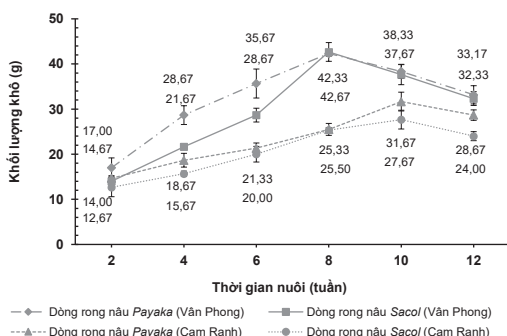
Biểu đồ 2. Hàm lượng khoáng tại vịnh Vân Phong và Cam Ranh.

3.2. Sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan của 2 dòng rong nuôi trồng

Sau 12 tuần nuôi trồng tự nhiên, kết quả cho thấy khối lượng tươi và khô của 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* đạt sinh khối cực đại vào tuần 8 khi nuôi ở vịnh Vân Phong (biểu đồ 3 và 4).



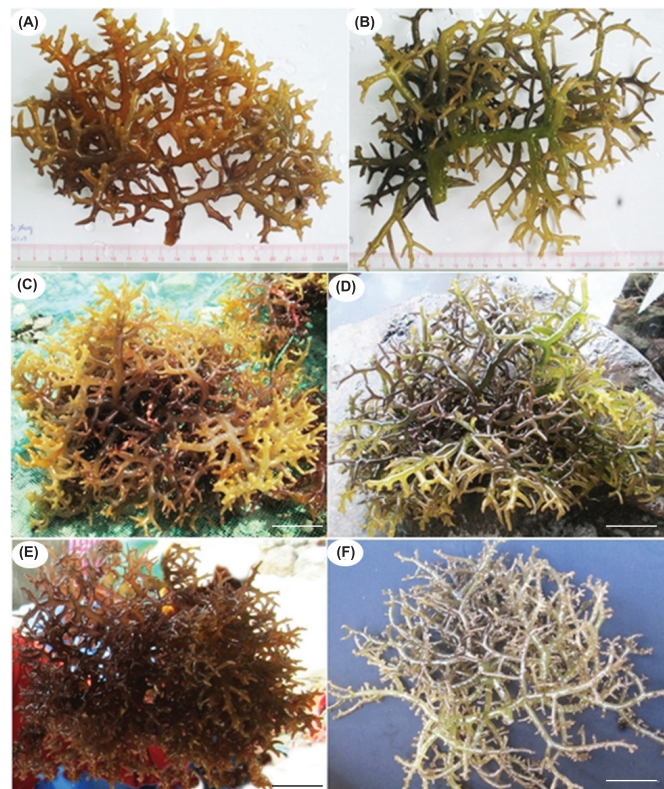
Biểu đồ 3. Khối lượng tươi của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh theo thời gian nuôi trồng.



Biểu đồ 4. Khối lượng khô của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh theo thời gian nuôi trồng.

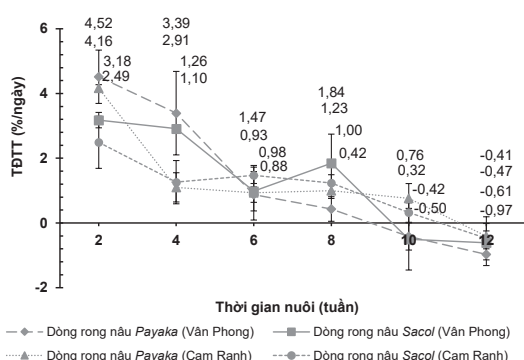
Môi trường sinh thái khác nhau đã cho sự sinh trưởng (khối lượng tươi và khô) của 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* là khác nhau. Khối lượng tươi và khô của 2 dòng rong khi nuôi ở

vịnh Vân Phong cao hơn ở vịnh Cam Ranh tại tất cả các thời điểm. Sau 4 tuần, khối lượng tươi và khô của dòng rong nâu *Payaka* nuôi ở vịnh Vân Phong tăng nhanh (296,33 và 28,67 g, tương ứng) và gấp 3 lần so với lúc đầu thả giống. Sau 6 tuần nuôi, khối lượng tươi và khô của dòng rong nâu *Payaka* nuôi ở vịnh Vân Phong cao nhất (334,67 và 35,67 g, tương ứng), tiếp theo là dòng rong nâu *Sacol* được nuôi ở vịnh Vân Phong và *Payaka* nuôi trồng ở vịnh Cam Ranh, thấp nhất là dòng rong nâu *Sacol* được nuôi ở vịnh Cam Ranh (206,67, 20,00 g, tương ứng). Sinh khối của 2 dòng rong được nuôi trồng ở vịnh Vân Phong đạt cực đại sau 8 tuần nuôi trồng, với khối lượng tươi và khô của dòng rong nâu *Payaka* là 355,00 và 42,33 g; *Sacol* là 343,33 và 42,67 g; thấp nhất là dòng rong nâu *Sacol* (245,0 và 25,50 g), nuôi trồng ở vịnh Cam Ranh. Từ tuần thứ 10, khối lượng tươi và khô ở 2 dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* nuôi trồng ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh đều giảm (biểu đồ 3, 4 và hình 2).



Hình 2. Hình thái rong nâu *Payaka* và *Sacol* trước nuôi trồng và sau khi đạt sinh khối cực đại ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh (thước: 5 cm). (A, B) Rong nâu *Payaka* và *Sacol* ban đầu; (C, D) Rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong sau 8 tuần nuôi trồng; (E, F) Rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Cam Ranh sau 10 tuần nuôi trồng.

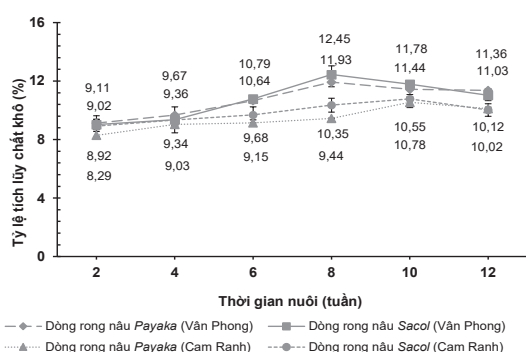
Bên cạnh đó, TĐTT tích lũy của 2 dòng rong nâu được nuôi ở vịnh Vân Phong bằng nhau (1,30%/ngày) và cao hơn so với TĐTT tích lũy của dòng rong nâu *Payaka* (1,26%/ngày) và *Sacol* (1,05%/ngày) được nuôi ở vịnh Cam Ranh sau 12 tuần nuôi trồng (biểu đồ 5).



Biểu đồ 5. TĐTT của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh theo thời gian nuôi trồng.

Dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* được nuôi ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh đều có sự khác nhau về TĐTT ở từng giai đoạn nuôi trồng. Sau 2 tuần đầu thả giống, cả 2 dòng rong đều có TĐTT cao nhất. Xét về từng dòng rong ở từng vùng sinh thái thì sau 2 tuần nuôi trồng, dòng rong nâu *Payaka* có TĐTT cao nhất (4,52%/ngày) khi nuôi ở vịnh Vân Phong, tiếp theo là *Payaka* (4,16%/ngày) nuôi ở vịnh Cam Ranh và *Sacol* (3,18%/ngày) được nuôi ở vịnh Vân Phong, thấp nhất là *Sacol* (2,49%/ngày) được nuôi ở vịnh Cam Ranh. Sau 4 tuần nuôi trồng, TĐTT của các dòng có xu hướng giảm mạnh, ngoại trừ dòng rong nâu *Sacol* được nuôi trồng ở vịnh Vân Phong (2,91%/ngày). Ở các mốc thời gian sau 6 và 8 tuần nuôi trồng, các dòng rong vẫn tăng trưởng nhưng thấp hơn so với 2 và 4 tuần đầu thả giống. Sau 10 và 12 tuần nuôi trồng, hầu hết các dòng rong được nuôi trồng ở cả 2 vịnh đều có TĐTT âm (biểu đồ 5).

Ngoài ra, tỷ lệ tích lũy chất khô của 2 dòng rong nâu thuộc loài rong Bắp sú nuôi trồng ở vịnh Vân Phong đạt cao nhất sau 8 tuần nuôi trồng (biểu đồ 6). Tỷ lệ tích lũy chất khô của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* đều tăng dần qua thời gian khi nuôi ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh. Tỷ lệ tích lũy chất khô cao nhất sau 8 tuần nuôi ở vịnh Vân Phong và 10 tuần nuôi ở Cam Ranh. Khi nuôi ở vịnh Vân Phong, dòng rong nâu *Sacol* có tỷ lệ tích lũy chất khô cao nhất (12,45%), tiếp theo là *Payaka* (11,93%), thấp nhất là tỷ lệ tích lũy chất khô của dòng nâu *Payaka* (9,44%) khi nuôi ở vịnh Cam Ranh sau 8 tuần nuôi trồng (biểu đồ 6).



Biểu đồ 6. Ảnh hưởng của thời gian nuôi trồng lên tỷ lệ tích lũy chất khô của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh.

Dựa vào khối lượng tươi và tỷ lệ tích lũy chất khô để xác định được thời điểm thu hoạch; các dòng rong Bắp sú nuôi ở vịnh Vân Phong được thu hoạch sau 8 tuần nuôi trồng và Cam Ranh là sau 10 tuần nuôi để tiến hành xác định hàm lượng và chất lượng carrageenan. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng và độ nhớt carrageenan của dòng nâu *Sacol* được nuôi trồng ở vịnh Vân Phong là cao nhất (bảng 1).

Bảng 1. Hàm lượng và chất lượng carrageenan dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* được nuôi ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh.

Vịnh	Dòng	Hàm lượng (%/w)	Sức đông (g/cm ²)	Độ nhớt (cps)
Vân Phong	Rong nâu <i>Payaka</i>	23,00 ^b	726,33 ^a	26,00 ^b
	Rong nâu <i>Sacol</i>	24,67 ^a	741,67 ^a	29,00 ^a
Cam Ranh	Rong nâu <i>Payaka</i>	22,33 ^b	723,33 ^a	27,10 ^b
	Rong nâu <i>Sacol</i>	21,67 ^b	731,67 ^a	27,33 ^{ab}

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

Hàm lượng carrageenan dao động từ 21,67 đến 24,67%/w, trong đó dòng rong nâu *Sacol* (24,67%/w) được nuôi ở vịnh Vân Phong cao hơn khi nuôi ở vịnh Cam Ranh (21,67%/w). Đối với dòng rong nâu *Payaka*, hàm lượng carrageenan không khác nhau khi nuôi ở 2 môi trường khác nhau (22,33-23,00%/w). Tuy nhiên, sức đông của carrageenan được chiết xuất từ 2 dòng rong nuôi trồng ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh tương đối bằng nhau và không có sự khác biệt (bảng 1). Như vậy, dòng rong nâu *Sacol* thích hợp khi được nuôi ở vịnh Vân Phong so với khi nuôi ở vịnh Cam Ranh và thể hiện ưu thế hơn so với dòng nâu *Payaka*.

Các yếu tố môi trường ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh nằm trong khoảng thích hợp cho sự phát triển của cây rong. Rong Bắp sú chỉ sinh trưởng và phát triển tốt ở độ mặn từ 27 đến 33‰. Độ mặn dưới 20‰ kéo dài nhiều ngày, rong ngừng phát triển và chết sau một tuần. Độ mặn cao từ 35 đến 40‰ thì sinh trưởng của rong bị ức chế [21]. Nhiệt độ nước thích hợp nhất cho rong sinh trưởng và phát triển là 25-30°C [22]. Trong nghiên cứu này, hàm lượng khoáng biến động liên tục là do vịnh Vân Phong và Cam Ranh là vùng có hoạt động nuôi trồng thủy sản, nước thải từ những trại nuôi làm cho hàm lượng muối khoáng NH_4^+ tăng lên.

Giai đoạn đầu nuôi trồng, cả 2 dòng rong đều có TĐTT cao nhất khi nuôi ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh. Kết quả này tương tự với báo cáo của K.M. Ali và cs (2014) [23], sau 5 ngày nuôi thì dòng *Sacol* của loài rong Bắp sú có TĐTT cao nhất (3,5%/ngày), sau đó giảm dần. Nghiên cứu của chúng tôi cho thấy, cả 2 dòng rong đạt khối lượng cao nhất sau 10 tuần nuôi ở vịnh Cam Ranh và 8 tuần nuôi ở vịnh Vân Phong; sau đó, khối lượng giảm dần, TĐTT âm. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của K.M. Ali và cs (2014) [23] là sau 8 tuần nuôi thì TĐTT thấp nhất và sinh khối đạt cực đại. Xét về hình thái sau khi đạt sinh khối cực đại, dòng rong nâu *Payaka* nuôi trồng ở 2 vịnh không có sự khác biệt (hình 2C và 2E). Tuy nhiên, dòng rong nâu *Sacol* nuôi trồng ở vịnh Vân Phong có màu sắc nâu sáng, các nhánh có kích thước lớn và khoảng cách giữa các nhánh xa hơn (hình 2D) so với dòng *Sacol* nuôi ở vịnh Cam Ranh (hình 2F). Điều này có thể giải thích là dòng rong nâu

Sacol nuôi ở vịnh Vân Phong đã sinh trưởng nhanh hơn so với dòng *Sacol* nuôi ở vịnh Cam Ranh. Các yếu tố môi trường ở vịnh Cam Ranh không thuận lợi để dòng rong nâu *Sacol* phát triển.

Trong nghiên cứu này, TĐTT tích lũy của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* ở vịnh Vân Phong (1,30%/ngày) cao hơn so với TĐTT tích lũy của dòng rong nâu *Payaka* (1,26%/ngày) và *Sacol* (1,05%/ngày) ở vịnh Cam Ranh. Kết quả này thấp hơn so với các nghiên cứu của các tác giả khác trên cùng đối tượng (bảng 2). TĐTT cao nhất của dòng rong nâu *Payaka* đạt (2,76-5,04%/ngày) [24, 25]. Khi nuôi ở vịnh Vân Phong, dòng rong nâu *Sacol* có TĐTT 5,7-5,8%/ngày, cao hơn TĐTT 4,5%/ngày khi nuôi ở vịnh Cam Ranh. TĐTT của 2 dòng rong cao và sự chênh lệch không lớn, có thể là do điều kiện môi trường ở 2 vịnh gần giống nhau về độ mặn và nhiệt độ (32-33‰, 26-30°C) [26]. Theo nghiên cứu của L.D. Hung và cs (2019) [27], loài rong Bắp sú có TĐTT đạt 4,1-5,8%/ngày vào mùa mưa và 2,5-3,1%/ngày vào mùa khô khi nuôi ở vịnh Cam Ranh. Các nghiên cứu khác trên cùng đối tượng đạt 2,92-5,79%/ngày ở Philippines [28] và 3,7-4,7%/ngày ở Brazil [29]. Trong nghiên cứu này, TĐTT thấp hơn so với các nghiên cứu trước đây có thể là do đặc điểm vùng sinh thái thay đổi. Tại vịnh Cam Ranh, ở thời điểm nghiên cứu này có độ mặn thấp (29,27‰) và nhiệt độ khá cao (28,68°C). Tại vịnh Vân Phong, các yếu tố môi trường tương đương so với các nghiên cứu trước đây, tuy nhiên TĐTT thấp có thể là do giống rong trải qua nhiều lần sinh sản vô tính đã bị thoái hóa.

Bảng 2. So sánh hàm lượng và chất lượng carrageenan dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* với các nghiên cứu trước đây.

Dòng	TĐTT (%/ngày)	Hàm lượng carrageenan (%/w)	Chất lượng carrageenan		Nguồn
			Sức đông (g/cm ²)	Độ nhớt (cps)	
Rong nâu <i>Payaka</i>	2,96-5,04	25,84-28,7	873-1117	103,32-105	[24, 25]
Rong nâu <i>Sacol</i>	5,7-5,8	26,2	778	96	[26]
Rong nâu <i>Sacol</i>	2,5-5,8%	25,1-28,4	555-935	23,8-34,6	[27, 28]
Rong nâu <i>Payaka</i>	1,26-1,30	22,33-23,00	723,33-726,33	26-27,10	Nghiên cứu này
Rong nâu <i>Sacol</i>	1,05-1,30	21,67-24,67	731,67-741,67	27,33-29,00	Nghiên cứu này

Tỷ lệ tích lũy chất khô ít bị ảnh hưởng bởi yếu tố dòng rong mà bị ảnh hưởng nhiều bởi yếu tố sinh thái bên ngoài. Có thể do môi trường ở vịnh Vân Phong thích hợp hơn (như có nhiệt độ nước thấp, độ mặn cao hơn, hàm lượng khoáng nằm trong khoảng thích hợp cho rong phát triển, môi trường nước sạch) là những yếu tố đóng góp sự tích lũy chất khô trong rong cao hơn so với rong được nuôi ở vịnh Cam Ranh - nơi có độ mặn thấp và nước đục.

Nhìn chung, khối lượng và TĐTT của dòng rong nâu *Payaka* và *Sacol* được nuôi trồng ở vịnh Vân Phong luôn lớn hơn 2 dòng thuộc loài rong Bắp sú nuôi trồng ở vịnh Cam Ranh. Khi nuôi ở vịnh Vân Phong, sau 8 tuần nuôi trồng rong đạt được sinh khối tối đa, sau đó sinh khối không tăng. Ở vịnh Cam Ranh, do TĐTT chậm nên sau 10 tuần rong đạt sinh khối tối đa, sau đó TĐTT của 2 dòng rong giảm dần. Vì vậy thời điểm thu hoạch khác nhau, ở vịnh Vân Phong nên thu hoạch sau 8 tuần nuôi và vịnh Cam Ranh nên

thu hoạch sau 10 tuần nuôi. Nguyên nhân có thể là do các điều kiện môi trường như nhiệt độ, độ mặn và đặc biệt là hàm lượng khoáng trong nước ở khu vực nuôi trồng rong tại vịnh Vân Phong tốt hơn so với môi trường tại khu vực nuôi ở vịnh Cam Ranh. Ngoài ra môi trường nước ở vịnh Vân Phong sạch, không có các sinh vật cũng như các loài tảo tạp bám vào rong, điều này thuận lợi cho sự sinh trưởng và phát triển của rong. Ở vịnh Cam Ranh, môi trường nước thường đục, tảo tạp phát triển mạnh, ký sinh lên cây rong, làm ảnh hưởng đến sự sinh trưởng và phát triển của rong. Ngoài ra, khu vực nuôi trồng rong ở vịnh Cam Ranh thường có các loài ăn rong (cá đĩa, cá giò...) dẫn đến giảm sinh khối. Qua quan sát cho thấy, ở dòng rong nâu *Payaka* nuôi trồng ở vịnh Cam Ranh thường xuất hiện bệnh trắng nhũn thân sau 4 tuần nuôi, rong dễ bị đứt gãy và rơi xuống đáy biển. Vì thế nên 2 dòng thuộc loài rong Bắp sú được nuôi ở vịnh Vân Phong phát triển nhanh hơn và sinh khối thu được cao hơn khi so với 2 dòng này được nuôi ở vịnh Cam Ranh.

Hàm lượng và chất lượng carrageenan của dòng rong nâu *Pakaya* và *Sacol* khi nuôi ở vịnh Vân Phong và Cam Ranh thấp hơn so với trước đây (bảng 2). Dòng rong nâu *Payaka* nuôi ở vịnh Cam Ranh cho hàm lượng carrageenan từ 25,84 đến 28,7%/w và sức đông, độ nhớt đạt lần lượt là 873-1117 g/cm² và 103,32-105 cps [25]. Dòng rong nâu *Payaka* nuôi ở vịnh Nha Trang có hàm lượng, sức đông và độ nhớt carrageenan đạt lần lượt là 25,79%/w, 1085,86 g/cm² và 26,52 cps vào mùa khô [25]. Theo kết quả của Trần Kha và cs (2007) [26], khi nuôi các dòng rong thuộc loài rong Bắp sú ở vịnh Vân Phong thì hàm lượng carrageenan cao (rong nâu *Payaka* đạt 27,8%/w và *Sacol* là 26,2%/w), chất lượng carrageenan (rong nâu *Payaka* đạt 647 g/cm² và 84 cps; *Sacol* là 778 g/cm² và 96 cps) [26]. Hàm lượng carrageenan cùng loài dao động rất cao khi nuôi ở các khu vực khác như (39,7-50,3%/w) ở Philippines [29], (35,3-46,6%/w) ở Brasil và Indonesia [12, 31].

Như vậy, sau gần 20 năm di trồng, sự phát triển của các dòng rong thuộc rong Bắp sú thể hiện sinh khối, TĐTT, hàm lượng carrageenan đã giảm so với thời gian đầu mới di trồng từ Philippines về. Vùng sinh thái đã ảnh hưởng đến sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng của các dòng rong. Vịnh Vân Phong có điều kiện tự nhiên thuận lợi cho cả 2 dòng sinh trưởng và phát triển. Ở vịnh Cam Ranh kém thuận lợi hơn so với vịnh Vân Phong, ở khu vực này thì dòng rong nâu *Sacol* tỏ ra thích nghi hơn so với *Payaka*.

4. Kết luận

Vùng sinh thái đã ảnh hưởng đối với sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan của dòng rong nâu *Sacol* và *Payaka*. TĐTT tích lũy của 2 dòng rong được nuôi ở vịnh Vân Phong bằng nhau (1,30%/ngày) và cao hơn so với TĐTT tích lũy của hai dòng khi nuôi ở vịnh Cam Ranh. Hàm lượng carrageenan (24,67%/w), độ nhớt (29 cps) của dòng rong nâu *Sacol* được nuôi ở vịnh Vân Phong là cao nhất. Dòng rong nâu *Sacol* và *Payaka* đã bị thoái hóa sau gần 20 năm di trồng thể hiện ở TĐTT, hàm lượng và chất lượng carrageenan đều giảm so với trước đây.

TÀI LIỆU KHAM KHẢO

- [1] G.C.J. Trono (1992), "Eucheuma and Kappaphycus: Taxonomy and cultivation", *Bulletin of Marine Sciences and Fisheries, Kochi University*, **12**, pp.51-65.
- [2] R. Adharini, E.A. Suyono, A.D. Jayanti, et al. (2018), "A comparison of nutritional values of *Kappaphycus alvarezii*, *Kappaphycus striatum* and *Kappaphycus spinosum* from the farming sites in gorontalo province, Sulawesi, Indonesia", *Journal of Applied Phycology*, **31**(1), pp.725-730, DOI:10.1007/s10811-018-1540-0.
- [3] H.P.S. Makkar, G. Tran, V. Heuzé, et al. (2016), "Seaweeds for livestock diets: A review", *Animal Feed Science and Technology*, **212**, pp.1-17, DOI: 10.1016/j.anifeeds.2015.09.018.
- [4] P. Bhuyar, S. Sundararaju, M.H.A. Rahim, et al. (2021), "Antioxidative study of polysaccharides extracted from red (*Kappaphycus alvarezii*), green (*Kappaphycus striatus*) and brown (*Padina gymnospora*) marine macroalgae/seaweed", *SN Applied Sciences*, **3**(4), pp.1-9, DOI: 10.1007/s42452-021-04477-9.
- [5] A. Ariano, N. Musco, L. Severino, et al. (2021), "Chemistry of tropical eucheumatoids: potential for food and feed applications", *Biomolecules*, **11**(6), pp.804-811, DOI: 10.3390/biom11060804.
- [6] S.S. Rathore, D.R. Chaudhary, G.N. Boricha, et al. (2009), "Effect of seaweed extract on the growth, yield and nutrient uptake of soybean (*Glycine max*) under rainfed conditions", *South African Journal of Botany*, **75**(2), pp.351-355, DOI: 10.1016/j.sajb.2008.10.009.
- [7] P. Rajasulochana, P. Krishnamoorthy, R. Dhamotharan (2012), "Potential application of *Kappaphycus alvarezii* in agricultural and pharmaceutical industry", *Indian Journal Chemical and Pharmaceutical Research*, **4**(1), pp.33-37.
- [8] M.T. Shah, S.T. Zode, D.R. Chaudhary, et al. (2013), "Seaweed sap as an alternative liquid fertilizer for yield and quality improvement of wheat", *Journal of Plant Nutrition*, **36**(2), pp.192-200, DOI: 10.1080/01904167.2012.737886.
- [9] B. Pramanick, K. Brahmachari, A. Ghosh, et al. (2013), "Effect of seaweed saps on growth and yield improvement of green gram", *African Journal Agricultural Research*, **8**(13), pp.1180-1186, DOI: 10.5897/AJAR12.1894.
- [10] M.D.N. Meinita, Y.K. Hong, G.T. Jeong (2012), "Detoxification of acidic catalyzed hydrolysate of *Kappaphycus alvarezii* (cottonii)", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **35**(1-2), pp.93-98, DOI: 10.1007/s00449-011-0608-x.
- [11] Y. Khambhaty, K. Mody, M.R. Gandhi, et al. (2012), "*Kappaphycus alvarezii* as a source of bioethanol", *Bioresour Technology*, **103**(1), pp.180-185, DOI: 10.1016/j.biortech.2011.10.015.
- [12] P.I. Hargreaves, C.A. Barcelos, A.C.A. da Costa, et al. (2013), "Production of ethanol 3G from *Kappaphycus alvarezii*: Evaluation of different process strategies", *Bioresour Technology*, **134**, pp.257-263, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.002.
- [13] H. Bixler, H. Porse (2011), "A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry", *Journal of Applied Phycology*, **23**(11), pp.321-335, DOI: 10.1007/s10811-010-9529-3.
- [14] A.Q. Hurtado-Ponce, R.F. Agbayani, E.A.J. Chavoso (1996), "Economics of cultivating *Kappaphycus alvarezii* using the fixed-bottom line and hanging-long line methods in Panagatan Cays, Caluya, Antique, Philippines", *Journal of Applied Phycology*, **8**(2), pp.105-109, DOI: 10.1007/BF02186312.
- [15] A.Q. Hurtado, A.T. Critchley, A. Trespoe, et al. (2008), "Growth and carrageenan quality of *Kappaphycus striatum* var. *Sacol* grown at different stocking densities, duration of culture and depth", *Journal of Applied Phycology*, **20**(5), pp.551-555, DOI: 10.1007/s10811-008-9339-z.
- [16] S. Istini, M. Ohno, H. Kusunose (1994), "Methods of analysis for agar, carrageenan and alginate in seaweed", *Bulletin of Marine Sciences and Fisheries, Kochi University*, **14**, pp.49-55.
- [17] N. Stanley (1987), *Production, Properties and Uses of Carrageenan (Production and Utilization of Products from Commercial Seaweeds)*, FAO Fisheries Technical, pp.116-146.
- [18] Earthdata, <https://giovanni.gsfc.nasa.gov/>, accessed 15 September 2021.
- [19] R.B. Baird, L. Bridgewater (2017), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, 23th ed., 26pp.
- [20] C.E. Penniman, A.C. Mathieson, C.A. Penniman (1986), "Reproductive phenology and growth of *Gracilaria tikvahiae* McLachlan (Gigartinales, Rhodophyta) in the great bay Estuary, New Hampshire", *Botanica Marina*, **29**(2), pp.147-154, DOI: 10.1515/botm.1986.29.2.147.
- [21] H.Q. Nang, N.H. Dinh (1999), "Results of research on cultivating cartilaginous seaweed - *Kappaphycus alvarezii* (Doty) into Vietnamese waters", *4th National Marine Science and Technology Conference*, **II**, pp.942-947 (in Vietnamese).
- [22] E.P. Glenn, M.S. Doty (1990), "Growth of the seaweed *Kappaphycus alvarezii*, *K. striatus* and *Eucheuma denticulatum* as affected by environment in Hawaii", *Aquaculture*, **84**(3-4), pp.245-255, DOI: 10.1016/0044-8486(90)90090-A.
- [23] K.M. Ali, J.V.H. Wong, J. Sulaiman, et al. (2014), "Improvement of growth and mass of *Kappaphycus striatum* var. *Sacol* by using plant density study at Selakan island in Semporna Malaysia", *International Conference on Biological, Chemical and Environmental Sciences*, **14-15**, pp.58-63.
- [24] G.S. Gerung, M. Ohno (1997), "Growth rates of *Eucheuma denticulatum* (Burman) Collins et Harvey and *Kappaphycus striatum* (Schmitz) Doty under different conditions in warm waters of southern Japan", *Journal Applied Phycology*, **9**(5), pp.413-415, DOI: 10.1023/A:1007906326617.
- [25] D.D. Hong, H.M. Hien, N.T.H. Thu, et al. (2010), "Establish cultivation by mixing crops of different strains of *Eucheuma* and *Kappaphycus* species", *Journal of Marine Bioscience and Biotechnology*, **4**(1), pp.24-30.
- [26] T. Kha, V.D. Triet, H.Q. Nang (2007), "Experimental cultivation of two seaweed species *Eucheuma denticulatum* (Burman) Collins et Harvey and *Kappaphycus striatum* (Schmitz) Doty in the waters of Khanh Hoa province, Vietnam", *Collection Report of the 2007 East Sea National Conference*, pp.343-352 (in Vietnamese).
- [27] L.D. Hung, L.T. Hoa, L.N. Hau, et al. (2019), "The lectin accumulation, growth rate, carrageenan yield, and quality from the red alga *Kappaphycus striatus* cultivated at Camranh bay, Vietnam", *Journal of Applied Phycology*, **31**(3), pp.1991-1998, DOI: 10.1007/s10811-018-1692-y.
- [28] L.D. Hung, L.T. Hoa (2020), "Seasonal change in growth rate, carrageenan yield and quality from the red alga (*Kappaphycus striatus*) cultivated in Cam Ranh bay", *Vietnam Journal Biotechnology*, **18**(4), pp.763-771, DOI: 10.15625/1811-4989/18/4/14700.
- [29] M.L.S. Orbita, J.A. Arnaiz (2014), "Seasonal changes in growth rate and carrageenan yield of *Kappaphycus alvarezii* and *Kappaphycus striatum* (Rhodophyta, Gigartinales) cultivated in Kolambagan, Lanao del Norte", *AAB Bioflux*, **6**(2), pp.134-144.
- [30] A.Q. Hurtado, A.T. Critchley, A. Trespoe, et al. (2008), "Growth and carrageenan quality of *Kappaphycus striatum* var. *Sacol* grown at different stocking densities, duration of culture and depth", *Journal of Applied Phycology*, **20**(5), pp.551-555, DOI: 10.1007/s10811-008-9339-z.
- [31] H. Bimasuci, R.I. Adharini, D.W.K. Sari (2021), "Characteristics of semi-refined carrageenan from *Kappaphycus* seaweed farmed in coastal waters of northern Java, Indonesia", *Asian Fisheries Science*, **34**(3), pp.207-216, DOI: 10.33997/j.afs.2021.34.3.002.

Thông tin về 4 loài Nưa thuộc họ Ráy (Araceae) và Râu hùm (Taccaceae) ở Côn Đảo

Nguyễn Thị Hà¹, Nguyễn Văn Du^{2,3*}, Nguyễn Thị Vân Anh², Trần Văn Tiến⁴

¹Phân hiệu Trường Đại học Lâm nghiệp tại Đồng Nai, thị trấn Trảng Bom, huyện Trảng Bom, tỉnh Đồng Nai, Việt Nam

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

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

⁴Học viện Hành chính Quốc gia, 77 Nguyễn Chí Thanh, phường Láng Thượng, quận Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/11/2021; ngày chuyển phản biện 12/11/2021; ngày nhận phản biện 7/12/2021; ngày chấp nhận đăng 13/12/2021

Tóm tắt:

4 loài thực vật ở Côn Đảo đều có tên Việt Nam là cây Nưa và có dạng sống cây thảo, củ và hình thái lá khá giống nhau ở giai đoạn chưa có hoa nhưng lại thuộc 2 họ thực vật khác nhau. Điều này đã gây nên nhiều sự nhầm lẫn trong việc khai thác, sử dụng trong cuộc sống. Trong 4 loài đó, 2 loài thuộc chi *Tacca* họ Râu hùm (Taccaceae) là *T. leontopetaloides* và *T. palmate*, 2 loài thuộc chi *Amorphophallus* thuộc họ Ráy (Araceae) là *A. macrophyllus* và *A. coudercii*. Loài *T. leontopetaloides* được trồng để lấy củ làm tinh bột và củ loài *T. palmate* được khai thác làm thuốc. Trong khi củ của 2 loài *Amorphophallus* tại Côn Đảo lại không phải là các loài *Amorphophallus* có củ ăn được. Để tránh có sự nhầm lẫn gây thiệt hại về kinh tế và sức khỏe, các tác giả đã mô tả những đặc điểm hình thái của 4 loài nêu trên và cung cấp thêm các thông tin mới về phân bố và hình thái học của 2 loài *Amorphophallus* ở Côn Đảo.

Từ khóa: *A. coudercii*, *A. macrophyllus*, Bà Rịa - Vũng Tàu, cây Nưa, Côn Đảo, *T. leontopetaloides*, *T. palmate*.

Chỉ số phân loại: 1.6

1. Mở đầu

Tháng 6/2021, Nguyễn Thị Hà (tác giả thứ nhất) đã thu thập mẫu vật của 4 loài thực vật, cả 4 loài đều được gọi theo tên địa phương là “cây Nưa”. Sau khi phân tích các đặc điểm hình thái của các mẫu vật thu được, tên khoa học của cả 4 loài nêu trên đã được xác định. Tuy nhiên, trong số đó, chỉ có 2 loài thuộc chi Nưa - *Amorphophallus*, họ Ráy (Araceae), 2 loài còn lại được xác định là *Tacca leontopetaloides* (L.) Kuntze và *T. palmata* Blume thuộc họ Taccaceae. Do chúng có dạng sống kiểu cây thảo, có củ với 1-2 lá xuất phát từ củ, đứng thẳng trên mặt đất, phiến lá kiểu xẻ 3 thùy lớn, rồi lại xẻ lông chim 2-3 lần thành nhiều thùy nhỏ giống nhiều loài trong chi Nưa - *Amorphophallus* nên gây nhiều nhầm lẫn trong sử dụng [1, 2] và ngay cả trong phân loại thực vật [3, 4]. Củ cây Nưa huyền tinh - *T. leontopetaloides* chứa tinh bột ăn được và được khai thác ngoài tự nhiên hay trồng khá phổ biến ở miền Nam nước ta và các nước Đông Nam Á để làm bánh và các sản phẩm khác [1, 2, 5-7]; củ cây Nưa lá chân vịt - *T. palmate* được dùng làm thuốc chữa rắn cắn ở nhiều địa phương [8, 9]. Củ của một số loài trong chi Nưa - *Amorphophallus* cũng có chứa tinh bột và đặc biệt chứa một loại polysaccharid phân tử lớn gọi là glucomannan được dùng làm thực phẩm ở trong nước cũng như nước ngoài như *A. paeoniifolius*, *A. konjac*, *A. corrugatus*... [10-13]. Tuy nhiên, trong củ Nưa - *Amorphophallus* cũng như nhiều loài khác trong họ Ráy còn chứa một loại tế bào đá dạng tinh thể gây ngứa và độc, do đó tinh bột hoặc glucomannan của những loài này chỉ có thể được sử dụng sau khi đã chế biến kỹ lưỡng và khử độc.

*Tác giả liên hệ: Email: vandu178@gmail.com

Tên tiếng Việt “cây Nưa” hay “củ Nưa” đã gây nhiều nhầm lẫn trong khai thác, trồng trọt và sử dụng, có thể ảnh hưởng đến sức khỏe cũng như gây thiệt hại về kinh tế, đặc biệt là ở Nam Bộ. Bài báo mô tả chi tiết các đặc điểm hình thái của 4 loài cây có tên tiếng Việt là Nưa để giúp phân biệt trong sử dụng. 2 loài thuộc chi Nưa - *Amorphophallus* ở Côn Đảo được đề cập trong bài báo này là *A. macrophyllus* và *A. coudercii*. Trong đó loài *A. macrophyllus* trước đây đã được một số tài liệu ghi nhận là có ở Việt Nam [14, 15], tuy nhiên địa điểm cụ thể nơi phân bố của chúng lại không được chỉ rõ. Đây là lần đầu tiên, nơi phân bố cụ thể của loài này ở Việt Nam được ghi nhận. Loài *A. coudercii* trước đây khi mô tả lần đầu [16], cũng như các lần sau các bộ phận sinh dưỡng của loài chưa hề được mô tả hoặc được mô tả dựa trên bộ phận mẫu của loài *T. leontopetaloides* [3, 4] đã gây nên sự nhầm lẫn trong việc nhận biết loài. Trong nghiên cứu này, loài *A. coudercii* lần đầu tiên được mô tả một cách đầy đủ nhất, những sai sót về mẫu nghiên cứu và bản mô tả loài trước đây đã được chỉnh lý và bổ sung.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mẫu nghiên cứu: các mẫu nghiên cứu được Nguyễn Thị Hà thu thập ở trạng thái mọc tự nhiên trong rừng tại Côn Đảo vào tháng 6/2021 với các số hiệu N.T. Hà 01 (*A. macrophyllus*), N.T. Hà 02 (*A. coudercii*), N.T. Hà 03 (*T. leontopetaloides*) và N.T. Hà 04 (*T. palmata*). Sau khi thu mẫu, mẫu được chuyển ra Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh

Informations of 4 species with Vietnamese name “cay Nua” belonging to Araceae and Taccaceae in Con Dao

Thi Ha Nguyen¹, Van Du Nguyen^{2,3*},
Thi Van Anh Nguyen², Van Tien Tran⁴

¹National University of Forestry at Dong Nai,
Trang Bom Town, Trang Bom District, Dong Nai Province, Vietnam

²Institute of Ecology and Biological Resources, VAST,

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

³Graduated University of Science and Technology, VAST,

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

⁴National University of Administration,

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

Received 8 November 2021; revised 7 December 2021; accepted 13 December 2021

Abstract:

Four plant species in Con Dao shared together a Vietnamese name as “cay Nua”. They have habits, tubers and leaves quite similar each other. However, they belong to 2 families, which have caused a lot of confusions in exploitation, cultivation and use in the life. Among of them, 2 species belong to the genus *Tacca* (Taccaceae) as *T. leontopetaloides* and *T. palmata*, 2 remained species belong to the genus *Amorphophallus* as *A. macrophyllus* and *A. coudercii*. The species *T. leontopetaloides* is cultivated for tubers making starch and *T. palmata* is collected in the wild for medicine. While the tubers of *A. macrophyllus* and *A. coudercii* are not as edible tubers. For avoiding confusion in exploitation and using, the article described 4 above species and supported new morphological characters and new distribution of 2 *Amorphophallus* in Con Dao island.

Keywords: *A. coudercii*, *A. macrophyllus*, Ba Ria - Vung Tau, cay Nua, Con Dao, *T. leontopetaloides*, *T. palmata*.

Classification number: 1.6

vật để phân tích các đặc điểm hình thái, xác định tên khoa học khi còn tươi và sau đó được sấy khô để bảo quản lâu dài trong phòng tiêu bản của Viện Sinh thái và Tài nguyên Sinh vật thuộc Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

Tài liệu nghiên cứu: Các tài liệu chuyên khảo về chi Nua - *Amorphophallus*, thuộc họ Ráy - Araceae, chi Râu hùm - *Tacca*, thuộc họ Taccaceae, các tài liệu khác về cây Nua đăng trên các báo và tạp chí khoa học

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Điều tra thực địa thu thập mẫu vật: Các mẫu nghiên cứu được thu thập ở trạng thái mọc tự nhiên, ghi chép các thông tin về sinh thái, nơi sống, thăm thực vật nơi phân bố, chụp ảnh tư liệu.

Phương pháp định loại tên khoa học: Sử dụng phương pháp hình thái so sánh, phân tích các đặc điểm hình thái, so sánh với bản mô tả gốc, các tài liệu chuyên khảo về chi Nua - *Amorphophallus* và Râu hùm - *Tacca*.

3. Kết quả mô tả các loài

Nua huyền tinh - *T. leontopetaloides* (L.) Kuntze, Revis. Gen. Pl.2:704. 1891. Tên đồng nghĩa: *Leontice leontopetaloides* L. 1753. Tên Việt Nam khác: cây Nua, Huyền tinh, Bạch tinh.

Cây thảo thân củ, sinh trưởng theo mùa. Củ hình cầu hoặc hình cầu dẹt, dài 3-10 cm (hiếm khi lên đến 20 cm), màu trắng đến trắng nhạt hoặc nâu sẫm, bên trong màu trắng. Lá 1-2, xuất phát từ đỉnh củ, đứng thẳng trên mặt đất; cuống lá hình trụ, rỗng, dài 17-150 cm, đường kính 0,3-2,5 cm, màu lục nhạt, có các chấm trắng hoặc đen, khi còn non được bao bởi một lá vảy dài 8-23 cm; phiến lá hình trứng hoặc hình trứng rộng, rộng 70-120 cm, xẻ 3 thùy lớn, mỗi thùy lại xẻ 1-2 lần thành thùy phiến lá chết; thùy lá chết hình mác hoặc hình tam giác hẹp, nhọn ở đỉnh, gốc thùy có phần thịt lá dính với thùy bên. Có 1-2 cụm hoa hình tán, mỗi cụm hoa có 20-50 hoa; cuống cụm hoa dài 70-170 cm, đường kính 0,5-2,5 cm, rỗng; có 4-8 lá bắc hình dạng khác nhau, 4 lá bắc ngoài lớn nhất và xếp thành 2 vòng, kích thước 5-6×2,5-3 cm, lá bắc bên trong hẹp và dài hơn, giữa các hoa có 50-60 lá bắc hình sợi màu nâu đỏ, dài 20-30 cm, buông thõng. Hoa màu lục nhạt, đài hoa dài 3,5-4,5 cm, 3 cánh đài, 3 cánh hoa, 6 nhị dính trước đài hoa và cánh hoa. Bầu hạ, vòi nhụy ngắn, chia 3 thùy hình tim. Quả không tự mở, hình trứng, kích thước 2-3×1,5-2 cm, mặt ngoài có 6 cạnh thuôn dài. Hạt nhiều, hình trứng dẹt, kích thước 5-8×3-5×1,5-3 mm, màu vàng nâu (hình 1A và B).



Hình 1. Hai loài Nua - *Tacca*. (A) Phiến lá của *T. leontopetaloides*; (B) Cụm hoa của *T. leontopetaloides*; (C) Phiến lá của *T. palmata*; (D) Cụm hoa của *T. palmata*.

Sinh thái và sinh học: *T. leontopetaloides* mọc tự nhiên ở nơi nhiều ánh sáng trên các bờ biển thuộc các đảo vùng nhiệt đới. Cây còn được trồng để lấy củ làm tinh bột ở đất liền tại độ cao dưới 200 m so với mực nước biển. Cây ra hoa vào tháng 5 tới tháng 6, có quả chín vào tháng 10. Trong tự nhiên, cây phát tán bằng hạt, nhưng trong trồng trọt thường được nhân giống bằng củ.

Phân bố: Tại Việt Nam ghi nhận phân bố tại TP Hồ Chí Minh (Thủ Đức), tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu (Vũng Tàu, Côn Đảo) và Sóc Trăng. Trên thế giới phân bố ở Tây Phi, Đông Nam Á tới Australia.

Giá trị sử dụng: Nưa - *T. leontopetaloides* được trồng để lấy củ. Củ có thể ăn sau khi được chế biến kỹ hoặc có thể chiết tinh bột để ăn [5-7, 17] hay để hồ quần áo [5]. Cuống lá của nó có thể được sử dụng để làm nón, chữa bệnh đau dạ dày, kiết lỵ, tiêu chảy và đái dầm [5, 6].

Mẫu nghiên cứu: Bà Rịa - Vũng Tàu, Côn Đảo, Đảo lớn, GPS 8°38'44.95"N, 106°35'43.12"E, N.T. Hà 03 (HN), Averyanov 910 (leaf; HN).

Nưa lá chân vịt - *T. palmata* Blume, Enum. Pl. Javae 1: 83 (1827). Tên Việt Nam khác là Nưa chân vịt.

Cây thảo thân củ, thường xanh, cao 30-40 cm. Củ hình cầu hoặc bầu dục rộng, dài 1,5-3 cm, đường kính 3-4 cm. Lá 1-3(5), xuất phát từ củ; cuống lá dài 30-40 cm, đứng thẳng trên mặt đất; phiến lá dài 35 cm, rộng 22 cm, xẻ thùy chân vịt, 5-8 thùy; gân chính xuất phát từ gốc phiến, gân bên xuất phát từ gân chính, hướng về phía mép phiến, nổi rõ. Cụm hoa 1(2), cuống cụm hoa dài bằng cuống lá; cụm hoa dạng tán, có khoảng 10 hoa; lá bắc 4 lá, hình tam giác hoặc sợi, dài khoảng 6 cm, rộng 4 cm ở gốc, đỉnh thuôn dài, gốc lõm hình tim, xếp 2 hình vòng đối diện nhau; 2 lá bắc bên ngoài hình bầu dục, đỉnh nhọn; 2 chiếc bên trong hình thoi có cuống rõ. Hoa nhỏ, cuống hoa dài 1-2 cm, màu xanh lục hoặc tím không có lá bắc hình sợi; bao hoa 6 thùy, xếp thành 2 vòng, hợp nhau ở gốc, 3 thùy ngoài hình mác có đỉnh nhọn, 3 thùy trong thuôn và chia thùy ở đỉnh. Nhị 6, đính trên các thùy ở bao hoa đối diện. Bầu 1 ô, có 3 giả noãn, noãn nhiều. Quả hình cầu, hình mác, dài 1 cm, chứa 10 hạt (hình 1C và D).

Sinh thái và sinh học: Cây mọc thưa thớt ở bìa rừng tái sinh, nơi ẩm và có nhiều mùn, dưới rừng tre nứa, gần suối hoặc dưới tán rừng lá rộng, ở độ cao dưới 200 m so với mực nước biển. Mùa ra hoa từ tháng 7 tới tháng 9, mùa ra quả từ tháng 9 tới tháng 3 năm sau.

Phân bố: Tại Việt Nam ghi nhận phân bố ở Bà Rịa - Vũng Tàu (Côn Đảo), Kiên Giang (Phù Quốc, Thổ Chu). Trên thế giới phân bố ở Ấn Độ, Lào, Campuchia, Thái Lan, Malaysia, Indonesia, Philippines, Niu Guine.

Giá trị sử dụng: Củ có vị đắng, được sử dụng làm thuốc chữa rắn cắn, giã nát đắp vào vết rắn cắn. Ngoài ra, cây này

còn được sử dụng làm thuốc điều hòa kinh nguyệt cho phụ nữ.

Mẫu nghiên cứu: Bà Rịa - Vũng Tàu, Côn Đảo, hòn Bảy Cạnh, GPS 8°40'8.40"N, 106°40'57.43"E, N.T. Hà 04 (HN).

Nưa lá to - *A. macrophyllum* (Gagnep. ex Serebryanyi) Hett. & Claudel, 2012, Aroideana, 35, 43. Tên đồng nghĩa là *Pseudodracontium macrophyllum* Gagnep. ex Serebryanyi. Tên Việt Nam là Nưa lá to.

Cây thảo, thân củ, sinh trưởng theo mùa, cao 25-45 cm. Củ hình cầu, có nhiều chồi nhỏ, đôi khi phân nhánh, dài 3-6 cm, bên ngoài màu nâu nhạt đến sẫm, bên trong màu trắng. Rễ tập trung ở đỉnh củ, khá mập, dài khoảng 6 cm. Lá đơn độc; cuống lá khá mập, gần hình trụ, tiết diện ở gốc gần tròn, hình tam giác ở đỉnh, có góc tù, dài 25-45 cm, đường kính 0,8-2,0 cm ở gốc, 0,5-1 cm ở đỉnh, nhẵn, màu cơ bản là xám, có nhiều chấm hoặc vạch ngang ngắn màu đen và các chấm trắng pha xanh lá cây nhạt, chấm đen và trắng thưa hơn ở đỉnh, hơi có rãnh, gốc được bao bọc bởi một lá vảy dài 12 cm, màu nâu, sớm tàn thành vảy mỏng; phiến lá xẻ 3 thùy lớn, rộng 20-40(50) cm, mỗi thùy dài tới 25 cm và xẻ 1-2 lần thành 5-10 lá chét; lá chét hình bầu dục đến hình mác, dài 7-15 cm, rộng 1,7-5,5 cm, gốc phiến thường nhọn ở một bên, bên kia men xuống thành cánh, cánh rộng hoặc hẹp, đỉnh nhọn, đôi khi có râu ở đỉnh, hiếm khi có mũi nhọn đột ngột, mũi nhọn dài 7-15 mm, màu xanh lục nhạt đến trung bình; gân bên nhiều, trong mờ, không phân biệt nhiều với các gân khác, cách nhau 3 mm, làm thành góc 70° với gân giữa. Cụm hoa kiểu bông mo, đơn độc, có cùng với lá hoặc muộn hơn một chút; cuống cụm hoa hình trụ, khá mập, ngắn hơn cuống lá một chút, dài 32-35 cm, đường kính 10 mm ở gốc, 8 mm ở phía đỉnh, màu sắc giống với cuống, gốc bao bởi 2 lá vảy, một lá dài nhất dài 12-13 cm, màu trắng xin hoặc hơi hồng; mo hình thuyền, dài 10-12 cm, gần như không tạo thành ống ở dưới, mở hoàn toàn trong thời kỳ thụ phấn, hình bầu dục rộng 3,5-4 cm khi trải ra, gốc cụt, hình chóp nhọn, không có mũi nhọn, mặt ngoài màu xanh lục khi còn non, sau màu vàng nhạt, mặt trong màu trắng hoặc vàng nhẹ; bong nạc không cuống, ngắn hơn một chút hoặc dài bằng mo, dài 12,5 cm, phần cái hình trụ, dài khoảng 1 cm, đường kính 1,2 cm, bầu xếp sát nhau, màu hồng nhạt; phần đực hình trụ, hơi hình nón, rộng hơn phần cái, dài 5,5 cm, đường kính 1,4 cm, hoa đực xếp rải rác, màu trắng sữa; phần phụ hình nón, khá mập, dài 5 cm, đường kính 1,5 cm ở gốc, đỉnh tù, hoa bất thụ hình que hay gậy, chóp có vân, hình sin nhưng không giống bề mặt não. Bầu gần hình cầu, đôi khi mặt bên bị ép lại từ 3 phía, hơi hồng, đường kính 2 mm; núm nhụy hình đĩa rộng 1 mm, hơi lõm ở giữa, màu vàng; vòi nhụy rất ngắn (dài khoảng 0,3 mm); hoa đực nhóm 3-4 nhị với nhau, nhị dài 2-2,5 mm, không có chỉ nhị, màu hồng nhạt; bao phấn rời, hình khối có tiết diện đa dạng, hình tam giác hay bầu dục, bề mặt có bướu, màu trắng (hình 2A-C).



Hình 2. *A. macrophyllus* và *A. coudercii*. (A-C) *A. macrophyllus*: (A) Toàn bộ cây với cụm hoa; (B) Cụm hoa bông mo; (C) Một phần của phiến lá; (D-G) *A. coudercii*: (D) Toàn bộ cây; (E) Bông mo; (F) Phần mang hoa cái nhìn gần; (G) Mẫu type.

Sinh thái và sinh học: Phân bố ở rừng cây bụi ven biển, ở độ cao 5-10 m so với mực nước biển. Cây mọc trên cát lẫn ít đá, nơi sáng. Cây ra hoa vào tháng 6, quả chín vào tháng 9-10; tái sinh bằng hạt.

Phân bố: Tại Việt Nam ghi nhận ở Bà Rịa - Vũng Tàu (Côn Đảo). Trên thế giới ghi nhận ở Thái Lan.

Mẫu nghiên cứu: Bà Rịa - Vũng Tàu (Côn Đảo), vịnh Đàm Trầu (gần sân bay), GPS 8°43'54.93"N, N.T. Hà 01 (HN).

Giá trị sử dụng: Hiện chưa biết giá trị sử dụng. Chưa có thông tin về thành phần hóa học của củ nhưng không dùng ăn tươi vì dễ gây độc như các loài *Nura* - *Amorphophallus* nói chung; là nguồn gen cần bảo tồn.

Lưu ý: Loài *A. macrophyllus* đã được ghi nhận ở Việt Nam (Đồng Nai) bởi P.H. Ho (2000), M.M. Serebryanyi (1995), W.I.A. Hetterscheid và cs (2012) [14, 15, 18]. Côn Đảo là khu phân bố mới của loài đã được bổ sung.

***Nura coudercii* - *A. coudercii* Bogner ex Bogner, 1986.** Aroideana, 8: 75. Tên đồng nghĩa: *Plesmonium coudercii* Bogner, 1980. Adansonia, ser. 2, 20(3): 305-308. Tên Việt Nam: *Nura coudercii*.

Cây thảo, thân củ, cao 25-35 cm. Củ hình củ cải, dài 10-15 cm, đường kính 0,7-2 cm ở đỉnh, 7-8 mm ở gốc, bên ngoài trắng đục, bên trong trắng, đỉnh mang rễ mảnh, dài khoảng 6 cm. Lá đơn độc; cuống lá hình trụ, dài 20-34 cm, đường kính 1 cm, màu nâu nhạt hoặc xám nhạt, với nhiều đốm đen hoặc nâu sẫm; phiến lá rộng 25-40 cm, xẻ 3 thùy; các thùy lại xẻ 1-3 lần thành các thùy dạng lá chét; lá chét hình mác, hẹp đến rộng, dài 3-12 cm, rộng 2-5 cm, gốc lệch, thường men xuống sống lá ở một bên thành dạng cánh, đỉnh thường nhọn đột ngột, mũi nhọn dài 1-1,5 cm. Cụm hoa bông mo đơn độc; cuống cụm hoa hình trụ, dài 22-30 cm, đường kính 5-18 mm, cùng màu với cuống lá; mo hình trứng rộng, dài 7,5-15 cm, rộng 3,5-5,5 cm ở gốc, thẳng, có mũi nhọn ngắn ở đỉnh, bên ngoài màu lục nhạt, bên trong hơi trắng, có nhiều mụn cơm nhỏ ở gốc. Bông nạc ngắn hơn mo, dài 4-10,5 cm, đường kính 5-20 mm, có cuống dài 2-5 mm; phần cái hình trụ, kích thước 8-20×6 mm; phần đực hơi hình nón, dài 2,2 cm, đường kính 6 mm ở gốc, 3 mm ở đỉnh, đỉnh tù đến tròn, không có phần phụ. Bầu hình cầu, đường kính 2,5-3 mm, có 2 ô, mỗi ô có 1 noãn; vòi nhụy ngắn, kích thước 1×1 mm; núm nhụy hình đĩa, rộng 1,5-2 mm, hơi lõm ở giữa; noãn có cuống dài, đính ở gốc của vách bầu. Nhị rời, cắt, kích thước 1,5×1 mm; bao phấn mở bằng khe hình bầu dục ở nửa trên của bao phấn. Bông nạc quả dài 5 cm, đường kính 3 cm, quả thưa; quả mọng, gần hình cầu, đường kính khoảng 5 mm, đỏ khi chín (hình 2D-G).

Sinh thái và sinh học: Trảng cây bụi trên đảo hay rừng thứ sinh trên đảo, ở độ cao 5-10 m so với mực nước biển. Cây mọc trên cát, dưới tán các cây bụi. Ra hoa tháng 3, quả tháng 6. Cây tái sinh chủ yếu bằng hạt.

Phân bố: Tại Việt Nam ghi nhận ở Bà Rịa - Vũng Tàu (Côn Đảo). Trên thế giới ghi nhận ở Campuchia.

Mẫu nghiên cứu: Bà Rịa - Vũng Tàu (Côn Đảo), Averyanov & al. 910 (HN); GPS 8°43'52.41" N, 106°37'14.01" E, 6/2021, N.T. Hà 02 (HN).

Giá trị sử dụng: Chưa có thông tin về giá trị sử dụng. Chưa có thông tin về thành phần hóa học của củ nhưng không dùng ăn tươi vì dễ gây độc như các loài *Nura* - *Amorphophallus* nói chung. Loài là nguồn gen cần bảo tồn, đã có trong Danh lục Đỏ của IUCN.

Lưu ý: năm 2004, loài này đã được N.V. Du và cs [4] mô tả như một loài mới cho hệ thực vật Việt Nam dựa trên các mẫu vật do Averyanov thu thập được tại Côn Đảo. Điều đáng lưu ý là bản mô tả ban đầu được thực hiện dựa trên tiêu bản chỉ có cụm hoa và củ (hình 2G) mà không có thông tin về lá. Mô tả của Nguyễn Văn Dư năm 2004 một lần nữa dựa trên một tiêu bản bị lẫn lộn giữa cụm hoa của loài *Nura* - *A.*

coudercii và lá của Nưa huyền tinh - *T. leontopetaloides* có hình thái giống với lá của các loài *Amorphophallus* (hình 2A và B). Bài báo này đã bổ sung thông tin về hình thái lá của loài *A. coudercii* và chỉnh lý những thông tin về mẫu tiêu bản trước đó đã được nghiên cứu.

4. Kết luận

Việc mô tả chi tiết hình thái của 4 loài Nưa góp phần giúp người khai thác, sử dụng không bị nhầm lẫn giữa 2 loại cây Nưa và có thể bị thiệt hại về kinh tế cũng như sức khỏe. Trong đó, 2 loài thuộc chi *Tacca* thuộc họ Rêu hùm (Taccaceae) có củ ăn được hay làm thuốc và 2 loài thuộc chi *Amorphophallus* thuộc họ Ráy (Araceae) không sử dụng ăn trực tiếp được và có thể gây độc.

Bài báo cũng đã xác định được khu phân bố mới của loài *A. macrophyllus* là ở Côn Đảo, đã chỉnh lý, bổ sung vào bản mô tả và hình vẽ minh họa các đặc điểm về hình thái các bộ phận sinh dưỡng của loài *A. coudercii* mà trước đây chưa được ghi nhận hoặc đã nhầm lẫn.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo được tài trợ kinh phí từ Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 106.03-2019.322. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Nguyen, H. Nam (2020), "Contribute to enhancing the value of *Amorphophallus konjac*", *Can Tho Online Newspaper*, <https://baocantho.com.vn/gop-phan-nang-cao-gia-tri-cho-cay-nua-a127991.html>, accessed 25 August 2021 (in Vietnamese).
- [2] H. Duc (2013), "Experience in growing *Amorphophallus konjac* and producing flour", *Dong Khoi Online Newspaper*, <https://baodongkhoei.vn/kinh-nghiem-trong-nua-san-xuat-bot-12122013-a29513.html>, accessed 25 August 2021 (in Vietnamese).
- [3] N.V. Du (2017), *Araceae - Vietnamese Flora*, **16**, Publishing House for Science and Technology, Vietnam, 458pp (in Vietnamese).
- [4] N.V. Du, N.K. Khoi (2004), "Addition of three species of the genus *Amorphophallus* Blume ex Decne (Araceae family) to the Vietnamese flora", *Journal of Biology*, **26**, pp.57-60 (in Vietnamese).

- [5] J. Jukema, Y. Paisooksantivatana (2016), "*Tacca leontopetaloides* Dalam. - Plants yielding non-seed carbohydrates", *Prosea*, **9**, pp.156-159.
- [6] N.S.M. Makhtara, M.F.M. Rais, M.N.M. Rodhi, et al. (2013), "*Tacca leontopetaloides* Starch: New sources starch for biodegradable plastic", *Procedia Engineering*, **68**, pp.385-391, DOI: 10.1016/j.proeng.2013.12.196.
- [7] Plants for a Future (2021), "*Tacca leontopetaloides* - (L.) Kuntze", <https://pfaf.org/user/Plant.aspx?LatinName=Tacca+leontopetaloides>, accessed 25 August 2021.
- [8] N.T. Do (2005), "Taccaceae", *List of Vietnamese Plant Species*, **3**, Agriculture Publishing House, 1248pp (in Vietnamese).
- [9] V.V. Chi (2012), *Dictionary of Vietnamese Medicinal Plants*, **2**, Medical Publishing House (in Vietnamese).
- [10] N.V. Du, B.H. Quang, N.T.V. Anh, et al. (2015), "Useful aroids and their prospects in Vietnam", *Aroideana*, **38**, pp.130-142.
- [11] T.V. Tien, H.V. Huan, N.M. Quang, et al. (2017), "Research component and distribution of species *Amorphophallus* spp. with tubers containing Glucomannan in the northern mountain provinces in Vietnam", *Journal of Forestry Science and Technology*, **5**, pp.118-125.
- [12] W. Fang, P. Wu (2004), "Variations of Konjac glucomannan (KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China", *Food Hydrocolloids*, **18**(1), pp.167-170, DOI: 10.1016/S0268-005X(03)00044-4.
- [13] J.P. Wu, J. Zhou, Z.B. Jiao, et al. (2020), "*Amorphophallus konjac* anthracnose caused by *Colletotrichum siamense* in China", *Journal Applied Microbiology*, **128**(1), pp.225-231, DOI: 10.1111/jam.14460.
- [14] P.H. Ho (2000), "Araceae", *Vietnamese Plants*, **3**, Tre Publishing House, pp.334-367 (in Vietnamese).
- [15] M.M. Serebryanyi (1995), "A taxonomic revision of *Pseudodracontium* (Araceae - Aroideae - Thomsonieae)", *Blumea: Biodiversity, Evolution and Biogeography of Plants*, **40**(1), pp.217-235.
- [16] J. Bogner (1980), "*Plesmonium coudercii*", *Adansonia*, **20**, p.350.
- [17] Global Plants (2021), "*Tacca leontopetaloides*", <https://plants.jstor.org/compilation/tacca.leontopetaloides>, accessed 25 August 2021.
- [18] W.I.A. Hetterscheid, C. Claudel (2012), "The end of *Pseudodracontium* N.E Br.", *Aroideana*, **35**, pp.40-46.

Nghiên cứu công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh

Trần Thế Định*, Lê Quang Thái, Lê Thị Hồng Hà

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

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 16/9/2021; ngày nhận phản biện 15/10/2021; ngày chấp nhận đăng 20/10/2021

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu hoàn thiện giải pháp công nghệ cho quá trình xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh để thu hồi tối đa urani từ quặng. Các kết quả nghiên cứu thu được là cơ sở phục vụ tính toán tiền khả thi dự án nhà máy chế biến quặng urani và chuẩn bị cho bước chuyển giao công nghệ xây dựng nhà máy sản xuất urani kỹ thuật khi cần thiết.

Từ khóa: hàm lượng urani, hòa tách tĩnh, quặng urani.

Chỉ số phân loại: 2.4

Research on technology for processing uranium ore of uranium content $\geq 0.1\%$ by static leaching method

The Dinh Tran*, Quang Thai Le, Thi Hong Ha Le

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

Received 13 September 2021; revised 15 October 2021; accepted 20 October 2021

Abstract:

This paper presented the results of research on the improvement of the technology for processing uranium ore containing $U \geq 0.1\%$ by the static leaching method to enhance the recovery of uranium from the ore. The results obtained could serve as the basics for the pre-feasibility study to establish a uranium ore processing plant and to prepare for the technology transfer in building a yellowcake production plant when necessary.

Keywords: content of uranium, static leaching, uranium ore.

Classification number: 2.4

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, phương pháp hòa tách đồng đã được lựa chọn là phương án chủ yếu để xử lý các loại quặng urani có hàm lượng thấp ($[U_3O_8] < 0,1\%$). Năm 2012, Viện Công nghệ Xa hiếm đã tiến hành thử nghiệm mẫu công nghệ đối với lô chuẩn - lô A (là 1 trong 6 lô của khu Pà Lừa - Pà Rồng, tỉnh Quảng Nam) có hàm lượng urani trung bình là 0,07% và đã xử lý theo kỹ thuật hòa tách tĩnh, đánh đồng ở quy mô lên đến hơn 20 tấn/mẻ để phục vụ đánh giá tài nguyên cấp 122 giai đoạn 1 của Đề án “Điều tra, đánh giá, thăm dò tài nguyên urani” [1, 2].

Những ưu điểm chính của hòa tách đồng là không đòi hỏi đầu tư thiết bị lớn, chi phí vận hành thấp, phù hợp với các phương pháp yêu cầu về kinh tế để xử lý các quặng urani nghèo. Tuy nhiên, do kỹ thuật xử lý đơn giản cùng với quặng chỉ gia công đến cỡ hạt thô (khoảng 1 cm) nên hiệu suất thu hồi urani thường thấp hơn so với các kỹ thuật hòa tách thông thường [3-7].

Những năm gần đây, Liên đoàn Địa chất Xa hiếm (Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam) đang thực hiện Đề án trên với mục tiêu hoàn thành cơ bản việc điều tra, đánh giá, thăm dò trữ lượng nguồn tài nguyên urani. Kết quả đánh giá thăm dò ở một số điểm như: lô G (khu Pà Lừa - Pà Rồng, tỉnh Quảng Nam) cho thấy hàm lượng urani lớn hơn so với ở lô A (có những vỉa hàm lượng urani $> 0,5\%$, thậm chí có vỉa $> 1\%$).

Mặc dù, hiện chưa xác định chính xác được trữ lượng quặng có hàm lượng urani cao vì việc thăm dò còn đang tiếp diễn nhưng nếu xử lý loại quặng có hàm lượng urani tương đối cao mà áp dụng kỹ thuật hòa tách tĩnh đã thực hiện thì sẽ không đạt hiệu quả cao đối với loại quặng này, gây mất mát tài nguyên urani [8-11]. Vì vậy, việc tiến hành

*Tác giả liên hệ: Email: tranthedin0802@hotmail.com

các nghiên cứu công nghệ để xử lý đối tượng quặng có hàm lượng urani cao ($U \geq 0,1\%$) vùng Nông Sơn bằng kỹ thuật hòa tách đồng được cải tiến là rất cần thiết. Với cách tiếp cận mới, có thể đưa ra phương án công nghệ bổ sung để đánh giá đúng về tiềm năng và khả năng khai thác urani vùng Nông Sơn.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu lựa chọn các thông số thích hợp cho quá trình xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh (lựa chọn quy mô thí nghiệm, phương pháp tưới...) để cải thiện hiệu suất thu hồi urani, giảm thiểu hàm lượng urani có trong bã quặng sau hòa tách.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Quặng urani vùng Pà Lừa - Pà Ròng (Quảng Nam), có hàm lượng $U_3O_8 = 0,208\%$ ($U = 0,176\%$). Quặng trước khi được sử dụng cho thí nghiệm hòa tách tĩnh được đập xuống cỡ hạt 10 mm. Tỷ lệ các cấp hạt sau khi đập được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ các cấp hạt quặng sau khi gia công.

TT	Cấp hạt (mm)	Tỷ lệ (%)	TT	Cấp hạt (mm)	Tỷ lệ (%)
1	+1,4	53,8	3	-0,850+0,425	16,1
2	-1,4+0,850	8,1	4	-0,425	22,0
Tổng		100			

2.2. Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị agglomerat hóa, cột nhựa PVC và acrylic có đường kính 75 mm, cao 500 mm, máy khuấy. Ngoài ra còn sử dụng máy đập, nghiền, trộn, thiết bị sàng, cân, tủ sấy, máy đo thể ôxy hóa - khử và pH. Hóa chất sử dụng là axit H_2SO_4 và MnO_2 kỹ thuật.

2.3. Phương pháp thực nghiệm

Hòa tách ngâm: Các thí nghiệm hòa tách ngâm quặng với dung dịch H_2SO_4 được tiến hành theo các bước sau:

+ Cân 2,5 kg mẫu quặng (cả ẩm tự nhiên khoảng 2% và đã được đập xuống cỡ hạt 10 mm). Cân 10 g MnO_2 (kỹ thuật) và trộn đều với số quặng đã chuẩn bị ở trên. Chúng tôi phải thực hiện bước này vì sử dụng tác nhân ôxy hóa là MnO_2 - chất không tan trong dung dịch (nếu dùng tác nhân khác tan được trong nước thì pha trực tiếp vào dung dịch axit ở lần bơm thứ hai trở đi).

+ Nạp quặng vào cột nhựa acrylic (trong suốt) để có thể quan sát được một số hiện tượng bên trong cột. Cột có đường kính 75 mm, cao 500 mm và đáy cột có lớp lót bằng miếng nhựa PVC ở dưới và lớp bông thủy tinh ở trên để đỡ và giữ lớp quặng.

+ Pha dung dịch H_2SO_4 50 và 90 g/l: Dung dịch 90 g/l được sử dụng để bơm vào cột lần đầu tiên (đặc hơn, đảm bảo đủ axit để hòa tan các khoáng dễ tan trong quặng, đặc biệt khoáng cacbonat); dung dịch axit loãng hơn (50 g/l) sử dụng để bơm vào cột những lần ngâm tiếp theo.

+ Bơm dung dịch axit loại 90 g/l với lưu lượng 20 ml/phút vào cột chứa quặng qua van lắp dưới đáy cột. Với đường kính cột đã sử dụng thì lưu lượng này đảm bảo dung dịch dâng đều trong cột (do các cấp hạt thường không phân bố đều theo cùng mặt cắt của cột) cho tới khi dung dịch dâng ngang bằng bề mặt quặng thì dừng. Sau 24 giờ ngâm tách, dung dịch ngâm được tháo kiệt ra khỏi cột qua van lắp ở phía đáy. Sau đó, bơm dung dịch axit loại 50 g/l vào cột. Ghi lại thể tích dung dịch bơm vào và rút khỏi cột ở mỗi lần bơm và phân tích nồng độ urani, tạp chất của các mẫu dung dịch thu được để tính hiệu suất thu hồi urani. Tiến hành ngâm 1 lần/ngày cho đến khi nồng độ urani trong dung dịch thu sau cùng nhỏ hơn 0,1 g/l thì dừng.

+ Tiến hành hòa tách như vậy cho đến khi nồng độ urani trong dung dịch rút khỏi cột hầu như bằng không thì bắt đầu rửa bã quặng cho hết axit dư. Dung dịch thu được khi rửa bã được sử dụng cho mẻ hòa tách tiếp theo. Việc rửa bã cũng được tiến hành tương tự như khi hòa tách nhưng không cần thời gian ngâm nhiều.

Hòa tách trộn ủ: Hòa tách trộn ủ được thực hiện theo các bước sau:

+ Cân 1,8 kg mẫu quặng (cả ẩm tự nhiên khoảng 2% và đã được đập xuống cỡ hạt 10 mm).

+ Cân và trộn quặng với MnO_2 : Cân 7,2 g MnO_2 (kỹ thuật) và trộn đều với số quặng đã chuẩn bị ở trên bằng xô nhựa.

+ Pha dung dịch axit: Lấy thể tích H_2SO_4 đặc sao cho đạt được tiêu hao axit dự kiến đủ để hòa tan hết urani trong mẫu quặng (thực tế tiêu hao axit khoảng 50 kg/tấn quặng khô). Tiếp tục lấy thể tích nước sạch sao cho khi pha với axit đạt được tỷ lệ lỏng/rắn (thể tích lỏng/khối lượng quặng) mong muốn cho vào ống đong (thực tế đã thí nghiệm với các giá trị thể tích nước là 78 ml, tương ứng với độ ẩm 7%). Sau đó đổ từ từ toàn bộ axit đã lấy vào ống đong có chứa nước.

+ Cho từ từ dung dịch axit đã pha vào khối quặng trong lúc luôn đảo đều khối quặng và chất ôxy hóa; trộn đến khi quan sát bằng mắt thấy đều thì dừng lại (khoảng 5-7 phút).

+ Nạp khối quặng vào cột (đường kính 67 mm). Chiều cao lớp quặng ban đầu khoảng 390 mm.

+ Ủ khối quặng trong thời gian 1, 2 và 3 ngày đêm.

+ Việc rửa bã quặng để thu nhận dung dịch hòa tách được tiến hành một cách gián đoạn bằng dung dịch axit (1/1000 theo thể tích). Cụ thể, lần đầu tiên sử dụng thể tích dung dịch axit bằng 0,15 lần khối lượng quặng (để bù phần dung dịch bị giữ lại trong lớp quặng), các lần rửa tiếp theo sử dụng thể tích dung dịch axit bằng 0,1 lần khối lượng quặng. Tiến hành rửa đến khi nồng độ urani trong dung dịch ra khỏi cột không đáng kể.

+ Lấy mẫu dung dịch các phân đoạn rửa để phân tích thành phần. Phần dung dịch còn lại của các phân đoạn gom chung thành dung dịch hòa tách.

+ Cuối cùng bã quặng được rửa bằng nước để loại axit dư trong bã.

Hòa tách đồng quặng đã agglomerat hóa: Nạp 2 kg quặng (cỡ hạt <10 mm) đã agglomerat hóa vào cột. Dùng bơm định lượng tưới dung dịch axit sunfuric có nồng độ 50 g/l vào đỉnh cột với tốc độ 30 l/m²/giờ. Mốc tính thời gian hòa tách là thời điểm pha lỏng đi ra khỏi đầu dưới của cột. Tưới đến khi nào dung dịch lỏng ra ở đáy cột có pH<1 thì dừng, để chảy hết qua 1 ngày thì tưới tiếp. Xác định thể tích tưới và thu nồng độ urani trong mỗi lần tưới để tính hiệu suất thu hồi urani sau mỗi lần tưới (thể tích tưới là lượng dung dịch H₂SO₄ tưới từ trên đỉnh cột quặng được tính từ lúc bắt đầu tưới đến khi kết thúc tưới; thể tích thu là lượng dung dịch thu được ở dưới đáy cột sau khi để cột chảy hết của mỗi lần tưới).

Tiến hành hòa tách khi bơm toàn bộ dung dịch axit đã chuẩn bị và thu dung dịch đã chảy qua cột làm dung dịch hòa tách. Rửa bằng dung dịch H₂SO₄ loãng (0,1% theo thể tích). Xác định thể tích dung dịch hòa tách và rửa, phân tích hàm lượng urani trong dung dịch và bã quặng để tính hiệu suất thu hồi urani.

Hàm lượng urani trong quặng, dung dịch và bã quặng sau hòa tách được phân tích bằng phương pháp ICP-MS (Agilent USA 7500a và ICP-OES) tại Viện Công nghệ Xạ hiếm.

Hiệu suất thu hồi urani được xác định theo công thức:

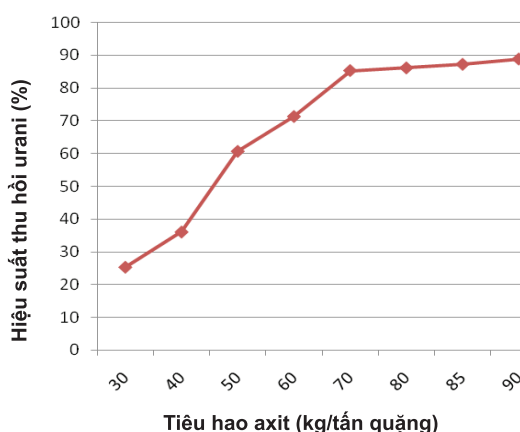
$$H = (m_1/m_0) \times 100\%.$$

trong đó: m_0 là khối lượng urani có trong quặng đem hòa tách (có độ ẩm tự nhiên); m_1 là khối lượng urani thu được trong dung dịch hòa tách.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả hòa tách ngậm

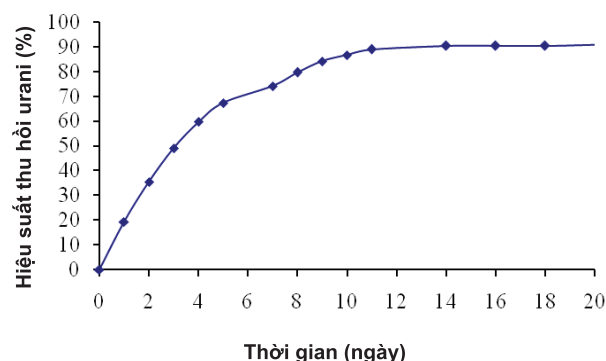
Ảnh hưởng của tiêu hao axit đến hiệu suất thu hồi urani: Thí nghiệm được tiến hành với tiêu hao axit thay đổi từ 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85 và 90 kg/tấn quặng. Dung dịch axit được



Hình 1. Ảnh hưởng của tiêu hao axit đến hiệu suất thu hồi urani.

bơm vào cột chứa quặng với tốc độ 30 l/m²/giờ thể hiện ở hình 1 cho thấy, với tiêu hao axit 70 kg/tấn quặng, hiệu suất thu hồi urani đạt 85,3%.

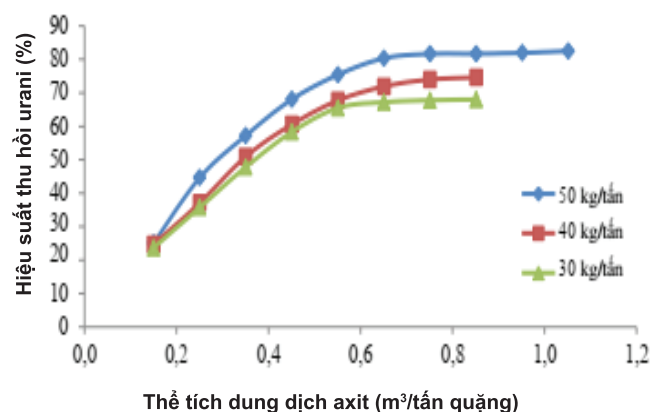
Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani: Kết quả thực nghiệm về ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani được thể hiện ở hình 2. Kết quả cho thấy, với thời gian 11-14 ngày, hiệu suất thu hồi urani đạt 85,3%.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian hòa tách đến hiệu suất thu hồi urani.

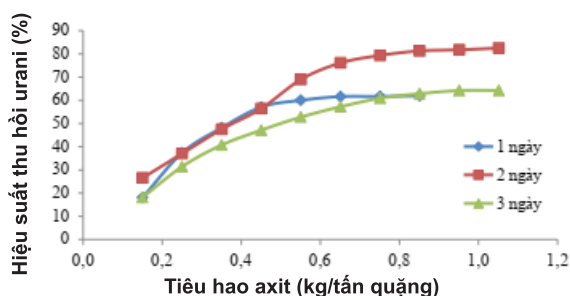
3.2. Kết quả hòa tách trộn ủ

Ảnh hưởng của tiêu hao axit khi trộn và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani: Thí nghiệm được tiến hành với tiêu hao axit thay đổi từ 30, 40 và 50 kg/tấn quặng. Kết quả hình 3 cho thấy, với tiêu hao axit 50 kg/tấn quặng, hiệu suất thu hồi urani đạt cao nhất 82,5%.



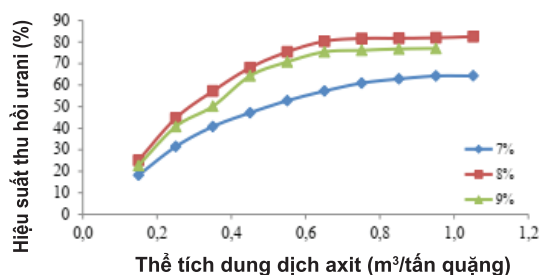
Hình 3. Ảnh hưởng của tiêu hao axit khi trộn và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani.

Ảnh hưởng của thời gian ủ và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani: Thí nghiệm được tiến hành với thời gian ủ thay đổi từ 1, 2 và 3 ngày. Kết quả ở hình 4 cho thấy, với thời gian ủ 2 ngày, hiệu suất thu hồi urani đạt cao nhất 82,5%.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian ủ và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani.

Ảnh hưởng của độ ẩm khi trộn và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani: Thí nghiệm được tiến hành với độ ẩm thay đổi từ 7, 8 và 9%. Kết quả ở hình 5 cho thấy, với độ ẩm 8%, hiệu suất thu hồi urani đạt cao nhất 82,5%.

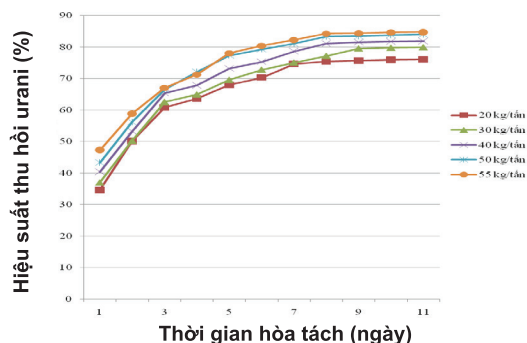


Hình 5. Ảnh hưởng của độ ẩm khi trộn và thể tích dung dịch axit khi rửa bã quặng đến hiệu suất thu hồi urani.

Như vậy, qua kết quả thí nghiệm đã lựa chọn được các thông số thích hợp, cụ thể: tiêu hao axit là 50 kg/tấn quặng, tiêu hao chất oxy hóa MnO_2 là 4 kg/tấn quặng, độ ẩm là 8%, thời gian ủ là 2 ngày, thể tích dung dịch axit khi rửa theo tỷ lệ rắn/lỏng=1,05 l, tốc độ tưới 25 l/m²/giờ cho hiệu suất thu hồi urani đạt 82,5% (hình 5).

3.3. Kết quả hòa tách đồng quặng đã agglomerat hóa

Thí nghiệm được tiến hành với tiêu hao axit thay đổi từ 20, 30, 40, 50 và 55 kg/tấn quặng, độ ẩm của quặng là 8%. Dung dịch axit được bơm với tốc độ tưới 30 l/m²/giờ. Sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi urani vào tiêu hao axit được chỉ ra ở hình 6. Kết quả cho thấy, với tiêu hao axit 50 kg/tấn quặng, hiệu suất thu hồi urani đạt ~81%.



Hình 6. Ảnh hưởng của tiêu hao axit đến hiệu suất thu hồi urani đối với quặng đã agglomerat hóa.

Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy, đối với quặng urani nghèo vùng Pà Lừa - Pà Ròng đều có thể sử dụng 4 phương pháp hoà tách: khuấy trộn, ngâm, trộn ủ và thấm có sử dụng quá trình agglomerat hóa quặng đầu vào, ứng với những điều kiện nhất định để đạt hiệu suất thu hồi urani >80% và urani còn lại trong bã rắn <0,01%. Tuy vậy, theo số liệu công bố của một số nhà máy sản xuất urani kỹ thuật trên thế giới thì phân bố chi phí vốn đầu tư và vận hành xử lý quặng urani như sau: khâu vận chuyển và gia công quặng chiếm 26-43%; hoà tách chiếm 5-15%; công đoạn phân chia rắn lỏng 24-38%; khâu làm giàu, làm sạch và kết tủa sản phẩm 17-22%; xử lý bã thải chiếm 1-2 % [1].

Do phương pháp hòa tách khuấy trộn yêu cầu kích thước hạt quặng nhỏ hơn rất nhiều, nên khi bổ sung axit, chất oxy hóa lại phải duy trì pH và thế oxy hóa khử ở mức độ nhất định. Vì vậy, phương pháp hòa tách khuấy trộn có ưu điểm là nồng độ urani trong dung dịch sau hòa tách và hiệu suất thu hồi urani cao hơn; tiêu hao axit, chất oxy hóa và nồng độ sắt thấp hơn khi so với phương pháp hòa tách tĩnh, vì trong hòa tách tĩnh sử dụng H_2SO_4 có nồng độ cao ngay từ ban đầu. Chính vì nồng độ sắt trong dung dịch hòa tách thấp, nên giai đoạn tách tạp chất tiếp theo sẽ thuận lợi hơn. Tuy nhiên, hòa tách quặng có hàm lượng urani thấp ($U_3O_8 \leq 1\%$) bằng hòa tách tĩnh sẽ có hiệu quả hơn so với hòa tách khuấy trộn. Hòa tách khuấy trộn có hiệu quả cao khi xử lý quặng urani có hàm lượng cao, nhưng phải nghiền mịn quặng, dẫn đến tăng chi phí nghiền cho khâu lọc, rửa và phát sinh bụi nhiều [1].

Trong việc sử dụng phương pháp hoà tách tĩnh, chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm hoà tách quặng urani theo 3 kỹ thuật khác nhau: ngâm, trộn ủ và thấm có sử dụng quá trình agglomerat hóa quặng đầu vào. Kết quả so sánh các thông số của quá trình được thể hiện ở bảng 2 cho thấy, hòa tách trộn ủ có ưu điểm hơn so với ngâm và hòa tách có sử dụng quá trình agglomerat hóa thể hiện rõ nét là thông số tiêu hao axit, thời gian hòa tách và nồng độ urani trong dịch sau hòa tách, trong khi đó hiệu suất thu hồi urani đạt tương đối cao (~82,5%). Như vậy, đã lựa chọn được hòa tách trộn ủ là phương pháp phù hợp để xử lý loại quặng này.

Bảng 2. So sánh các thông số của quá trình hoà tách tĩnh.

Các thông số hòa tách	Hòa tách ngâm	Hòa tách thấm có sử dụng quá trình agglomerat hóa quặng đầu vào	Hòa tách trộn ủ
Kích thước quặng (cm)	≤1 (95%)	≤1 (95%)	≤1 (95%)
Tiêu hao axit (kg/tấn)	70	50	50
Tiêu hao chất oxy hóa (kg/tấn)	4	4	4
Tốc độ tưới dung dịch (l/m²/giờ)	340	30	~25
Thời gian ủ (ngày)	0	0	2
Thời gian hòa tách (ngày)	11-14	11	4-5
Nồng độ urani trong dung dịch hòa tách (g/l)	0,6-0,9	1-1,2	~1,5-1,6
Hiệu suất thu hồi urani (%)	85,3	81,0	~82,5

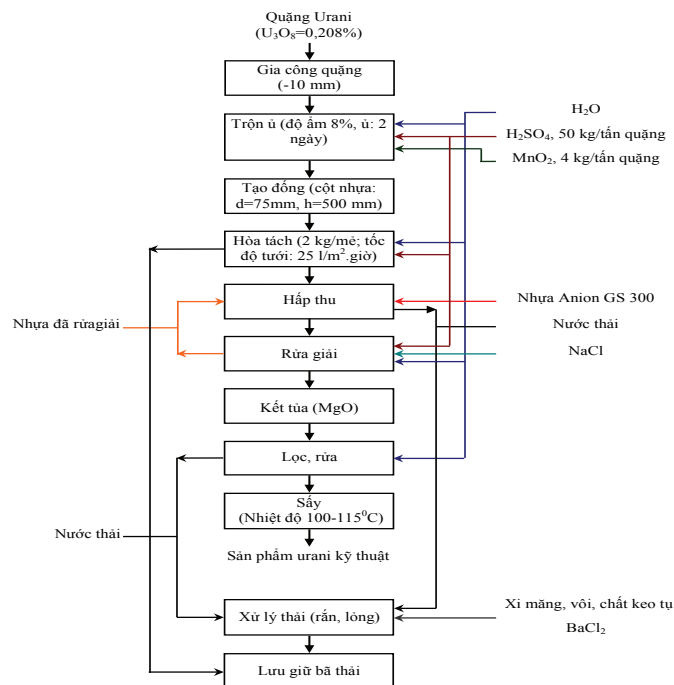
3.4. Kiểm tra quy trình công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh

Mục đích nhằm xây dựng quy trình công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh, với các thông số phù hợp để đạt hiệu suất thu hồi urani tối ưu và giảm hàm lượng urani trong bã quặng. Kết quả cụ thể được tổng hợp ở bảng 3.

Bảng 3. Thông số hòa tách quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh.

Các thông số hòa tách	Giá trị
Tiêu hao axit (kg/tấn)	50
Tiêu hao chất oxy hóa (kg/tấn)	4
Tốc độ tưới dung dịch (l/m ² /giờ)	~25
Thời gian ủ (ngày)	2
Nồng độ urani trong dung dịch hòa tách (g/l)	~1,5-1,6
Nồng độ Fe trong dung dịch hòa tách (g/l)	~6-7
Hiệu suất thu hồi urani (%)	~82,5

Các thông số công nghệ và bước tiến hành cụ thể được minh họa ở hình 7.



Hình 7. Quy trình công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã lựa chọn được các điều kiện hòa tách thích hợp trong công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh để đạt hiệu suất thu hồi urani tối ưu, cụ thể:

- Với thí nghiệm hòa tách ngâm, tiêu hao axit 70 kg/tấn quặng, cho hiệu suất thu hồi urani đạt 85,3% trong thời gian 11-14 ngày.

- Với thí nghiệm hòa tách thấm đối với quặng đã agglomerat hóa trên quy trình sẵn có cho thấy, tiêu hao axit 50 kg/tấn quặng, hiệu suất thu hồi urani đạt ~81,0% trong thời gian 11 ngày.

- Với thí nghiệm hòa tách trộn ủ, các thông số thích hợp là tiêu hao axit 50 kg/tấn quặng, chất oxy hóa MnO_2 4 kg/tấn quặng, độ ẩm 8%, thời gian ủ là 2 ngày, thể tích dung dịch axit khi rửa theo tỷ lệ rắn/lỏng=1,05, tốc độ tưới 25 l/m²/giờ cho hiệu suất thu hồi urani đạt 82,5%. Qua đó cho thấy, hòa tách trộn ủ là phương pháp phù hợp để xử lý loại quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$.

Trên cơ sở đó đã xây dựng được quy trình công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $U \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh với các thông số cụ thể.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T.V. Lien (2013), *Sample Processing of Uranium Acquisition Technology*, Report on state-level science and technology tasks, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [2] T.V. Lien (2016), *Research on Improving Poor Uranium Ore Processing Technology by Percolation Separation Method Using Input Ore Agglomeration Process*, Summary report on ministerial-level science and technology project, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [3] T.V. Lien (2019), *Evaluate the Results and Research Additional Uranium Sandstone Ore Processing Technology to Build a Set of Economic and Technical Data*, Summary report on ministerial-level science and technology topics, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [4] C.H. Thai (2003), *Research on Sandstone Ore Processing in Pa Lua Area with a Scale of 2 Tons of Ore/Batch to Obtain Technical Uranium Products*, Report on ministerial-level science and technology project, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [5] C.D. Thanh (1989), *Research on Technology and Trial Production of Uranium from Nong Son Sandstone Mine*, Report on science and technology topic 50B-02-02, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [6] C.D. Thanh (1997), *Research on the Technological Process of Uranium Ore Processing in Tabhing Area*, Report on ministerial-level science and technology project, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [7] Le Quang Thai (2008), *Processing Uranium Ore in Pa Lua Area Using Composting Technique at a Scale of 500 Kg/Batch to Collect Technical Uranium*, Report on ministerial-level science and technology project, Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, Vietnam Atomic Energy Institute (in Vietnamese).
- [8] G.F. Pace, E.W. Shortridge (1975), *Static Leaching Process*, Patent 3863002.
- [9] IAEA (1990), *Manual on Laboratory Testing for Uranium Ore Processing*, International Atomic Energy Agency, 149pp.
- [10] Luiz Alberto Gomiero (2009), *Uranium Production in Caetité*, Indústrias Nucleares do Brasil S/A - INB (www.inb.gov.br), Caetité, Bahia State, Brazil.
- [11] Henry Schnell (2013), *Designing and Building Heap Leach Projects*, Inc. hatschnell@explornet.com, Vancouver, Canada.

Tổng hợp khoáng Wollastonite bằng phản ứng 2 giai đoạn thủy nhiệt và nung dùng nguyên liệu trấu và portlandite

Phạm Trung Kiên^{1,2*}, Nguyễn Huỳnh Minh Ngọc¹

¹Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polymer, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 9/8/2021; ngày chuyển phản biện 13/8/2021; ngày nhận phản biện 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 1/9/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày quy trình tổng hợp khoáng Wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) bằng phản ứng 2 giai đoạn thủy nhiệt và nung dùng nguyên liệu trấu và portlandite. Mẫu tro trấu sau khi nung được trộn với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ theo tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0, được hấp thủy nhiệt ở 180°C nhằm thu khoáng Xonotlite. Khoáng Xonotlite được xử lý nhiệt ở 900°C trong 5 giờ thu khoáng Wollastonite có hình sợi đan xen tạo lỗ xốp liên thông với kích thước $1\sim 2\ \mu\text{m}$, phù hợp cho các ứng dụng trong công nghiệp.

Từ khóa: phản ứng thủy nhiệt, trấu, Wollastonite.

Chỉ số phân loại: 2.5

Synthesis of Wollastonite mineral by two stage reaction: hydrothermal and calcination reaction from rice hush and portlandite

Trung Kien Pham^{1,2*}, Huynh Minh Ngoc Nguyen¹

¹Faculty of Materials Technology, Ho Chi Minh City University of Technology, VNU HCM, 268 Ly Thuong Kiet Street, Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Polymer Research Center, Ho Chi Minh City University of Technology, VNU HCM, 268 Ly Thuong Kiet Street, Ward 14, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 9 August 2021; revised 27 August 2021; accepted 1 September 2021

Abstract:

This research presents the synthesis process of Wollastonite mineral by two stage reaction, hydrothermal and calcination, using Vietnam rice hush and portlandite. The rice hush ash after burning was batch mixed with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the Ca/Si molar ratio of 1.0, followed by hydrothermal treatment at 180°C to obtain Xonotlite mineral. The obtained Xonotlite mineral was calcined at 900°C for 5 hours to form a Wollastonite owning fibre shape interlocked together to form an interconnected porous structure with a pore size of $1\sim 2\ \mu\text{m}$, which could be suitable for industrial application.

Keywords: hydrothermal reaction, rice hush, Wollastonite.

Classification number: 2.5

1. Mở đầu

Khoáng Wollastonite có nhiều ứng dụng trong công nghiệp sản xuất nhựa, cao su, gốm, luyện kim, vật liệu xây dựng và các sản phẩm làm vật liệu ma sát, mài mòn... Đặc biệt trong lĩnh vực gốm sứ, Wollastonite là nguồn cung cấp CaO và SiO cho men, frit hay engobe giữa men và xương. Wollastonite là chất giúp ổn định men, tăng bề dày engobe, chống nứt hay bong men. Wollastonite còn được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xây dựng như là chất trợ dung cho xi măng đóng rắn nhanh, cốt liệu cho vữa cường độ cao, chất độn cho các thành phần chống cháy, chất cách nhiệt, vật liệu chịu lửa, sơn silicate... [1-4]. Tuy nhiên, Việt Nam hiện bất lợi vì không có mỏ Wollastonite, việc nhập Wollastonite từ nước ngoài làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Trong các nghiên cứu trước, chúng tôi đã báo cáo việc tận dụng trấu, tro trấu cho các ứng dụng công nghiệp, nhưng vẫn chưa có việc tổng hợp khoáng Wollastonite [5-7] từ trấu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi báo cáo việc tổng hợp Wollastonite từ trấu và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ thông qua phản ứng thủy nhiệt tạo khoáng Xonotlite và xử lý nhiệt tạo khoáng Wollastonite, với nhiều ứng dụng trong công nghiệp.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Trấu tươi được cung cấp bởi Tập đoàn Lộc Trời (An Giang). Trấu tươi được nghiền mịn bằng máy nghiền siêu tốc (mã máy 3A, công suất 3 kW, Công ty Thiết bị nông nghiệp Tuấn Tú, Việt Nam), qua sàng 0,45 mm thu trấu mịn. Trấu mịn được phân tích nhiệt vi sai nhằm tìm nhiệt độ nung

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

phù hợp. Trấu mịn được đốt ở 500°C, lưu trong 4 giờ (lò Nabertherm 1400, Đức) với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, thu tro trấu cung cấp SiO_2 . Ca(OH)_2 thương mại được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Xilong (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp khoáng Xonotlite bằng phản ứng thủy nhiệt: Tro trấu và Ca(OH)_2 được phối trộn theo tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ nhằm thu khoáng Xonotlite [7]. Hệ thống thủy nhiệt được đặt trong lò sấy ở 180°C (lò sấy GE300, dung tích 40 l).

Tổng hợp khoáng Wollastonite từ Xonotlite: Các mẫu không thủy nhiệt, thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ được xử lý nhiệt lần lượt ở 700 và 900°C trong 5 giờ bằng lò nung Nabertherm 1400 nhằm khảo sát khả năng chuyển hóa của Xonotlite sang Wollastonite.

Các phương pháp phân tích vi cấu trúc:

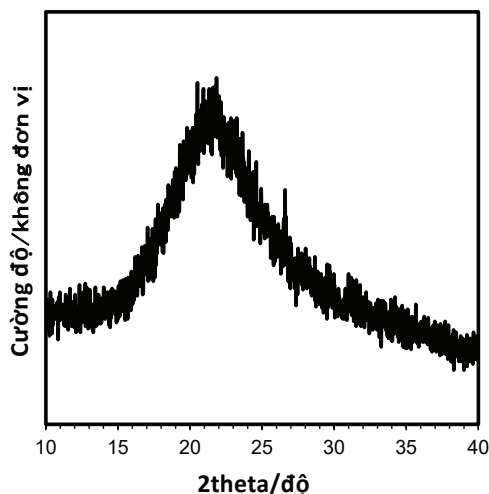
Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD): Mẫu được phân tích XRD theo phương pháp bột (Bruker, D8 Advance, Đức), góc quét 2 theta từ 5 đến 60°, vận hành ở 40 kV và 40 mA.

Quan sát hình thái mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM): Mẫu bột được phủ trên đế kim loại đồng, phân tích SEM bằng máy Hitachi S-4800 (FE-SEM) ở 10 kV.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích mẫu tro trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ

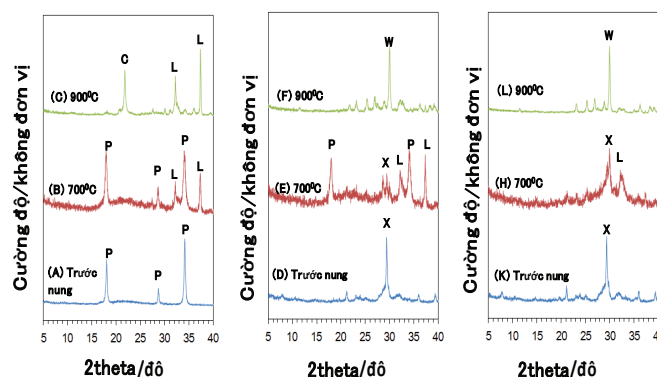
Hình 1 là giản đồ XRD mẫu trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ. Kết quả XRD cho thấy mẫu tồn tại pha tinh thể của cristobalite (PDF#39-1425), với đỉnh nhiễu xạ ở 22° có bề rộng mẫu lớn, giúp mẫu tro có khả năng hoạt hóa cao khi trộn với Ca(OH)_2 cho phản ứng thủy nhiệt.



Hình 1. XRD mẫu trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ.

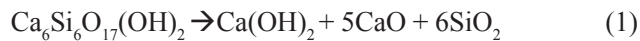
3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên thành phần pha khoáng Wollastonite tạo thành

Hình 2 thể hiện kết quả phân tích XRD các mẫu không thủy nhiệt, thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ lần lượt được xử lý nhiệt ở 700 và 900°C trong 5 giờ. Mẫu không hấp thủy nhiệt chỉ thể hiện đỉnh nhiễu xạ của portlandite Ca(OH)_2 PDF#04-0733 với đỉnh nhiễu xạ 2 theta ở 18, 29 và 34° (hình 2A). Điều này do trấu khi đốt ở 500°C trong 4 giờ là cristobalite độ tinh thể thấp, nên phổ tổng hợp của mẫu không hấp chỉ thể hiện đỉnh nhiễu xạ của portlandite. Khi xử lý nhiệt mẫu ở 700°C sẽ thu được đá vôi (PDF#37-1497) do hiện tượng nhiệt phân của Ca(OH)_2 thành CaO và portlandite còn dư (hình 2B). Khi nâng nhiệt độ nhiệt phân lên 900°C sẽ xuất hiện tinh thể cristobalite PDF#39-1425 ở 2 theta 22° (hình 2C). Trái ngược với hiện tượng trên, ta thấy mẫu sau khi thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ là khoáng Xonotlite PDF#23-0125 (hình 2D và 2K). Khi nâng nhiệt độ lên 700°C đều thu được khoáng Xonotlite và CaO được phân hủy từ portlandite (hình 2E và 2H). Khi nâng nhiệt độ lên 900°C sẽ thu được Wollastonite PDF#27-0088 với góc nhiễu xạ 2 theta ở 30° (hình 2F và 2L). Điều này có thể giải thích là do tỷ lệ mol ban đầu của Ca/Si là 1,0, sau khi hấp thủy nhiệt sẽ tạo khoáng Xonotlite cũng có tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0. Khi xử lý nhiệt khoáng này ở 900°C sẽ thu được khoáng Wollastonite có tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0.



Hình 2. XRD không thủy nhiệt (A); thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ (D) và 24 giờ (K). Các mẫu được nung ở 700 và 900°C trong 5 giờ, cụ thể: (B và C) Mẫu không thủy nhiệt nung 700 và 900°C; (E và F) Mẫu thủy nhiệt ở 180°C/12 giờ nung 700 và 900°C; (H và L) Mẫu thủy nhiệt ở 180°C/24 giờ nung 700 và 900°C. P: portlandite Ca(OH)_2 PDF#04-0733; X: Xonotlite PDF #23-0125; C: cristobalite SiO_2 PDF#39-1425; L: lime CaO PDF#37-1497; W: Wollastonite PDF#27-0088.

Đối với mẫu thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ (hình 2D), gồm có thành phần pha là Xonotlite có công thức hóa học $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ khi nâng nhiệt ở 700°C sẽ bị phân hủy thành Ca(OH)_2 (PDF#04-0733), CaO (PDF#37-1497) và SiO_2 vô định hình (không hiển thị trên XRD) theo phương trình phản ứng (1).



Khi nâng nhiệt lên 900°C, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phân hủy thành CaO và hơi nước, sau đó CaO tiếp tục phản ứng với SiO_2 vô định hình để thu khoáng Wollastonite theo phương trình phản ứng (2) và (3):

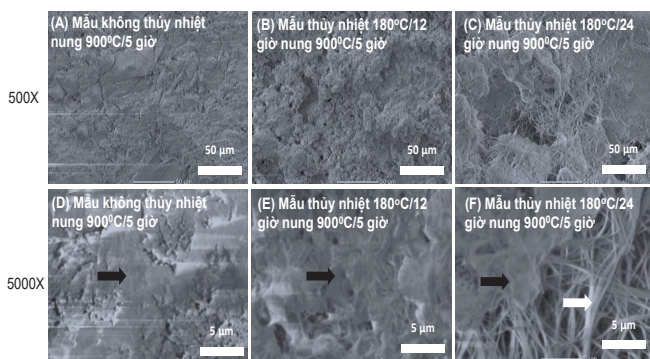


Trong trường hợp mẫu thủy nhiệt ở 180°C trong 24 giờ (hình 2K), do nhiệt độ thủy nhiệt cao hơn nên khoáng Xonotlite thu được có hoạt tính cao hơn, khi nung ở 700°C sẽ thu được sản phẩm là CaO thay vì $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hình 2H) theo phản ứng (4). Tiếp theo, CaO tự do sẽ phản ứng với SiO_2 vô định hình để tạo khoáng Wollastonite như phản ứng (3).



3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ hấp thủy nhiệt lên hình thái khoáng Wollastonite tạo thành

Hình 3D cho thấy, mẫu không hấp khi nung ở 900°C có dạng tấm của tinh thể portlandite (mũi tên đen), trong khi hình 3E và 3F cho thấy tinh thể Wollastonite tạo thành có dạng tấm (mũi tên đen) và sợi (mũi tên trắng). Dạng sợi của Wollastonite (mũi tên trắng) do trong quá trình hấp các tinh thể $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bị hòa tan và phản ứng với pha vô định hình cristobalite SiO_2 , sau đó tái kết tinh thu khoáng Xonotlite hình sợi. Khoáng Xonotlite này khi được xử lý nhiệt ở 900°C trong 5 giờ sẽ chuyển hóa thành khoáng Wollastonite dạng sợi. Do cấu trúc dạng sợi, tạo các lỗ xốp liên thông có kích thước 1~2 μm , khoáng Wollastonite này có khả năng ứng dụng trong công nghiệp sơn mang các chất tạo màu, công nghiệp cách nhiệt cách âm hoặc vật liệu chịu lửa trong ceramic.



Hình 3. SEM mẫu khoáng Wollastonite tạo thành ở độ phóng đại 500X và 5000X. (A và D) Mẫu không hấp nung ở 900°C; (B và E) Mẫu hấp ở 180°C trong 12 giờ và nung ở 900°C; (C và F) Mẫu hấp ở 180°C trong 24 giờ và nung ở 900°C.

Ý nghĩa của nghiên cứu cần được đặt trong bối cảnh điều kiện thí nghiệm. Với lượng trấu phế thải ngày càng tăng, cần nhiều nghiên cứu tận dụng silica từ tro trấu cho các ứng dụng kỹ thuật. Nghiên cứu này đã cho thấy, bằng phản ứng thủy nhiệt có thể tổng hợp khoáng Xonotlite từ nguyên liệu tro trấu và $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bằng cách nhiệt phân khoáng Xonotlite thu được ở 900°C trong 5 giờ, có thể thu khoáng Wollastonite có nhiều ứng dụng trong công nghiệp.

4. Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công khoáng Wollastonite từ nguyên liệu tro trấu và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bằng phản ứng thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ. Khoáng Xonotlite thu được khi nhiệt phân ở 900°C trong 5 giờ sẽ chuyển hóa thành khoáng Wollastonite dưới dạng sợi với cấu trúc lỗ xốp liên thông, có nhiều ứng dụng trong công nghiệp. Các nghiên cứu khác về ứng dụng khoáng Wollastonite này đang được triển khai tiếp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2019-20-29 và sự hỗ trợ của Trường Đại học Bách khoa (Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Soliman, N. Nehdi (2014), "Effects of shrinkage reducing admixture and wollastonite microfiber on early-age behavior of ultra-high performance concrete", *Cement & Concrete Composites*, **46**, pp.81-89, DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.008.
- [2] M. Tiggemann, D. Tomacheski, F. Celso, et al. (2013), "Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition", *Polymer Testing*, **32(8)**, pp.1373-137, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.08.017
- [3] S.A. Saadaldin, A.S. Rizkalla (2014), "Synthesis and characterization of wollastonite glass-ceramics for dental implant applications", *Dental Materials*, **30(3)**, pp.364-371, DOI: 10.1016/j.dental.2013.12.007.
- [4] P.T. Kien, H.T. Nguyen, N.H. Thang, et al. (2015), "Properties and microstructure of geopolymer from red mud, rice husk ash and diatomite", *Journal of Science and Technology*, **53(2B)**, pp.215-221.
- [5] P.T. Kien, H.T. Nguyen, D.Q. Minh, et al. (2014), "Research on wasted glass as non-firing brick using hydrothermal method", *Journal of Science and Technology*, **52(4A)**, pp.198-204.
- [6] M.A.B. Promentilla, N.H. Thang, P.T. Kien, et al. (2016), "Optimizing ternary-blended geopolymers with multi-response surface analysis", *Waste and Biomass Valorization*, **7**, pp.929-939, DOI: 10.1007/s12649-016-9490-8.
- [7] P.T. Kien, T.T.T. Ly, P.T.L. Thanh, et al. (2017), "A novel study on using Vietnam rice husk ash and cullet as environmental materials", *MATEC Web of Conferences*, **97**, DOI: 10.1051/mateconf/20179701118.

Điều chế và khan hóa muối hydrat tecbi florua theo phương pháp ướt làm nguyên liệu tinh luyện tecbi kim loại

Nguyễn Trọng Hùng*, Nguyễn Thanh Thủy, Lê Bá Thuận, Nguyễn Thị Liên

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

Ngày nhận bài 16/8/2021; ngày chuyển phản biện 19/8/2021; ngày nhận phản biện 20/9/2021; ngày chấp nhận đăng 24/9/2021

Tóm tắt:

Muối hydrat tecbi florua ($TbF_3 \cdot nH_2O$) được điều chế từ dung dịch tecbi clorua ($TbCl_3$) với các tác nhân kết tủa amoni bicacbonat (NH_4HCO_3) và axit hydro florua (HF). Quá trình khan hóa $TbF_3 \cdot nH_2O$ được thực hiện trong lò nung ống với sự có mặt của khí argon trong quá trình nung. Ảnh hưởng của các tác nhân đến quá trình kết tủa và điều kiện khan hóa đã được nghiên cứu. Phương pháp phân tích nhiệt được áp dụng để lựa chọn khoảng nhiệt độ khan hóa. Sản phẩm thu được từ quá trình điều chế được đánh giá bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ nhiễu xạ năng lượng (EDS). Kết quả cho thấy, sản phẩm TbF_3 khan có độ tinh khiết cao, kích thước hạt dao động trong khoảng 200 đến 700 nm, phù hợp làm nguyên liệu để điều chế tecbi (Tb) kim loại.

Từ khóa: khan hóa, khử nhiệt kim, tecbi florua, tecbi kim loại.

Chỉ số phân loại: 2.5

The wet preparation and dehydration of terbium fluoride salt for terbium metal processing

Trong Hung Nguyen*, Thanh Thuy Nguyen,
Ba Thuan Le, Thi Lien Nguyen

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

Received 16 August 2021; revised 20 September 2021; accepted 24 September 2021

Abstract:

Terbium fluoride hydrate ($TbF_3 \cdot nH_2O$) was prepared from the terbium chloride ($TbCl_3$) solution using ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3) and hydrofluoric acid (HF) as precipitate reagents. The dehydration of $TbF_3 \cdot nH_2O$ was carried out in a tube furnace in the presence of argon. The influential factors on the production process have been studied. Thermal analysis techniques were applied to determine the temperature range for dehydration. The obtained TbF_3 products were assessed by X-ray diffraction, Scanning electron microscopy, and Energy dispersive X-ray spectroscopy methods. The results showed that anhydrous TbF_3 with a particle size of 200-700 nm can be used as a material to prepare terbium metal.

Keywords: dehydration, metallothermic reduction, terbium fluoride, terbium metal.

Classification number: 2.5

1. Đặt vấn đề

Nguyên tố đất hiếm Tb được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ cao, đặc biệt Tb là thành phần không thể thiếu trong các thiết bị chuyển đổi điện - từ - cơ, cảm biến gia tốc, cảm biến cơ học, máy phát siêu âm, vật liệu từ giảo (terfnol-D), linh kiện điện tử [1-8].

Có 2 phương pháp chính để điều chế kim loại đất hiếm nói chung là điện phân nóng chảy và nhiệt kim. Tùy thuộc vào tính chất hóa lý của chúng mà các phương pháp được áp dụng một cách phù hợp. Do có nhiệt độ nóng chảy cao nên Tb thường được điều chế bằng phương pháp nhiệt kim với tác nhân khử là canxi kim loại. Quá trình điều chế Tb kim loại bằng phương pháp nhiệt kim được thực hiện qua các bước sau: điều chế TbF_3 khan, nhiệt kim thu nhận Tb kim loại thô, tinh chế thu nhận Tb kim loại có độ tinh khiết cao [8-11]. Như vậy, việc điều chế TbF_3 khan là một trong những công đoạn của quá trình điều chế Tb kim loại. Muối TbF_3 khan cần phải có độ tinh khiết cao để hạn chế các tạp chất như O, Cl, F, Fe... đi vào trong sản phẩm. TbF_3 sạch cũng giúp cho quá trình tinh luyện kim loại Tb trở nên dễ dàng hơn do hàm lượng tạp chất ít hơn [12].

Quá trình điều chế TbF_3 khan được thực hiện qua 2 phương pháp (ướt và khô). Với phương pháp ướt, dung dịch clorua đất hiếm ($RECl_3$) là sản phẩm của quá trình chiết phân chia - tinh chế đất hiếm, phản ứng với HF để tạo thành florua đất hiếm (REF_3) ngậm nước, sau đó muối ngậm nước được khan hóa ở nhiệt độ cao. Với phương pháp khô, nguyên liệu ban đầu là oxit đất hiếm, tác nhân florua hóa thường là muối NH_4HF_2 , khí HF khan [13-16]. Ngoài 2 phương pháp

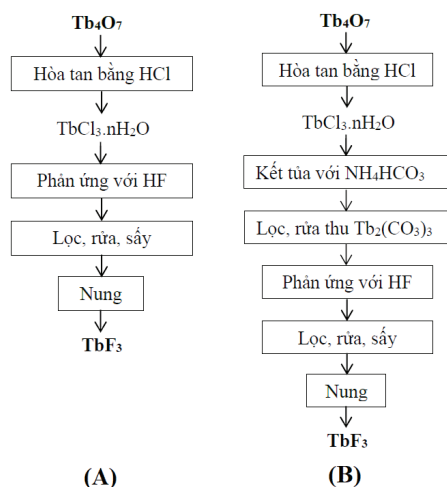
*Tác giả liên hệ: Email: nhungvaec@gmail.com

trên, một lượng nhỏ TbF_3 khan với kích thước nano hoặc micro có thể được điều chế theo các phương pháp khác nhau như: thủy nhiệt, hóa học, siêu âm - vi sóng... [17-19].

Viện Công nghệ Xạ hiếm đã có nhiều nghiên cứu về đất hiếm, từ thủy luyện tinh quặng đến phân chia - tinh chế thu nhận các đất hiếm riêng rẽ độ sạch cao và điều chế kim loại đất hiếm [20-24]. Trong công trình này, chúng tôi nghiên cứu điều chế TbF_3 khan nhằm mục đích làm nguyên liệu cho quá trình tinh luyện Tb kim loại. Nghiên cứu sử dụng phương pháp ướt với hai con đường là kết tủa trực tiếp và gián tiếp. Hình thái của quá trình kết tủa, hiệu suất kết tủa, độ tinh khiết của sản phẩm được đánh giá nhằm lựa chọn cách thức điều chế phù hợp.

2. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm tecbi oxit (Tb_4O_7) có độ tinh khiết 99,5% theo khối lượng, xuất xứ từ Nga. Các hóa chất khác như: H_2O_2 , HCl đặc, muối NH_4HCO_3 , HF (đặc) có độ tinh khiết phân tích (PA), xuất xứ từ Trung Quốc. Quá trình điều chế TbF_3 được thực hiện theo 2 cách: trực tiếp (hình 1A) và gián tiếp (hình 1B). Nguyên liệu ban đầu là Tb_4O_7 được hòa tan bằng axit HCl đặc với sự có mặt của H_2O_2 . Sau khi hòa tan hoàn toàn, dung dịch được cô đến khi sền sệt (nhằm loại bớt ion Cl^-) rồi định mức thành dung dịch có nồng độ 100 g/l (tính theo Tb_4O_7).



Hình 1. Sơ đồ điều chế TbF_3 theo phương pháp trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

Đối với quá trình kết tủa trực tiếp, dung dịch HF đặc (với thể tích đã tính toán) được nhỏ từ từ vào $TbCl_3$. Quá trình phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trên máy khuấy từ. Kết thúc phản ứng, kết tủa được rửa gạn hoặc ly tâm, sau đó sấy ở $105^\circ C/10$ giờ và nung khan hóa ở $600^\circ C/2$ giờ trong môi trường khí argon. Với quá trình kết tủa gián tiếp, dung dịch $TbCl_3$ được kết tủa với NH_4HCO_3 2 M đến pH xác định. $Tb_2(CO_3)_3$ sau đó được lọc, rửa, phân tán lại vào trong nước rồi cho phản ứng với HF đặc (theo thể tích

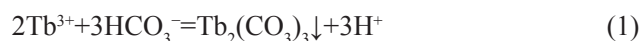
đã tính toán). Kết tủa TbF_3 được lọc, rửa, sấy và nung khan hóa tương tự như phần kết tủa trực tiếp. Dung dịch lọc, rửa từ quá trình kết tủa $Tb_2(CO_3)_3$ được phân tích thành phần để đánh giá hiệu suất kết tủa. Các quá trình kết tủa, lọc rửa có mặt của HF được thực hiện trong dụng cụ làm bằng nhựa để tránh quá trình ăn mòn của HF.

Sản phẩm của quá trình kết tủa được phân tích một số tính chất bằng các phương pháp: XRD trên thiết bị D8-Advanced Bruker tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội); phân tích nhiệt trên thiết bị Setaram Labsys TG tại Trường Đại học Sư phạm Hà Nội; hình thái học và thành phần nguyên tố hóa học - SEM/EDS trên thiết bị JEOL JSM-IT100 tại Viện Công nghệ Xạ hiếm. Kích thước hạt được xác định thông qua ảnh SEM nhờ phần mềm ImageJ. Hiệu suất của quá trình kết tủa được xác định qua khối lượng TbF_3 khan. Thiết bị phân tích phổ phát quang plasma cảm ứng (ICP-OES) tại Viện Công nghệ Xạ hiếm được dùng để phân tích các mẫu dung dịch không chứa flo.

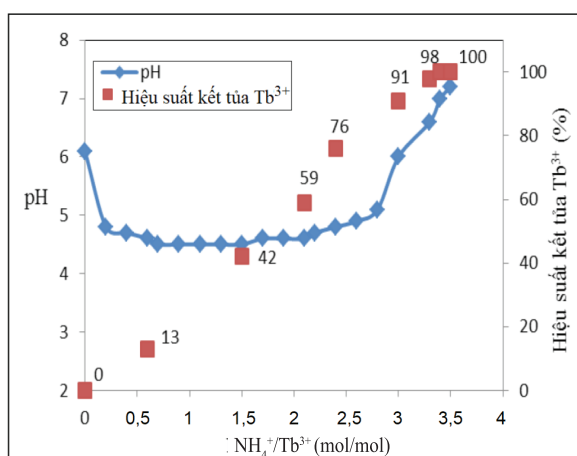
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu kết tủa muối $Tb_2(CO_3)_3$

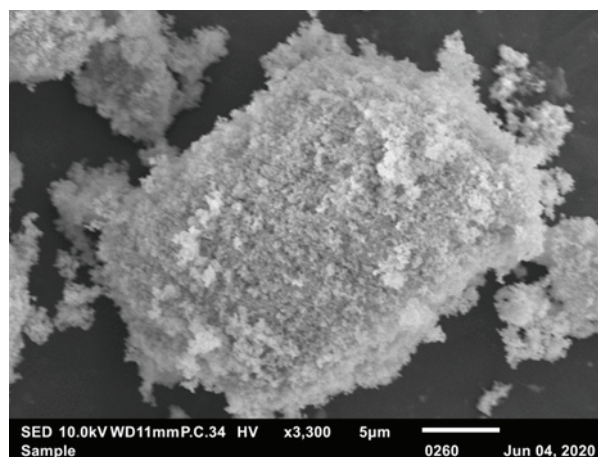
Quá trình kết tủa muối $Tb_2(CO_3)_3$ được thực hiện từ dung dịch $TbCl_3$ 100 g/l và NH_4HCO_3 2 M. Kết quả nghiên cứu sự phụ thuộc của pH vào tỷ lệ mol NH_4^+/Tb^{3+} được trình bày ở hình 2 cho thấy, khi cho dung dịch muối NH_4HCO_3 vào $TbCl_3$ thì pH của dung dịch từ 6 giảm xuống <5. Khi cho tiếp muối cacbonat vào thì pH của dung dịch không thay đổi nhiều trong khoảng tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} từ 0,1 đến 3 (hình 2A). Đây là giai đoạn phản ứng kết tủa diễn ra mạnh mẽ. Hiện tượng này có thể được lý giải như sau: quá trình kết tủa của nguyên tố đất hiếm Tb bằng tác nhân bicacbonat xảy ra theo phản ứng sau:



Ngoài quá trình kết tủa Tb (1) còn xảy ra quá trình trung hòa ion HCO_3^- theo phản ứng (2). Điều này làm cho pH của dung dịch trong suốt quá trình xảy ra phản ứng được duy trì trong một khoảng nhất định. Sau giai đoạn này, pH của dung dịch tăng nhanh khi tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+}=3$. Điều này chứng tỏ phản ứng đã gần kết thúc. Kết quả phân tích ICP-OES cho thấy, hiệu suất của quá trình kết tủa tăng dần khi tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} tăng trong giai đoạn từ 0,1 đến 3,4. Tại tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+}=3,4$ và 3,5, hiệu suất kết tủa Tb là 100%. Tỷ lệ này cao hơn tỷ lệ NH_4^+/Tb^{3+} cần thiết theo lý thuyết là 3,0 do muối bicacbonat bị tiêu tốn một phần cho việc trung hòa axit còn lại trong dung dịch và do sự phân hủy trong quá trình diễn ra kết tủa. Như vậy, để kết tủa hoàn toàn ion Tb^{3+} bằng NH_4HCO_3 thì pH của dung dịch sau kết tủa cần ≥ 7 hay tỷ lệ $NH_4^+/Tb^{3+} \geq 3,4$.



(A)



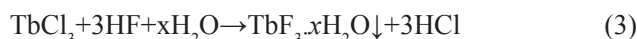
(B)

Hình 2. Sự phụ thuộc của pH và hiệu suất kết tủa Tb³⁺ vào tỷ lệ mol NH₄⁺/Tb³⁺ (A), ảnh SEM của Tb₂(CO₃)₃ (B).

Ảnh SEM của muối Tb₂(CO₃)₃ (hình 2B) cho thấy, các hạt hình thành không có hình dạng nhất định. Các hạt bị co cụm với nhau thành các hạt lớn, có thể lên đến vài chục µm. Quá trình lắng và lọc rửa muối Tb₂(CO₃)₃ diễn ra tương đối nhanh do kích thước hạt lớn.

3.2. Nghiên cứu kết tủa muối TbF₃

Quá trình kết tủa TbF₃ trực tiếp từ dung dịch TbCl₃ diễn ra theo phản ứng sau:



Mô tả quá trình hình thành muối TbF₃ theo con đường gián tiếp như sau:



Hiệu suất kết tủa TbF₃ theo phương pháp gián tiếp và trực tiếp được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Hiệu suất kết tủa TbF₃(*).

Cách kết tủa	Lượng HF cho vào		
	Đủ	Dư 10%	Dư 20%
Trực tiếp	99	97	96
Gián tiếp	100	99	98

(*): phân tích bằng ICP-OES.

Trong quá trình kết tủa trực tiếp, kết tủa trắng được hình thành ngay sau khi cho HF vào, khi cho đủ 100% lượng HF vào thì pH của dung dịch nhỏ hơn 1. Đối với con đường gián tiếp, khi cho hết 100% lượng HF theo lý thuyết vào thì pH của dung dịch xấp xỉ 2.

Kết quả ở bảng 1 cho thấy, hiệu suất kết tủa Tb của cả 2 phương pháp đạt 99 và 100% khi lượng HF cho vào vừa đủ theo phản ứng (3) và (4). Khi tiếp tục cho HF vào thì hiệu suất thu nhận Tb giảm xuống. Điều này là do một phần TbF₃ đã tan trở lại dung dịch. Hiệu suất theo con đường kết tủa trực tiếp giảm nhanh hơn so với gián tiếp do pH của dung

dịch kết tủa trực tiếp luôn thấp hơn, dẫn đến muối TbF₃ tan ra nhiều hơn.

Thời gian lắng của kết tủa ảnh hưởng đến việc lựa chọn phương pháp lọc phù hợp. Sự phụ thuộc của thời gian lắng vào số lần rửa gạn được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Thời gian lắng của kết tủa trong quá trình rửa gạn.

Con đường kết tủa	Thời gian lắng của kết tủa		
	Sau khi kết tủa (phút)	Rửa gạn lần thứ nhất (phút)	Rửa gạn lần thứ hai (giờ)
Trực tiếp	5	60	22
Gián tiếp	5	30	6

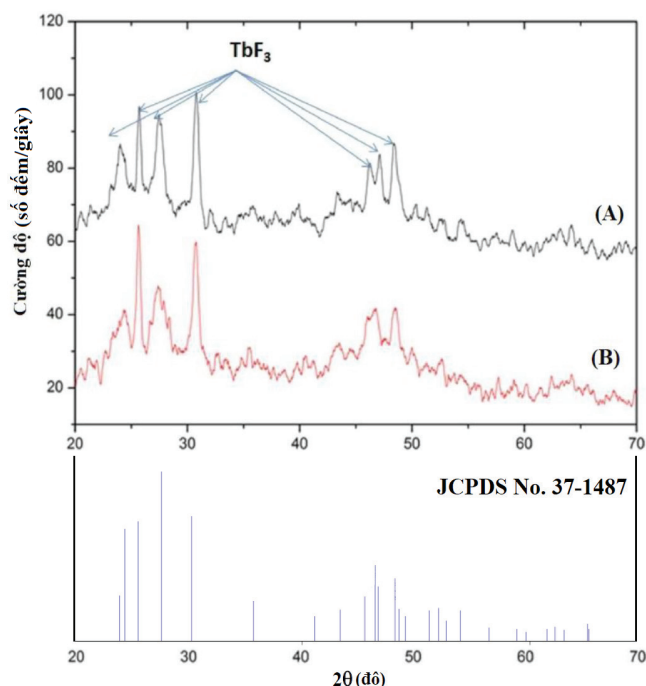
Kết quả bảng 2 cho thấy, Tb₂(CO₃)₃ hình thành sau khi kết thúc phản ứng mất 5 phút để lắng hoàn toàn. Quá trình lọc cho thấy, lọc hút chân không mất nhiều thời gian (cả ngày) do kích thước hạt kết tủa rất nhỏ. Tiến hành rửa gạn kết tủa cho thấy, thời gian lắng của kết tủa tăng lên theo số lần rửa gạn. Đối với mẫu kết tủa trực tiếp, thời gian lắng lần lượt là 1 và 22 giờ cho rửa gạn lần 1 và 2, trong khi đó thời gian lắng của mẫu kết tủa gián tiếp thấp hơn rất nhiều (lần lượt là 0,5 và 6 giờ). Như vậy, quá trình rửa gạn cũng mất nhiều thời gian. Chúng tôi tiến hành ly tâm để thu kết tủa. Thành phần nguyên tố hóa học của kết tủa thu được theo các cách kết tủa và rửa gạn khác nhau được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hóa học của kết tủa(*).

Nguyên tố	Tỷ lệ theo khối lượng (%)				
	TbF₃ tinh khiết	Trực tiếp		Gián tiếp	
		Rửa gạn	Ly tâm	Rửa gạn	Ly tâm
Tb	73,6	56,5	74,7	62,6	74,7
F	26,4	43,3	25,3	37,1	25,3
Cl	0	0,2	0	0,3	0
Tb/F	2,79	1,31	2,95	1,69	2,95

(*): phân tích bằng EDS.

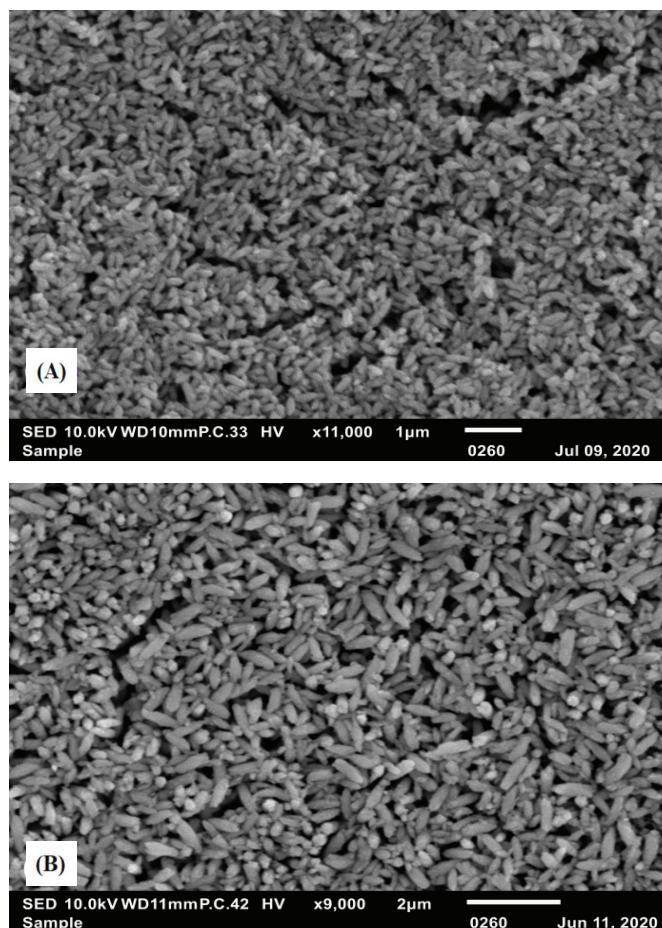
Kết quả bảng 3 cho thấy, ion Cl^- được rửa triệt để khỏi kết tủa nhờ phương pháp ly tâm. Bên cạnh đó, tỷ lệ phần trăm khối lượng Tb/F trong mẫu thu được bằng cách lọc rửa ly tâm cũng tương đương với tỷ lệ Tb/F trong muối TbF_3 tinh khiết, trong khi phương pháp rửa gạn có tỷ lệ thấp hơn nhiều. Điều này chứng tỏ một lượng lớn ion F^- còn nằm lại trong kết tủa thu được từ quá trình rửa gạn. Sự có mặt của ion F^- không có lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại.



Hình 3. Giản đồ XRD của mẫu kết tủa gián tiếp (A) và trực tiếp (B).

Kết quả phân tích XRD của 2 mẫu TbF_3 (hình 3) cho thấy, có sự hình thành pha tinh thể TbF_3 với các pic đặc trưng có cường độ cao tại giá trị $2\theta=24,31, 25,98, 28,02, 30,67, 45,79, 46,84$ và $48,80^\circ$, vị trí phù hợp với các pic chuẩn của muối TbF_3 tinh khiết theo số thẻ JCPDS No. 37-1487. Cấu trúc mạng tinh thể của TbF_3 dạng trực thoi (orthorhombic) thuộc nhóm $Pnma(62)$ với thông số mạng $a \sim 0,65$ nm, $b \sim 0,69$ nm, $c \sim 0,44$ nm và $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; phù hợp với kết quả nghiên cứu được công bố trong các tài liệu [16, 24-26]. Kết quả cũng không thấy sự xuất hiện của các pic từ những hợp chất khác như muối cacbonat, clorua nên quá trình kết tủa đã diễn ra hoàn toàn. Như vậy, cả 2 phương pháp đều phù hợp để điều chế TbF_3 tinh khiết.

Ảnh SEM của các sản phẩm kết tủa theo hai con đường (hình 4) cho thấy, kết tủa hình thành có độ kết tinh cao. Các kết tủa có hình dạng giống hạt gạo, có biên giới các hạt rõ ràng, không bị co cụm. Sử dụng phần mềm ImageJ cho

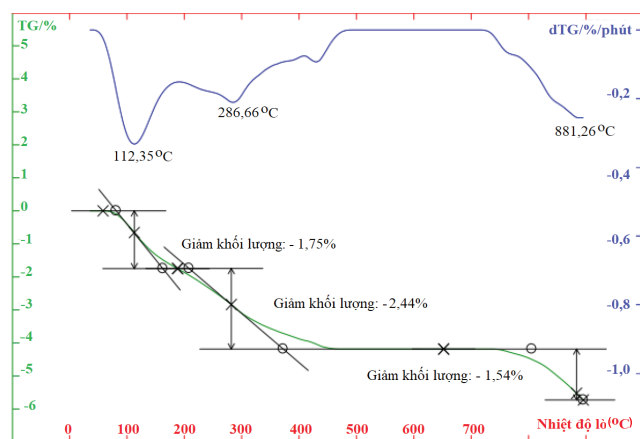


Hình 4. Ảnh SEM của mẫu TbF_3 kết tủa trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

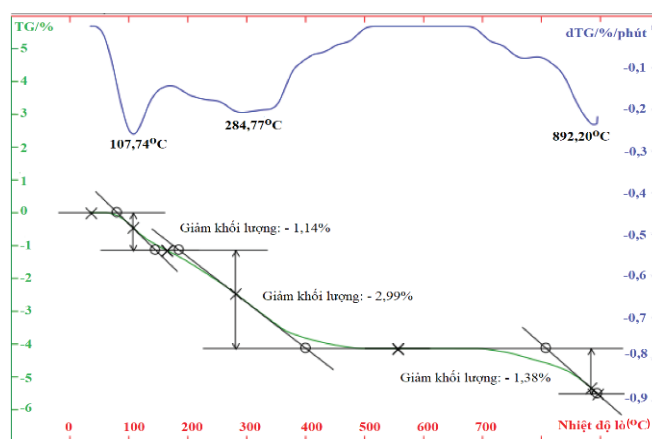
thấy, các hạt kết tủa theo phương pháp trực tiếp có chiều rộng 100-200 nm, chiều dài 300-500 nm, trong khi với mẫu kết tủa gián tiếp kích thước rộng và dài lần lượt là 300-400 và 400-700 nm. Như vậy, TbF_3 điều chế theo phương pháp gián tiếp có kích thước hạt lớn hơn. Điều này cũng giải thích tại sao kết tủa của hỗn hợp sau phản ứng và rửa gạn thu được theo con đường gián tiếp lắng nhanh hơn. Kích thước hạt của cả 2 mẫu đều nằm trong khoảng vài trăm nanomet, có lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại do diện tích tiếp xúc lớn.

3.3. Nghiên cứu khan hóa muối TbF_3

TbF_3 điều chế theo phương pháp ướn luôn ngâm nước, nước trong muối nếu không được loại bỏ sẽ phản ứng với canxi và đi vào Tb kim loại trong quá trình nhiệt kim, từ đó làm giảm hiệu suất khử nhiệt kim và độ tinh khiết của sản phẩm, do đó cần phải khan hóa loại bỏ nước ra khỏi muối này. Muối đất hiếm florua hydrat nói chung có dạng $\text{REF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (với $n=0,5-1$). Kết quả phân tích nhiệt của 2 mẫu TbF_3 kết tủa trực tiếp và gián tiếp được thể hiện ở hình 5.



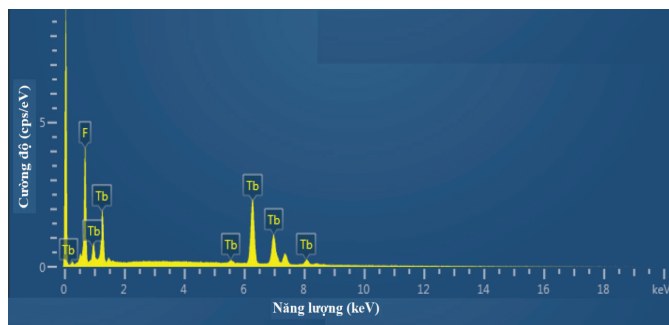
(A)



(B)

 Hình 5. Giản đồ phân tích nhiệt TbF₃ kết tủa trực tiếp (A) và gián tiếp (B).

Kết quả phân tích nhiệt trên đường nhiệt trọng lượng (TG) và nhiệt trọng lượng vi phân (dTGA) cho thấy, 2 mẫu xảy ra quá trình mất nước tự do ở 112 và 107°C, tương ứng với độ hụt khối 1,75 và 1,14%. Quá trình mất nước hydrat diễn ra từ khoảng 110 đến 450°C, ứng với 2 đỉnh pic ở cả 2 mẫu thí nghiệm. Ở cả 2 mẫu, độ hụt khối do sự mất nước tự do và nước hydrat xấp xỉ nhau, vào khoảng 4,1% tương ứng với 0,663 H₂O (với 0,5 H₂O dạng hydrat và 0,163 nước tự do). Giai đoạn từ 450 đến 700°C, khối lượng của cả 2 mẫu không giảm. Từ 700°C đến lớn hơn, khối lượng lại bắt đầu giảm xuống. Đây là quá trình chuyển hóa muối TbF₃ thành TbOF do sự có mặt của hơi nước và oxy trong môi trường nung [14]. Do đó, quá trình khan hóa muối TbF₃.nH₂O nên được thực hiện trong khoảng nhiệt độ 500 đến 700°C với môi trường không có hơi nước hoặc oxy. Chúng tôi đã thực hiện quá trình khan hóa muối TbF₃.nH₂O ở các nhiệt độ 500, 600 và 700°C trong thời gian 2 giờ, kết quả cho thấy, quá trình khan hóa thực hiện ở 600°C là đủ để thu được sản phẩm TbF₃ khan. Độ tinh khiết của sản phẩm sau khi khan hóa được đánh giá dựa trên kết quả phân tích EDS. Kết quả phân tích EDS mẫu TbF₃ khan hóa ở 600°C/2 giờ (hình 6) chỉ xuất hiện các pic đặc trưng cho Tb và F, không có sự xuất hiện của oxy hay clo. Điều này cho thấy, TbF₃ đã được khan hóa, có độ tinh khiết cao và đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu cho quá trình điều chế Tb kim loại.


 Hình 6. Giản đồ EDS của kết tủa TbF₃ nung khan hóa ở 600°C/2 giờ.

4. Kết luận

TbF₃ đã được điều chế thành công theo phương pháp ươm với 2 con đường kết tủa (trực tiếp và gián tiếp). Phương pháp điều chế trực tiếp cho kết tủa có kích thước nhỏ hơn nhưng quá trình lắng, lọc rửa diễn ra lâu hơn. Sản phẩm TbF₃ khan, có độ tinh khiết cao có thể thu được khi tiến hành khan hóa ở nhiệt độ 600°C trong thời gian 2 giờ. Kích thước hạt kết tủa vào khoảng vài trăm nanomet, rất thuận lợi cho quá trình nhiệt kim điều chế Tb kim loại. Hai phương pháp kết tủa này cũng có thể được dùng để điều chế muối TbF₃ cho các mục đích khác như: làm vật liệu phát quang, sinh học hay từ tính...

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài cấp Bộ 2020-2021, mã số: ĐTCB.10/20/VCNXH (VINATOM). Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B. Bellanger, Y. Ledemi, Y. Messaddeq (2020), "Fluorophosphate glasses with high terbium content for magneto-optical applications", *J. Phys. Chem. C*, **124**(9), pp.5353-5362, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11696.
- [2] D. Möncke, H. Eckert (2019), "Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses", *J. Non-Cryst. Solids X*, **3**, DOI: 10.1016/j.nocx.2019.100026.
- [3] W. Jin, J. Ding, L. Guo, et al. (2018), "Growth and performance research of Tb₃Ga₅O₁₂ magneto-optical crystal", *J. Cryst. Growth*, **484**, pp.17-20, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.12.024.
- [4] J. Ding, P. Man, Q. Chen, et al. (2017), "Influence of Tb³⁺ concentration on the optical properties and verdet constant of magneto-optic ABS-PZZ glass", *Opt. Mater.*, **69**, pp.202-206, DOI: 10.1016/j.optmat.2017.04.036.
- [5] H. Guo, Y. Wang, Y. Gong, et al. (2016), "Optical band gap and photoluminescence in heavily Tb³⁺ doped GeO₂-B₂O₃-SiO₂-Ga₂O₃ magneto-optical glasses", *J. Alloys Compd.*, **686**, pp.635-640, DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.074.

- [6] G. Gao, A. Winterstein-Beckmann, O. Surzhenko, et al. (2015), "Faraday rotation and photoluminescence in heavily Tb³⁺-doped GeO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ glasses for fiber-integrated magneto-optics", *Sci. Rep.*, **5**(1), DOI: 10.1038/srep08942.
- [7] P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, et al. (2015), "Flux growth at 1230°C of cubic Tb₂O₃ single crystals and characterization of their optical and magnetic properties", *Cryst. Eng. Comm.*, **17**, pp.492-49, DOI: 10.1039/C4CE02006E.
- [8] Yosry A. Attia (1990), "Extraction and refining of high purity terbium metal from rare earth resources", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **7**(2), pp.95-114, DOI: 10.1080/08827509008952668.
- [9] H. Liu, Y. Zhang, Y. Luan, et al. (2020), "Research progress in preparation and purification of rare earth metals", *Metals*, **10**(10), DOI: 10.3390/met10101376.
- [10] A. Mukherjee, A. Awasthi, N. Krishnamurthy (2016), "Studies on calcium reduction of yttrium fluoride", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **125**(1), pp.26-31, DOI: 10.1179/1743285515Y.0000000017.
- [11] V.A. Ivanov, A.S. Dedyukhin, I.B. Polovov, et al. (2018), "Fabrication of rare-earth metals by metallothermic reduction: thermodynamic modeling and practical realization", *AIP Conference Proceedings*, **2015**(1), DOI: 10.1063/1.5055106.
- [12] T.M. Riedemann, T.A. Lograsso, L.L. Jones, et al. (2011), *High Purity Rare Earth Metals Preparation*, MPC Rare Earth Materials Section, Ames Laboratory, Iowa State University, USA, 51pp.
- [13] J. Lin, Q. Wang (2014), "Systematic studies for the novel synthesis of nano-structured lanthanide fluorides", *Chemical Engineering Journal*, **250**, pp.190-197, DOI: 10.1016/j.cej.2014.04.022.
- [14] S. Vladimira, I. Zakhar, M. Yuri, et al. (2016), "Research of dysprosium, terbium and neodymium oxides fluorination", *Key Engineering Materials*, **683**, pp.345-352, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.683.345.
- [15] M. Wang, Y. Shi, G. Jiang, et al. (2011), "Room temperature synthesis and characterization of different morphological TbF₃ nano/microcrystals", *Materials Letters*, **65**(12), pp.1945-1948, DOI: 10.1016/j.matlet.2011.03.102.
- [16] W. Zhenling, Z. Xinlei, C. Jiazhong, et al. (2011), "Synthesis and photoluminescent properties of water-soluble TbF₃ nanoparticles", *Journal of Rare Earths*, **29**(11), pp.1018-1021, DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60589-3.
- [17] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, et al. (2006), "Hydrothermal synthesis of rare-earth fluoride nanocrystals", *Inorganic Chemistry*, **45**(17), pp.6661-6665, DOI: 10.1021/ic051683s.
- [18] C. Li, J. Yang, P. Yang, et al. (2008), "Hydrothermal synthesis of lanthanide fluorides LnF₃ (Ln = La to Lu) nano-microcrystals with multiform structures and morphologies", *Chem. Mater.*, **20**(13), pp.4317-4326, DOI: 10.1021/cm800279h.
- [19] L. Zhu, Y. Liu, X. Fan, et al. (2011), "Rapid synthesis of single-crystalline TbF₃ with novel nanostructure via ultrasound irradiation", *Materials Research Bulletin*, **46**(2), pp.252-257, DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.11.003.
- [20] N.T. Hung (2016), *Research on Technology for Preparing Some Rare Earth Products with High Purity from Vietnam's Rare Earth Minerals*, Final report on state-level project (in Vietnamese).
- [21] N.T. Hung, L.B. Thuan, T.C. Thanh, et al. (2020a), "Optimization of sulfuric acid leaching of a Vietnamese rare earth concentrate", *Hydrometallurgy*, **191**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.105195.
- [22] N.T. Hung, L.B. Thuan, T.C. Thanh, et al. (2020), "Separation of thorium and uranium from xenotime leach solutions by solvent extraction using primary and tertiary amines", *Hydrometallurgy*, **198**, DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105506.
- [23] N. Aoyagi, T.T. Nguyen, Y. Kumagai, et al. (2020), "Spectroscopic studies of mössbauer, infrared, and laser-induced luminescence for classifying rare-Earth minerals enriched in iron rich deposits", *ACS Omega*, **5**(13), pp.7096-7105, DOI: 10.1021/acsomega.9b03247.
- [24] N.T. Hung, N.T. Thuy, L.B. Thuan, et al. (2021), "Anhydrous oxygen-free rare earth material preparation and characterization", *Materials Today Chemistry*, **22**, DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100608.
- [25] N.I. Sorokin, D.N. Karimov, B.P. Sobolev (2019), "Anisotropy of ionic conductivity of TbF₃ crystals", *Crystallography Reports*, **64**, pp.621-625, DOI: 10.1134/S1063774519040217.
- [26] Y. Gao, S. Shi, Q. Fang, et al. (2014), "Facile template-free fabrication of the hollow sea cucumber-like TbF₃ and luminescent properties", *Materials Research Bulletin*, **60**, pp.308-312, DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.08.060.

Nghiên cứu động học γ H2AX foci sau chiếu xạ tia X ở tế bào lympho máu ngoại vi và nguyên bào sợi người

Phạm Ngọc Duy*, Trần Thanh Mai

Viện Nghiên cứu Hạt nhân, 1 Nguyễn Tử Lực, TP Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng, Việt Nam

Ngày nhận bài 1/10/2021; ngày chuyển phản biện 5/10/2021; ngày nhận phản biện 10/11/2021; ngày chấp nhận đăng 16/11/2021

Tóm tắt:

Kỹ thuật định lượng các γ H2AX foci được sử dụng để nghiên cứu tổn thương chuỗi đôi DNA (DSB) ở tế bào do tác động của bức xạ ion hóa. Tế bào lympho máu ngoại vi và nguyên bào sợi người được chiếu xạ tia X liều 2 Gy. Số lượng các γ H2AX foci trong tế bào được phân tích bằng phương pháp định lượng miễn dịch huỳnh quang dùng các kháng thể đặc hiệu. Đánh giá ở các thời điểm sau khi tế bào được chiếu xạ trong khoảng 0-5 giờ để xác định động học các γ H2AX foci ở tế bào. Kết quả chỉ ra tế bào lympho đạt lượng γ H2AX foci cao nhất ở thời điểm 1 giờ, còn nguyên bào sợi là ở thời điểm 45 phút sau chiếu xạ. Điều này cho thấy bức xạ gây tổn thương DNA và khả năng sửa chữa của 2 loại tế bào này là khác nhau. Các nghiên cứu tổn thương DSB *in vitro* ở các loại tế bào này bằng kỹ thuật định lượng γ H2AX foci cần được thực hiện ở các thời điểm như trên để đảm bảo tính ổn định của các γ H2AX foci được sinh ra tại vị trí các DSB.

Từ khóa: nguyên bào sợi, tế bào lympho, tổn thương chuỗi đôi DNA, γ H2AX foci.

Chỉ số phân loại: 2.6

1. Đặt vấn đề

Bức xạ ion hóa có thể gây ra nhiều dạng tổn thương phân tử DNA. Nhiều phản ứng sinh hóa được kích hoạt để tế bào đáp ứng với các tổn thương này. Protein γ H2AX xuất hiện sớm hơn các protein đáp ứng với tổn thương khác khi có các DSB. Chúng có thể xuất hiện chỉ vài giây sau khi chiếu xạ. Histone H2AX của histone H2A có mặt trong thể nhân (chiếm 2-25% tổng số H2A) và có liên quan đến quá trình sửa chữa DSB. Khi H2AX được phosphoryl hóa ở serine 139 bởi các protein kinase PIKKs sẽ tạo nên dạng γ H2AX [1, 2]. γ H2AX hoạt động để kích hoạt các protein sửa chữa DNA khác như BRCA1, 53BP1, MDC1 và Rad51. Sự hoạt hóa ATM và MDC1 có vai trò trong điều hòa quá trình phosphoryl hóa của H2AX dọc theo các sợi DNA bị đứt [3]. Mỗi γ H2AX foci do bức xạ gây ra đại diện cho một DSB duy nhất trong các tế bào ở pha G1 [4, 5]. Lúc đầu, các γ H2AX foci có kích thước nhỏ, tách biệt tại vị trí của DSB và có thể nhìn thấy ngay sau khi chiếu xạ trong khoảng 1-3 phút. Theo thời gian, các γ H2AX foci này phát triển và lan rộng dọc theo chất nhiễm sắc, càng xa vị trí DSB và đạt đến ổn định sau 10-30 phút [1, 5]. Số lượng γ H2AX foci có tương quan chặt chẽ với liều bức xạ. Trong thời gian đầu sau chiếu xạ, số lượng γ H2AX foci tương ứng với số DSB. Sau đó số lượng này giảm xuống do quá trình sửa chữa tổn thương DNA diễn ra. L.T. Kuo và L.X. Yang (2008) [6] đã chứng minh rằng, tỷ lệ các γ H2AX foci so với các DSB là 1:1 nên chúng có thể là chỉ điểm sinh học (biomarker) cho tổn thương DNA. Phân tích các tổn thương DNA thông qua định lượng số γ H2AX foci bằng cách sử dụng các kháng

thể kháng γ H2AX và kháng thể thứ cấp đánh dấu huỳnh quang. Trong kỹ thuật này, các tế bào được cố định lên lam kính, sau đó chúng được lai hóa mô miễn dịch huỳnh quang với kháng thể kháng γ H2AX, các điểm huỳnh quang được phân tích bằng kính hiển vi huỳnh quang, flow cytometry hoặc western blot [7-9]. Kỹ thuật phân tích này rất nhạy, có thể đánh giá được tổn thương DSB khi chiếu với liều rất thấp (có thể ở mức 1 mGy) [10]. Nguyên bào sợi và tế bào lympho máu ngoại vi người là các loại tế bào được chọn phổ biến để nghiên cứu hiệu ứng tác động *in vitro* của bức xạ ion hóa vì nguyên bào sợi là lớp tế bào chịu tác động đầu tiên của bức xạ ion hóa, còn tế bào lympho đa số tồn tại ở pha G0 trong hệ thống máu ngoại vi, luân chuyển khắp cơ thể và đã được chứng minh hiệu ứng là tương đương nhau khi chiếu xạ *in vitro* và *in vivo* [11, 12]. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá mức độ gây tổn thương DNA của bức xạ tia X và khả năng phục hồi tổn thương của tế bào lympho và nguyên bào sợi người. Qua đó cho thấy động học biến đổi số lượng γ H2AX foci ở tế bào tại các thời điểm sau khi chiếu xạ *in vitro* và xác định thời điểm đạt γ H2AX foci cao nhất. Từ đó lựa chọn thời điểm sau chiếu xạ thích hợp để thực hiện các nghiên cứu γ H2AX.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng

Mẫu máu ngoại vi từ 3 người bình thường (2 nam, 1 nữ); nguyên bào sợi người từ Phòng Thí nghiệm kỹ nghệ mô và vật liệu y sinh, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh.

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

Study on the kinetic of γ H2AX foci in human peripheral blood lymphocyte and fibroblast cells exposed to X-Ray irradiation

Ngoc Duy Pham*, Thanh Mai Tran

Dalat Nuclear Research Institute,
1 Nguyen Tu Luc Street, Da Lat City, Lam Dong Province, Vietnam

Received 1 October 2021; revised 10 November 2021; accepted 16 November 2021

Abstract:

The technique for quantification of γ H2AX foci was used for studying the DNA double-strand break (DSB) of the cells exposed to ionising radiation. Peripheral blood lymphocyte and human fibroblast cells were exposed to X-ray irradiation at a dose of 2 Gy. The number of H2AX foci in cells was scored by immunofluorescence quantification using specific antibodies. An evaluation was conducted at time points after irradiation between 0 and 5 hours to determine the kinetics of H2AX foci in cells. The results showed that lymphocytes reached the highest number of γ H2AX foci at 1 hour and fibroblasts at 45 minutes after irradiation. This indicated that radiation damages DNA and the repair ability of these two cell types were different. The *in vitro* studies of DSB of these cell types using the γ H2AX assay should be performed at the above time points to ensure the stability of the γ H2AX foci generated at the DSB sites.

Keywords: DNA double-strand break, fibroblast, lymphocyte, γ H2AX foci.

Classification number: 2.6

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Tách tế bào lympho từ máu toàn phần (theo hướng dẫn của nhà sản xuất Ficoll-Paque PLUS 1077): Pha loãng tỷ lệ 1:1 (v/v) máu toàn phần trong RPMI-1640 (Sigma Aldrich) có 10% huyết thanh, nhẹ nhàng chuyển vào tạo thành lớp trên trong ống ly tâm có chứa Ficoll-Paque PLUS 1077 (GE), ly tâm 2000 vòng/phút trong 30 phút, thu lấy lớp tế bào trắng đục là lớp tế bào đơn nhân chứa phần lớn tế bào lympho, rửa tế bào bằng PBS, pH=7,2. Cố định 2×10^5 tế bào/ml lên lamien 22x22 mm.

- Nuôi cấy nguyên bào sợi người: Nuôi cấy nguyên bào sợi trong đĩa petri Ø 35 mm có đặt lamien 22x22 mm. Nuôi cấy 10^5 tế bào/đĩa trong môi trường DMEM (Sigma Aldrich) có 10% huyết thanh, kháng sinh. Ủ tế bào ở 37°C trong 5% CO₂ trong thời gian 48 giờ. Thay môi trường DMEM có 0,1% huyết thanh, tiếp tục ủ tế bào ở điều kiện như trên.

- Phương pháp chiếu xạ *in vitro*: Chiếu xạ *in vitro* bằng nguồn phát tia X (Rigaku, Radioflex-200EGM, dải cao thế đỉnh HV=70-200 kVp) ở nhiệt độ phòng, liều 0 và 2,0 Gy tại vị trí có suất liều khoảng 0,5 Gy/phút. Sau chiếu xạ, ủ tế bào ở 37°C và 5% CO₂ trong các khoảng thời gian 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5, 2 và 5 giờ. Ủ tế bào ngay vào đá lạnh sau các mốc thời gian nêu trên để ức chế sự thay đổi γ H2AX. Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

- Nhuộm huỳnh quang γ H2AX: Cố định tế bào bằng 4% formaldehyde trong 10 phút ở nhiệt độ phòng; xử lý 0,5% Triton-X100/PBS, ủ trong đá 5 phút; blocking bằng 1 ml 1% huyết thanh/PBS trong 30 phút ở nhiệt độ phòng; ủ với kháng thể kháng H2AX (Ser139) JBW301 (Millipore) ở 37°C trong 60 phút, rửa 3 lần bằng PBS; sau đó ủ với kháng thể thứ cấp CF488A (Sigma Aldrich) ở 37°C trong 30 phút, rửa 3 lần bằng PBS; đặt lamien có DAPI; quan sát và chụp ảnh huỳnh quang với pin lọc DAPI (bước sóng kích thích 461 nm và bước sóng phát 359 nm) và pin lọc FITC (bước sóng kích thích 525 nm và bước sóng phát 490 nm).

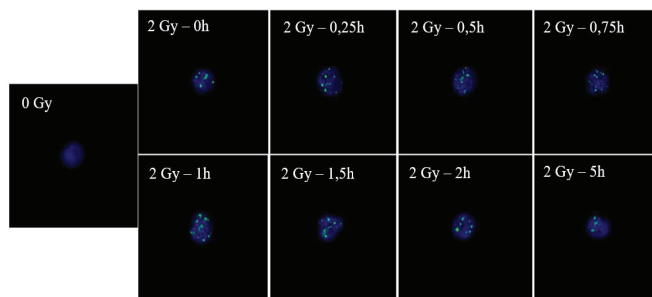
- Phân tích tiêu bản hiển vi: Sử dụng kính hiển vi huỳnh quang AXIO Imager Z2 kết hợp phần mềm Metafer 4.0 và Metacyte (Metasystem) để tự động quét, chụp ảnh và đếm số lượng γ H2AX foci.

- Phương pháp xử lý số liệu: Sử dụng phần mềm Excel để phân tích thống kê và vẽ đồ thị.

3. Kết quả

3.1. Động học các γ H2AX foci ở tế bào lympho người được chiếu xạ tia X *in vitro*

Bức xạ ion hóa gây ra các DSB và các γ H2AX foci xuất hiện gần như tức thời sau khi tế bào được chiếu xạ. Hệ thống phân tích tự động Metacyte (Metasystem) cho phép phân tích nhanh số lượng các γ H2AX foci được nhuộm miễn dịch huỳnh quang màu xanh lá. Hình 1 thể hiện các γ H2AX foci ở tế bào lympho máu ngoại vi người ở các thời điểm từ 0 đến 5 giờ sau khi được chiếu xạ tia X liều 2 Gy.



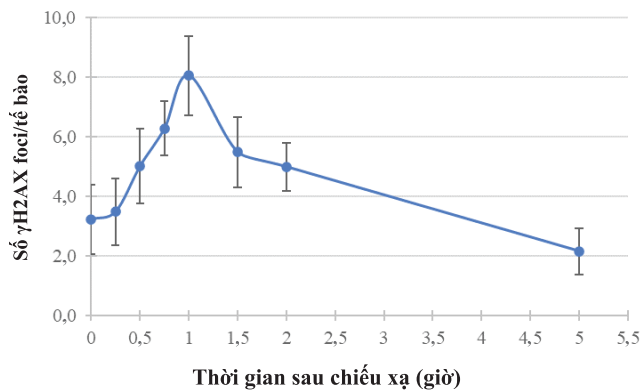
Hình 1. Các γ H2AX foci ở tế bào lympho máu ngoại vi người tại các thời điểm từ 0 đến 5 giờ sau khi được chiếu xạ tia X liều 2 Gy (độ phóng đại $\times 1000$).

Tỷ lệ các γ H2AX foci ở tế bào lympho thay đổi theo thời gian sau chiếu xạ, số liệu được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Tỷ lệ γ H2AX foci ở tế bào lympho sau chiếu xạ tia X.

0 Gy	Thời gian sau chiếu xạ liều 2 Gy (giờ)							
	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	5
Trung bình foci/tế bào	0,04	3,23	3,49	5,02	6,28	8,05	5,48	2,16
SD	0,02	1,16	1,12	1,26	0,90	1,33	1,18	0,77

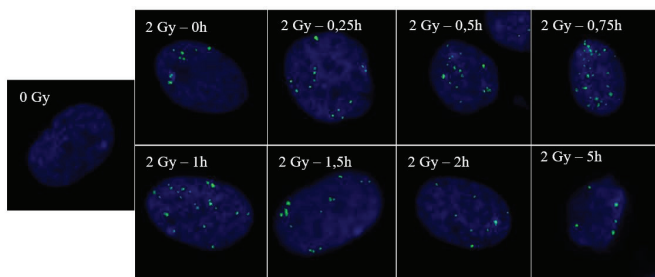
Các γ H2AX foci xuất hiện gần như ngay sau khi chiếu xạ với trung bình $3,23 \pm 1,16$ foci/tế bào ($n=3$). Tỷ lệ trung bình các foci tăng dần và đạt cao nhất ở thời điểm 1 giờ sau chiếu xạ, trung bình $8,05 \pm 1,33$ foci/tế bào ($n=3$). Sau đó chúng giảm dần cho đến thời điểm 5 giờ và có xu hướng giảm thêm. Hình 2 biểu diễn động học các γ H2AX foci ở tế bào lympho người tại các thời điểm từ 0 đến 5 giờ sau khi chiếu xạ tia X liều 2,0 Gy.



Hình 2. Động học sự tạo thành các γ H2AX foci ở tế bào lympho người.

3.2. Động học các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người được chiếu xạ tia X in vitro

Sử dụng cùng loại kháng thể đánh dấu huỳnh quang màu xanh lá để xác định các DSB ở nguyên bào sợi người sau chiếu xạ tia X. kết quả hình 3 cho thấy, các γ H2AX foci hình thành ở nguyên bào sợi người sau chiếu xạ từ 0 đến 5 giờ.



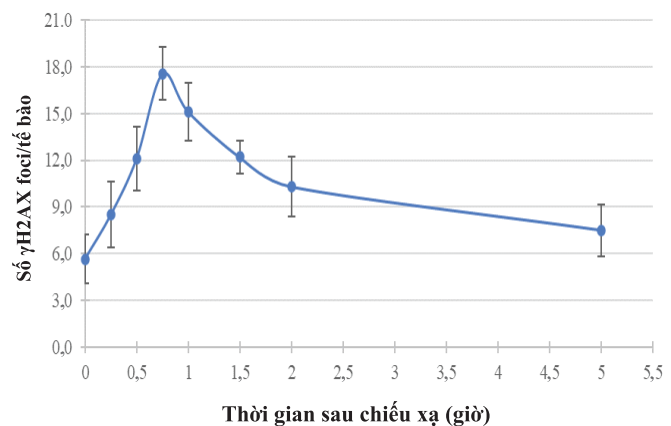
Hình 3. Các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người tại các thời điểm từ 0 đến 5 giờ sau khi được chiếu xạ tia X liều 2 Gy (độ phóng đại $\times 1000$).

Tỷ lệ các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người theo thời gian sau chiếu xạ được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Tỷ lệ γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người sau chiếu xạ tia X liều 2 Gy.

0 Gy	Thời gian sau chiếu xạ liều 2 Gy (giờ)							
	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	5
Trung bình foci/tế bào	0,06	5,67	8,50	12,10	17,54	15,13	12,20	7,52
SD	0,02	1,55	2,11	2,05	1,70	1,85	1,07	1,92

Tương tự như ở tế bào lympho, các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi cũng xuất hiện ngay sau khi chiếu xạ với tỷ lệ trung bình $5,67 \pm 1,55$ foci/tế bào ($n=3$). Tỷ lệ các γ H2AX foci tăng dần và đạt cao nhất sau thời gian chiếu xạ khoảng 45 phút với tỷ lệ trung bình $17,54 \pm 1,70$ foci/tế bào ($n=3$), sau đó tỷ lệ này càng giảm theo thời gian và sau 5 giờ thì tỷ lệ này giảm về gần bằng ở thời điểm ngay sau chiếu xạ. Hình 4 biểu diễn động học các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người sau chiếu xạ tia X liều 2 Gy tại các thời điểm từ 0 đến 5 giờ.



Hình 4. Động học sự tạo thành các γ H2AX foci ở nguyên bào sợi người.

4. Bàn luận

Năng lượng trực tiếp của các tia bức xạ tạo ra các tổn thương trên một vùng nhỏ của DNA. DSB là tổn thương nghiêm trọng nhất gây ra bởi bức xạ ion hóa, là những đứt gãy ở cả 2 sợi đơn DNA. Khi có DSB, các protein H2AX được tổng hợp trước tiên và được phosphoryl hóa thành các dạng γ H2AX tập trung xung quanh các DSB, tạo nên các γ H2AX foci và số lượng các điểm này sẽ tương ứng với số lượng DSB trên DNA. Một DSB đơn lẻ dẫn đến quá trình phosphoryl hóa hàng nghìn protein H2AX trên các vùng nhiễm sắc ở 2 phía của điểm đứt gãy DNA. Các γ H2AX foci có kích thước ban đầu trung bình là $0,2 \mu\text{m}^2$ cho thấy quá trình phosphoryl hóa nhanh chóng của hàng nghìn phân tử

γ H2AX trong vùng khoảng 2 Mbp [13]. Nhờ kích thước đó mà kỹ thuật nhuộm miễn dịch huỳnh quang có thể dễ dàng được dùng để đánh giá mức độ tổn thương DSB của tế bào.

Tỷ lệ các γ H2AX foci trung bình ở tế bào lympho máu ngoại vi và nguyên bào sợi người khi chiếu xạ liều 2 Gy nguồn phát tia X đạt cao nhất ở các thời điểm tương ứng là 60 và 45 phút sau chiếu xạ. S.R. Lefevre và cs (2010) [14], S.R. Moroni và cs (2013) [15], R.K. Chaurasia và cs (2021) [16] cũng đã chỉ ra thời điểm lượng γ H2AX ở tế bào lympho và nguyên bào sợi đạt cao nhất là 30-60 phút sau chiếu xạ. Ban đầu, khi xảy ra các DSB thì có sự phosphoryl hóa các protein H2AX, quá trình này càng diễn ra mạnh hơn để thực hiện các con đường sửa chữa tổn thương của tế bào và đạt cực đại ở một thời điểm sau chiếu xạ. Sau đó, khi tế bào dần hoàn thành quá trình sửa chữa tổn thương DSB, các protein tham gia sửa chữa cũng thoái hóa dần nên số lượng γ H2AX foci cũng giảm theo thời gian. Kết quả nghiên cứu đã xác định được thời điểm thích hợp để phân tích γ H2AX ở tế bào lympho máu ngoại vi là vào khoảng 60 phút và ở nguyên bào sợi người là 45 phút sau khi chiếu xạ *in vitro*, khi mà hầu hết các γ H2AX foci vẫn còn tồn tại, đạt đến kích thước và cường độ cho phép ghi nhận đáng tin cậy. Nghiên cứu này sử dụng liều 2 Gy của nguồn bức xạ tia X và khảo sát tín hiệu huỳnh quang ở các thời điểm từ 0 đến 5 giờ sau chiếu xạ cho thấy, tỷ lệ các γ H2AX foci trung bình của tế bào lympho máu ngoại vi là thấp hơn ở nguyên bào sợi người. Đồng thời, số lượng γ H2AX foci tại các thời điểm ở tế bào lympho tăng chậm hơn nhưng lại giảm nhanh hơn ở nguyên bào sợi người. Điều này cho thấy khả năng gây tổn thương DSB và khả năng sửa chữa tổn thương DSB do bức xạ ion hóa của 2 loại tế bào này là khác nhau.

Việc lựa chọn các loại tế bào bình thường này cho các nghiên cứu *in vitro* là rất phù hợp vì khi chúng ở pha nghỉ và không chiếu xạ thì số γ H2AX foci trung bình là rất thấp trên mỗi tế bào (dưới 0,1). Đồng thời, độ biến động giữa những người khác nhau hoặc các tế bào khác nhau cũng không khác biệt đáng kể [10]. Ngoài đánh giá ở các loại tế bào bình thường nêu trên, việc sử dụng chỉ điểm γ H2AX trong điều trị ung thư hiện đang được nghiên cứu. γ H2AX foci là một biomarker rất tốt để tiên lượng hiệu quả xạ trị [6]. Sự biến đổi số lượng γ H2AX foci có thể được sử dụng để xác định độ nhạy cảm phóng xạ của tế bào hoặc khả năng phục hồi sau tổn thương của chúng và hiệu quả của quá trình sửa chữa tổn thương tế bào. Tỷ lệ tế bào khối u vẫn còn xuất hiện γ H2AX foci trong thời gian sau khi chiếu xạ có thể đánh giá được mức độ đáp ứng với bức xạ của tế bào [17]. Số lượng DSB do bức xạ gây ra có tương quan chặt chẽ với số lượng các γ H2AX foci và số lượng các foci này

tăng tuyến tính với liều bức xạ khi so sánh hiệu ứng *in vitro* và *in vivo*. Do đó, phân tích các γ H2AX foci trong tế bào lympho máu ngoại vi người cũng đã được sử dụng để định liều bức xạ, đặc biệt là trong trường hợp chiếu xạ *in vivo* ở liều rất thấp [18]. Như vậy, kỹ thuật phân tích γ H2AX hiện nay được sử dụng rộng rãi để nghiên cứu mức độ tổn thương DSB với những ưu điểm về độ nhạy và khả năng thực hiện trên các loại tế bào khác nhau của chúng.

5. Kết luận

Phân tích tổn thương dạng DSB bằng định lượng miễn dịch huỳnh quang γ H2AX được ứng dụng rộng rãi trong nhiều nghiên cứu *in vitro* và *in vivo*. Trong nghiên cứu này, động học γ H2AX foci ở tế bào lympho tăng chậm nhưng giảm nhanh hơn ở nguyên bào sợi người. Thời điểm lượng γ H2AX foci đạt cao nhất ở tế bào lympho máu ngoại vi người là 1 giờ và ở nguyên bào sợi người là 45 phút sau chiếu xạ tia X liều 2 Gy. Do vậy, các nghiên cứu *in vitro* đối với các loại tế bào này cần thực hiện ở các thời điểm như trên là thích hợp.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin cảm ơn sự hỗ trợ của các đồng nghiệp trong quá trình thực hiện các thí nghiệm tại Viện Nghiên cứu Hạt nhân. Nghiên cứu này được thực hiện thông qua đề tài mã số CS/21/01-01 và một phần kinh phí từ RC VIE20887-IAEA E3.5010.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E.P. Rogakou, D.R. Pilch, A.H. Orr, et al. (1998) "Double-stranded breaks induce histone H2AX phosphorylation on Serine 139", *J. Biol. Chem.*, **273**(10), pp.5858-586, DOI: 10.1074/jbc.273.10.5858.
- [2] K. Rothkamm, S. Horn (2009), "Gamma-H2AX as protein biomarker for radiation exposure", *Ann. Ist. Super. Sanita*, **45**(3), pp.265-271.
- [3] V. Savic, B. Yin, N.L. Maas, et al. (2009), "Formation of dynamic [gamma]-H2AX domains along broken DNA strands is distinctly regulated by ATM and MDC1 and dependent upon H2AX densities in chromatin", *Mol. Cell*, **34**(3), pp.298-310, DOI: 10.1016/j.molcel.2009.04.012.
- [4] D.R. Pilch, O.A. Sedelnikova, C. Redon, et al. (2003), "Characteristics of gamma-H2AX foci at DNA double-strand breaks sites", *Biochem. Cell Biol.*, **81**(3), pp.123-129, DOI: 10.1139/o03-042.
- [5] O.A. Sedelnikova, E.P. Rogakou, I.G. Panyutin, et al. (2002), "Quantitative detection of (125)IdU-induced DNA double-strand breaks with gamma-H2AX antibody", *Radiat. Res.*, **158**(4), pp.486-492, DOI: 10.1667/0033-7587(2002)158[0486:qdoiid]2.0.co;2.
- [6] L.J. Kuo, L.X. Yang (2008), "Gamma-H2AX-a novel biomarker for DNA double-strand breaks", *In Vivo*, **22**(3), pp.305-309.
- [7] J.S. Dickey, C.E. Redon, A.J. Nakamura, et al. (2009), "H2AX: Functional roles and potential applications", *Chromosoma*, **118**(6), pp.683-692, DOI: 10.1007/s00412-009-0234-4.

- [8] A. Kinner, W. Wu, C. Staudt, et al. (2008), "Gamma-H2AX in recognition and signaling of DNA double-strand breaks in the context of chromatin", *Nucleic Acids Res.*, **36**(17), pp.5678-5694, DOI: 10.1093/nar/gkn550.
- [9] M. Podhorecka, A. Skladanowski, P. Bozko (2010), "H2AX phosphorylation: Its role in DNA damage response and cancer therapy", *J. Nucleic Acids*, DOI: 10.4061/2010/920161.
- [10] K. Rothkamm, M. Löbrich (2003), "Evidence for a lack of DNA double-strand break repair in human cells exposed to very low x-ray doses", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**(9), pp.5057-5062, DOI: 10.1073/pnas.0830918100.
- [11] A. Leonard, I. Baltus, E.D. Léonard, et al. (1995), "Dose-effect relationship for *in vivo* and *in vitro* induction of dicentric aberrations in blood lymphocytes of children", *Radiat. Res.*, **141**(1), pp.95-98, DOI: 10.2307/3579096.
- [12] G. Stephan, W.U. Kampen, D. Nosske, et al. (2005), "Chromosomal aberrations in peripheral lymphocytes of patients treated with radium-224 for ankylosing spondylitis", *Radiat. Environ. Biophys.*, **44**(1), pp.23-28, DOI: 10.1007/s00411-005-0275-x.
- [13] S.V. Costes, A. Boissière, S. Ravani, et al. (2006), "Imaging features that discriminate between foci induced by high-and low-LET radiation in human fibroblasts", *Radiat. Res.*, **165**(5), pp.505-515, DOI: 10.1667/RR3538.1.
- [14] S.R. Lefevre, T. Mandina, P. Voisin, et al. (2010), "Quantification of c-H2AX foci in human lymphocytes: A method for biological dosimetry after ionizing radiation exposure", *Radiation Research*, **174**(2), pp.185-194, DOI: 10.1667/RR1775.1.
- [15] M. Moroni, D. Maeda, M.H. Whitnall, et al. (2013), "Evaluation of the gamma-H2AX assay for radiation biodosimetry in a swine model", *Int. J. Mol. Sci.*, **14**(7), pp.14119-14135, DOI: 10.3390/ijms140714119.
- [16] R.K. Chaurasia, N.N. Bhat, N. Gaur, et al. (2021), "Establishment and multiparametric-cytogenetic validation of ⁶⁰Co-gamma-ray induced, phospho-gamma-H2AX calibration curve for rapid biodosimetry and triage management during radiological emergencies", *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **866**, DOI: 10.1016/j.mrgentox.2021.503354.
- [17] D. Klovov, S.M. MacPhail, J.P. Banáth, et al. (2006), "Phosphorylated histone H2AX in relation to cell survival in tumor cells and xenografts exposed to single and fractionated doses of X-rays", *Radiother. Oncol.*, **80**(2), pp.223-229, DOI: 10.1016/j.radonc.2006.07.026.
- [18] M. Lobrich, N. Rief, M. Kühne, et al. (2005), "In vivo formation and repair of DNA double-strand breaks after computed tomography examinations", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **102**(25), pp.8984-8989, DOI: 10.1073/pnas.0501895102.

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ vi tảo *Chlorella* sp. và bùn hoạt tính loại bỏ chất dinh dưỡng và chất hữu cơ cho nước thải có nồng độ C/N thấp

Lý Thị Ái Duyên^{1,2}, Nguyễn Thị Bé Liên^{1,2}, Nguyễn Thị Thùy Dương^{1,2},
Nguyễn Phương Thảo^{1,2}, Trần Công Sắc¹, Đỗ Văn Tiên¹, Lê Linh Thy^{1,3}, Bùi Xuân Thành^{1,2*}

¹Phòng Thí nghiệm trọng điểm ĐHQG Xử lý chất thải bậc cao, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

²Khoa Môi trường và Tài nguyên, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, phường 14, quận 10, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

³Khoa Y tế Công cộng, Trường Đại học Y Dược TP Hồ Chí Minh, 159 Hưng Phú, phường 8, quận 8, TP Hồ Chí Minh, Việt Nam

Ngày nhận bài 19/7/2021; ngày chuyển phản biện 22/7/2021; ngày nhận phản biện 20/8/2021; ngày chấp nhận đăng 24/8/2021

Tóm tắt:

Hỗn hợp vi tảo và bùn hoạt tính được nuôi cấy trong hệ thống photobioreactor (PBR) với các tỷ lệ nuôi cấy khác nhau (1:0, 3:1, 1:1, 0:1 wt/wt) nhằm xác định một tỷ lệ tốt nhất cho việc loại bỏ chất hữu cơ, chất dinh dưỡng trong hệ thống đồng nuôi cấy. Kết quả nghiên cứu cho thấy, hệ đồng nuôi cấy có tỷ lệ vi tảo cao hơn sẽ loại bỏ tổng nitơ (TN) tốt hơn. Hệ thống PBR với tỷ lệ nuôi cấy 1:0, 3:1 có tốc độ loại bỏ TN cao hơn so với các tỷ lệ 1:1 và 0:1, đạt tốc độ loại bỏ cao nhất ở tỷ lệ 1:0 với hiệu quả xử lý lên đến 96% và tỷ lệ 3:1 đạt 90% sau 6 ngày vận hành. Ngoài ra, bề phản ứng chỉ có vi tảo, bề phản ứng đồng nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính có hiệu quả xử lý tổng photpho (TP) cao hơn so với hệ thống chỉ có bùn hoạt tính. Hiệu quả xử lý TP cao nhất ở môi trường nuôi cấy tảo đơn lẻ (tỷ lệ 1:0) đạt 98,8% TP chỉ sau 9 ngày. Tỷ lệ 3:1 và 1:1 cho thấy tốc độ loại bỏ nhu cầu oxy hóa học (COD) cao hơn đáng kể so với các tỷ lệ khác, lần lượt là 131 mg/l/ngày và 118 mg/l/ngày. Sau 4 ngày vận hành, tỷ lệ 3:1 xử lý tới 96% COD với tốc độ loại bỏ riêng cao nhất (132,7 mg/l/ngày). Đánh giá dựa trên hiệu quả xử lý chất dinh dưỡng và chất hữu cơ cho thấy, tỷ lệ 3:1 của hệ đồng nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính trong hệ thống PBR là tốt nhất trong ứng dụng xử lý nước thải.

Từ khóa: bề phản ứng quang hoá (PBR), bùn hoạt tính, vi khuẩn, vi tảo, xử lý nước thải.

Chỉ số phân loại: 2.7

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, với quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước, sự xuất hiện của nhiều hoạt động công nghiệp đã tạo ra lượng lớn nước thải thải vào môi trường. Nước thải chứa nhiều thành phần ô nhiễm, trong đó nitơ và photpho gây ra hiện tượng phú dưỡng hóa nguồn nước, làm chết các loài thủy sinh, gây nên sự mất cân bằng của hệ sinh thái. Vì vậy, cần có giải pháp thích hợp để loại bỏ các chất dinh dưỡng có trong nước thải. Công nghệ bùn hoạt tính được ứng dụng rộng rãi trong quá trình xử lý nước thải, chủ yếu tập trung vào việc loại bỏ nhu cầu oxy sinh học (BOD) hoặc COD [1]. Việc xử lý nước thải bằng công nghệ này thường đòi hỏi nhu cầu năng lượng cao để cung cấp oxy cho quá trình hô hấp của vi khuẩn và tạo ra lượng bùn lớn nên cần tìm ra các phương pháp xử lý khác bền vững và tiết kiệm chi phí hơn. Năng lượng cho sục khí chiếm 60-80% tổng năng lượng được sử dụng trong toàn bộ quá trình xử lý nước thải áp dụng công nghệ bùn hoạt tính [2].

Ứng dụng vi tảo trong xử lý nước thải đang dần được chú trọng. Tảo là sinh vật tự dưỡng, trong điều kiện có ánh sáng sẽ tạo ra oxy nhờ quá trình quang hợp, giúp cung cấp oxy trong quá trình xử lý nước thải [3, 4]. Sinh khối tảo phát triển nhanh có thể tăng gấp đôi trong vòng 24 giờ [5]. Ngoài ra, vi tảo còn có khả năng đồng hóa nitơ và photpho trong

nước thải, chuyển đổi các chất dinh dưỡng này thành sinh khối ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu sinh học và một số sản phẩm thương mại [6]. *Chlorella* được coi là loài vi tảo tiềm năng để xử lý nước thải vì hiệu quả quang hợp cao và khả năng loại bỏ chất dinh dưỡng từ nước thải lớn hơn so với các loài tảo khác [7]. Chúng có tốc độ phát triển nhanh, giàu chất dinh dưỡng, nhiều hoạt chất sinh học và có khả năng chống lại các điều kiện phát triển bất lợi [8]. Mặc dù vi tảo có thể hấp thụ chất dinh dưỡng với nồng độ cao [5, 9], nhưng khả năng loại bỏ chất hữu cơ tương đối thấp là một trở ngại cho việc ứng dụng vi tảo trong xử lý nước thải [1]. Vì vậy, để nâng cao hiệu quả loại bỏ cả chất hữu cơ và chất dinh dưỡng, phương pháp kết hợp vi tảo và bùn hoạt tính được đề xuất. Loài *Chlorella* tương thích với nhiều vi khuẩn dị dưỡng và có thể nuôi đồng cộng sinh. *Chlorella* sp. và bùn hoạt tính có thể được nuôi cấy lẫn nhau như một hệ đồng nuôi cộng sinh để xử lý nước thải đô thị [1].

Công nghệ kết hợp hệ vi tảo và bùn hoạt tính trong xử lý nước thải đô thị và công nghiệp đã được quan tâm nhiều hơn trong những năm gần đây. Trong điều kiện được chiếu sáng, tảo quang hợp tạo ra oxy, vi khuẩn sử dụng oxy để chuyển hóa chất hữu cơ [10]. Vì vậy, oxy do tảo tạo ra đóng vai trò như thiết bị sục khí, giúp giảm chi phí sục khí. Sau đó, cacbon dioxit (CO₂) do vi khuẩn thải ra sẽ được tiêu thụ

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

Study on the effect of ratio of microalgae *Chlorella* sp. and activated sludge to remove nutrients and organic matter for low C/N wastewater

Thi Ai Duyen Ly^{1,2}, Thi Be Lien Nguyen^{1,2},
Thi Thuy Duong Nguyen^{1,2}, Phuong Thao Nguyen^{1,2},
Cong Sac Tran¹, Van Tien Do¹,
Linh Thy Le^{1,3}, Xuan Thanh Bui^{1,2*}

¹Key Laboratory of Advanced Waste Treatment Technology,

Vietnam National University - Ho Chi Minh City (VNU-HCM),

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

²Faculty of Environment and Natural Resources, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),

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

³Faculty of Public Health, University of Medicine and Pharmacy at Ho Chi Minh City (UMP),

159 Hung Phu Street, Ward 8, District 8, Ho Chi Minh City, Vietnam

Received 19 July 2021; revised 20 August 2021; accepted 24 August 2021

Abstract:

Microalgae and activated sludge were co-cultured in photobioreactor (PBR) systems with different ratios (1:0, 3:1, 1:1, 0:1 wt/wt) to determine an optimal ratio for organic matter and nutrient removal. The results showed that the PBR systems at 1:0 and 3:1 ratios have higher total nitrogen (TN) removal rates than at two others. The highest TN removal at the ratio of 1:0 achieved 96% and at the ratio 3:1 achieved 90% after six days of operation. In addition, the single-microalgae culture and co-culture microalgae-activated sludge systems had higher TP removal than that in the single-activated sludge one. The highest TP removal of 98.8% was achieved at 1:0 ratio after nine days. The 3:1 and 1:1 ratios had significantly higher COD removal rates than the other ratios with 131 mg/l/d and 118 mg/l/d, respectively. After four days of operation, the 3:1 ratio reached the highest specific removal rate of 132.7 mg/l/d. This study showed that the 3:1 ratio of microalgae co-culture and activated sludge is an optimal ratio for wastewater treatment-based microalgae application.

Keywords: activated sludge, bacteria, microalgae, photobioreactor (PBR), wastewater treatment.

Classification number: 2.7

bởi quá trình quang hợp của tảo, làm giảm phát thải khí nhà kính [11-13]. Như vậy, có thể thấy rằng việc tạo ra oxy của vi tảo giúp tiết kiệm năng lượng cung cấp cho hệ thống. Tỷ lệ vi tảo và bùn hoạt tính ban đầu có thể ảnh hưởng đến mối quan hệ cộng sinh, dẫn đến hiệu quả xử lý khác nhau. Do đó, tỷ lệ vi tảo và bùn hoạt tính quyết định hiệu quả xử lý chất dinh dưỡng và chất hữu cơ trong nước thải. Việc loại bỏ chất dinh dưỡng và tăng trưởng sinh khối bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như tỷ lệ nuôi cấy, điều kiện vận hành, thành phần nước thải [14].

Theo S. Huo và cs (2020) [15], việc loại bỏ COD, TN và TP đã được cải thiện đáng kể bằng cách thêm 1% (v/v) và 10% (v/v) vi khuẩn (*Bacillus firmus* và *Beijerinckia*) kết hợp với vi tảo nuôi trong nước thải từ quá trình sản xuất giấm. So với nuôi vi tảo đơn lẻ, hiệu suất xử lý của COD, TN và TP của hệ thống đồng nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính đã được cải thiện với mức tăng lần lượt là 22,1, 20 và 8,1% [15]. Theo Y. Su và cs (2012) [16], tỷ lệ tối ưu để loại bỏ nitơ và photpho (tương ứng là 91,0 và 93,5%) là 5:1. Ngoài ra, tỷ lệ nuôi cấy không ảnh hưởng đến việc loại bỏ COD. Trong nghiên cứu khác của G. Mujtaba và K. Lee (2017) [1], tỷ lệ 2:1 đã đạt được hiệu quả cao nhất trong việc xử lý nước thải đô thị. Mức độ loại bỏ COD (82,7%), TN (75,5%) và TP (100%) với tỷ lệ nuôi cấy là 1:1 được tìm thấy trong nghiên cứu của S. Zhu và cs (2019) [14]. Trong công trình này, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu nhằm tìm ra tỷ lệ nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính tốt nhất cho việc loại bỏ chất dinh dưỡng và chất hữu cơ cho nước thải tổng hợp.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vi tảo

Loại vi tảo được sử dụng trong nghiên cứu này là *Chlorella* sp. được cung cấp từ Viện Nghiên cứu Nuôi trồng Thủy sản 2 (Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn). *Chlorella* sp. được nuôi cấy và duy trì trong môi trường Bold's Basal Medium (BBM) đã được khử trùng. *Chlorella* sp. được nuôi cấy trong bể PBR (đường kính 20 cm, chiều cao 60 cm) ở cường độ ánh sáng 100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ và sục khí [17, 18]. Vi tảo sau khi được nhân giống đến khối lượng cần thiết cho nghiên cứu sẽ để lắng trong 12 giờ nhằm loại bỏ phần môi trường còn lại trong quá trình nuôi tảo, sau đó được ly tâm với tốc độ 3600 vòng/phút trong 10 phút và rửa hai lần bằng nước khử ion trước khi được sử dụng làm thí nghiệm.

2.2. Bùn hoạt tính

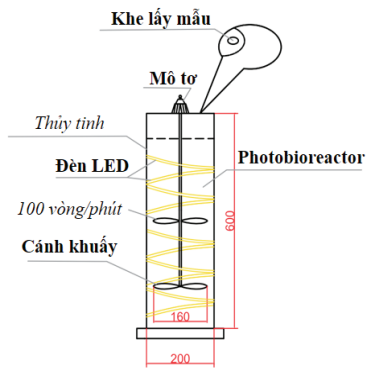
Bùn hoạt tính sử dụng trong nghiên cứu này được lấy từ bể sinh học hiếu khí của hệ thống xử lý nước thải siêu thị Coopmart Lý Thường Kiệt (497 Hòa Hảo, phường 7, Quận 10, TP Hồ Chí Minh). Nồng độ bùn hoạt tính (MLSS) khoảng 4000 mg/l. Trước khi thí nghiệm, bùn hoạt tính được để lắng trong 3 giờ, sau đó ly tâm với tốc độ 3600 vòng/phút trong 10 phút.

2.3. Nước thải tổng hợp

Nước thải tổng hợp với các thành phần như sau: acetate 741 mg/l, NH_4Cl 764 mg/l, KH_2PO_4 198 mg/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 mg/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 75 mg/l, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36 mg/l, $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 mg/l và Na_2CO_3 20 mg/l. Thành phần các nguyên tố vi lượng: H_3BO_3 2,86 g/l, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1,81 g/l, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,22 g/l, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,079 g/l, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 g/l, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,39 g/l [14]. Đặc tính nước thải tổng hợp chứa COD 500 mg/l, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 200 mg/l, TP 45 mg/l và được duy trì ở pH 7,6, tỷ lệ N:P là 4,4. Tỷ lệ COD:N thấp duy trì khoảng 2,5, tạo điều kiện thuận lợi cho việc làm giàu sinh khối vi tảo và phục hồi chất dinh dưỡng.

2.4. Thiết kế thí nghiệm

Sơ đồ chi tiết của hệ thống PBR được minh họa ở hình 1.



Hình 1. Cấu tạo mô hình thí nghiệm.

Hỗn hợp vi tảo và bùn hoạt tính được sử dụng trong thí nghiệm có tổng chất rắn lơ lửng (TSS) của vi tảo là 1000 mg/l và TSS của bùn hoạt tính là 4000 mg/l. Tổng thể tích của chất lỏng trong bể là 14 l. Thể tích vi tảo và bùn hoạt tính trong 4 bể lần lượt là: 56, 4,2, 2,8, 0 l và 0, 0,35, 0,7, 1,4 l. Sau đó, các bể được làm đầy bằng nước thải tổng hợp để đạt được thể tích 14 l để có tỷ lệ vi tảo và bùn hoạt tính trong bể là 1:0, 3:1, 1:1 và 0:1 (tỷ lệ khối lượng). Nồng độ tổng ban đầu của vi tảo và bùn hoạt tính trong bể PBR là 400 mg/l.

Thí nghiệm được thực hiện trong bể phản ứng quang hoá PBR được làm bằng thủy tinh trong suốt (chiều cao 60 cm và đường kính 20 cm). Trong điều kiện nuôi cấy dạng mẻ, thể tích làm việc của bể là 14 l. Hệ thống PBR được lắp đặt trong một hộp gỗ để tránh thất thoát ánh sáng ra ngoài. Đèn LED cuộn xung quanh PBR cung cấp ánh sáng với cường độ khoảng 100 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$. Chu kỳ sáng - tối được vận hành là 12 giờ sáng - 12 giờ tối. Bể được lắp đặt thiết bị khuấy trộn với tốc độ 100 vòng/phút.

2.5. Phương pháp phân tích

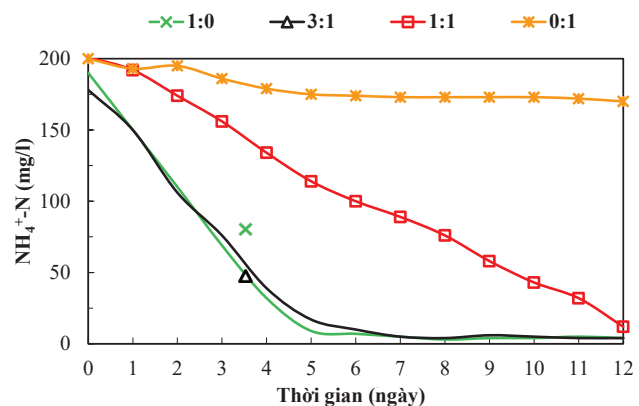
Trước khi phân tích, 200 ml mẫu được lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ 0,45 μm (Fisher Whatman puradisc-25 mm) để loại bỏ các tế bào vi tảo và vi khuẩn trước khi phân tích.

Các thông số như COD, TP, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ được phân tích theo phương pháp tiêu chuẩn [19]. Nồng độ DO được đo bằng máy đo DO (HI 76.407/4F, Hanna HI9146-04, Nhật Bản) và pH được đo bằng máy đo pH (Hanna HI9813-6, Nhật Bản), đo nhiệt độ hàng ngày. Cường độ ánh sáng được đo trực tiếp bằng cảm biến ánh sáng hình cầu chìm (US-SQS/L, ULM-500, FA Walz, Đức).

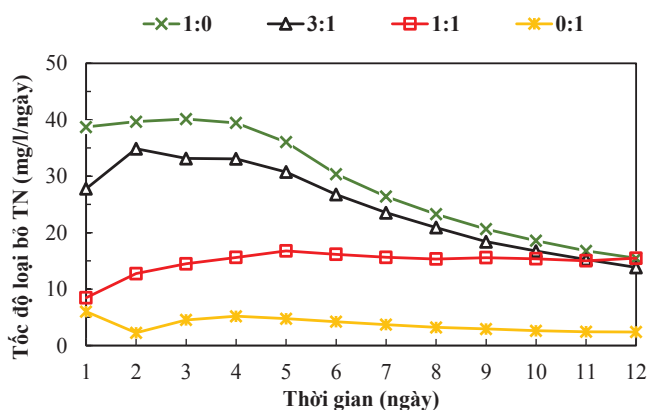
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Loại bỏ chất dinh dưỡng

Nghiên cứu này cho thấy, nồng độ các chất dinh dưỡng có sự thay đổi ở các tỷ lệ nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính khác nhau. Với các bể có tỷ lệ nuôi cấy 1:0, 3:1 và 1:1 khả năng loại bỏ TN cao. Trong 6 ngày vận hành, tỷ lệ 1:0 có nồng độ TN giảm từ 190 mg/l xuống còn 8 mg/l, hiệu quả xử lý đạt 96%, cho đến ngày cuối cùng hiệu quả xử lý đạt tới 98%. Trong khi đó, hiệu suất xử lý TN của tỷ lệ 0:1 chỉ đạt 12,5% sau 6 ngày và 14,5% sau 12 ngày vận hành (hình 2). Theo kết quả thử nghiệm, nồng độ DO của tỷ lệ nuôi cấy 0:1 dưới 0,5 mg/l, không thể đáp ứng nhu cầu oxy để quá trình nitrat hóa xảy ra. Điều này dẫn đến nồng độ $\text{NO}_2^-\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ trong tỷ lệ 0:1 thấp (0,84 và 0,66 mg/l). Sau 6 ngày vận hành, hiệu quả loại bỏ TN của các tỷ lệ đồng nuôi cấy 3:1 và 1:1 lần lượt là 90 và 48%, kết quả cho thấy hệ thống đồng nuôi cấy có tỷ lệ vi tảo cao hơn sẽ loại bỏ TN tốt hơn. Kết quả từ hình 3 cho thấy, hệ thống vi tảo và bùn hoạt tính với tỷ lệ nuôi cấy 1:0 và 3:1 có tốc độ loại bỏ TN cao hơn so với các tỷ lệ 1:1 và 0:1. Đáng chú ý, trong 3 ngày đầu vận hành, tốc độ loại bỏ TN là 40,1 mg/l/ngày đối với tỷ lệ 1:0 và 32,5 mg/l/ngày đối với tỷ lệ 3:1. Theo F. Gao và cs (2015) [20], trong trường hợp chỉ nuôi cấy *C. vulgaris* thì tốc độ loại bỏ TN là 4,87 mg/l/ngày với nồng độ COD và $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ban đầu là 40 và 5 mg/l (tương tự như tỷ lệ 1:0 trong nghiên cứu này). Tương tự, tỷ lệ 2:1 của hệ thống đồng nuôi cấy đã cải thiện tốc độ loại bỏ TN đến 19 mg/l/ngày [1].

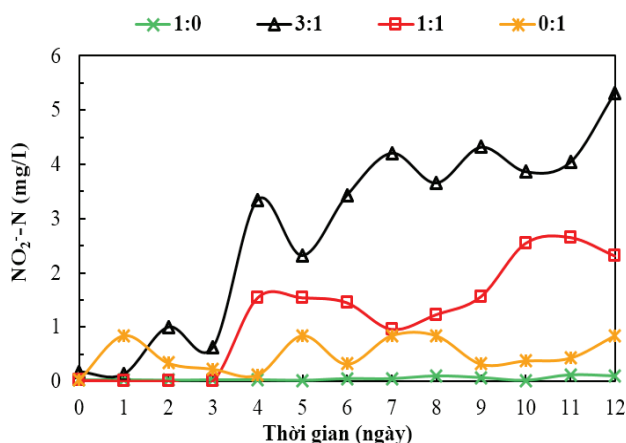


Hình 2. Nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ thay đổi theo thời gian ở các tỷ lệ khác nhau.

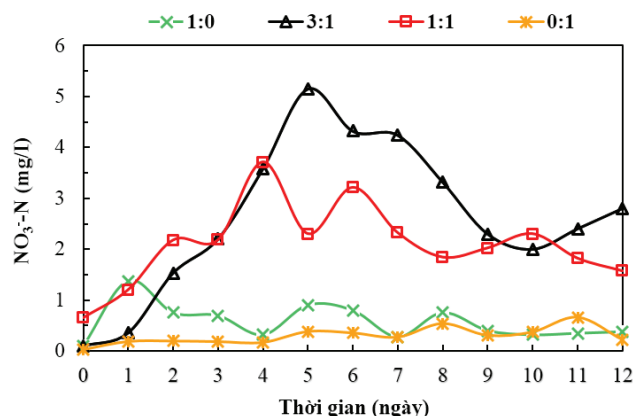


Hình 3. Tốc độ loại bỏ TN ở các tỷ lệ khác nhau.

Trong quá trình hoạt tính bùn thông thường, một phần ammonium sẽ chuyển thành nitrit hoặc nitrat bởi vì khuẩn nitrat hóa [21]. Kết quả nghiên cứu cho thấy, NO_2^- -N, NO_3^- -N xuất hiện qua các ngày tiếp theo do quá trình nitrat hóa xảy ra trong các bể chứa cả vi tảo và bùn hoạt tính (hình 4, 5). Nồng độ NO_2^- -N và NO_3^- -N rất thấp trong ngày đầu, ứng với các tỷ lệ 1:0, 3:1, 1:1, 0:1 lần lượt là 0,03, 0,18, 0,02, 0,02 mg/l; và 0,1, 0,1, 0,65, 0,03 mg/l. Sau đó, nồng độ bắt đầu tăng dần đối với tất cả hệ đồng nuôi cấy. Nồng độ lớn nhất của NO_2^- -N và NO_3^- -N đạt được lần lượt là 5,32 và 5,15 mg/l trong tỷ lệ 3:1. Ở tỷ lệ 0:1, khả năng đồng hóa NH_4^+ -N được biểu thị thấp cũng như nồng độ của NO_2^- -N và NO_3^- -N rất nhỏ do lượng oxy được cung cấp không đủ ($\text{DO} < 0,5$ mg/l). Điều này đúng với nghiên cứu của Nguyen và cs (2016) [17] khi cho rằng quá trình nitrat hóa đạt hiệu quả cao ở $\text{DO} > 0,5$ mg/l. Tương tự, nồng độ NH_4^+ -N ở tỷ lệ nuôi cấy 1:0 giảm từ 190 mg/l xuống 32 mg/l, đạt hiệu quả xử lý tới 84% sau 4 ngày vận hành, và ngày cuối cùng vận hành nồng độ NH_4^+ -N chỉ còn 4 mg/l (hình 2). Điều này chỉ ra rằng sự đồng hóa nitơ trong sinh khối là con đường chính để xử lý nitơ.



Hình 4. Nồng độ NO_2^- -N thay đổi theo thời gian ở các tỷ lệ khác nhau.



Hình 5. Nồng độ NO_3^- -N thay đổi theo thời gian ở các tỷ lệ khác nhau.

Cơ chế loại bỏ nitơ cũng được miêu tả qua bảng 1. Sự cộng sinh của vi tảo và vi khuẩn xảy ra trong hệ thống đồng nuôi cấy; do đó oxy được giải phóng từ quá trình quang hợp của vi tảo đã được vi khuẩn tiêu thụ cho quá trình nitrat hóa. Tuy nhiên, nồng độ NO_3^- -N không cao và thực tế này là do quá trình khử nitơ hoặc đồng hóa NO_3^- -N của vi tảo. Theo J. Kim và cs (2010) [22], vi tảo có thể sử dụng NO_3^- -N như một nguồn dinh dưỡng để tổng hợp tế bào khi nguồn NH_4^+ -N cạn kiệt. Nói chung, quá trình đồng hóa đã đóng góp chủ yếu cho việc loại bỏ nitơ. Tỷ lệ đồng hóa nitơ bởi vi tảo tỷ lệ thuận với lượng vi tảo có trong hệ nuôi cấy. Tỷ lệ vi tảo cao dẫn đến sự đồng hóa nitơ trong sinh khối cao hơn. So với bùn hoạt tính, vi tảo đóng vai trò chủ đạo trong quá trình đồng hóa nitơ. Thực vậy, khi xem xét tỷ lệ 0:1, quá trình khử nitơ và đồng hóa nitơ đạt 9,3 và 13,5%. Điều này cho thấy hiệu quả loại bỏ TN thấp.

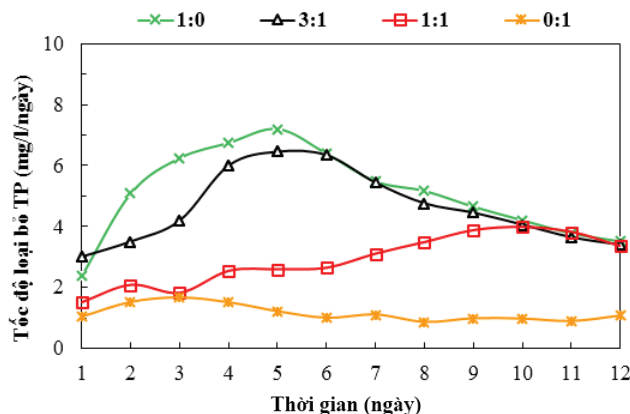
Bảng 1. Cơ chế loại bỏ nitơ của các tỷ lệ vi tảo và bùn hoạt tính khác nhau.

Cơ chế loại bỏ nitơ	1:0	3:1	1:1	0:1
TN còn lại (%)	4,8	12,7	15,2	77,2
N - khử nitơ (%)	0,6	8,6	20,3	9,3
N - đồng hóa bởi vi tảo (%)	94,6	66,8	54,0	0,0
N - đồng hóa bởi vi khuẩn (%)	0,0	11,9	10,5	13,5

Trong các hệ thống đồng nuôi cấy, tỷ lệ nuôi cấy có phần bùn hoạt tính cao hơn cung cấp cho quá trình khử nitơ tốt hơn. Nồng độ DO trong pha sáng đo được lớn hơn 4 mg/l gây cản trở quá trình khử nitơ. Quá trình khử nitơ có thể xảy ra trong pha tối vì $\text{DO} < 0,5$ mg/l. Tuy nhiên, điều này xảy ra kém ở tỷ lệ 3:1, do cấu trúc liên kết được hình thành giữa bùn và vi tảo. Cấu trúc như vậy giúp vi khuẩn thu đủ được O_2 thải ra từ vi tảo, nó cũng có thể cản trở vi khuẩn tiếp xúc với vùng thiếu khí và ức chế quá trình khử nitơ [23]. Theo nghiên cứu của M. Wang và cs (2015) [24], việc thêm cacbon hữu cơ để đạt tỷ lệ COD/N là 3,5:1 thu được việc loại

bỏ nitơ từ quá trình khử nitơ là 80%. Vì vậy, tỷ lệ COD/N thấp (2,5:1) từ nước thải được sử dụng trong nghiên cứu này cũng là nguyên nhân dẫn đến quá trình khử nitơ thấp. Nhìn chung, những kết quả này chỉ ra rằng, tỷ lệ COD/N và tỷ lệ bùn hoạt tính ảnh hưởng đến quá trình khử nitơ và tỷ lệ vi tảo ảnh hưởng đối với quá trình đồng hóa nitơ.

Ngoài nitơ, photpho cũng đóng vai trò quan trọng đối với sự phát triển của vi tảo bởi vì nó là nhân tố quan trọng cho sự trao đổi chất của tế bào. Vi sinh vật *Polyphosphat-accumulating* (PAOs) là một nhóm quan trọng trong bùn hoạt tính giữ chức năng loại bỏ photpho [15, 25, 26]. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ thống nuôi cấy chỉ có vi tảo và hệ thống đồng nuôi cấy đã loại bỏ được TP ở mức độ cao hơn so với hệ thống chỉ có bùn hoạt tính. Nhìn chung, TP được loại bỏ tăng dần tỷ lệ với lượng vi tảo có trong hệ thống đồng nuôi cấy. Đối với tỷ lệ 0:1, TP được loại bỏ không đáng kể, có thể là do thiếu sự có mặt của PAOs [27]. Trong nuôi cấy vi tảo, TP có thể được tích lũy trong sinh khối và đây là cơ chế chủ yếu [16]. Vì vậy, trong nghiên cứu này, việc loại bỏ TP cao nhất là đối với nuôi cấy tảo đơn lẻ (tỷ lệ 1:0) xử lý 98,8% TP sau 9 ngày. Trong khi đó, đối với các hệ đồng nuôi cấy, hiệu suất loại bỏ của tỷ lệ 3:1, 1:1 lần lượt là 97,5% và 77,2%. Kết quả này chỉ ra rằng, vi khuẩn không đóng góp nhiều trong việc loại bỏ photpho so với vi tảo.



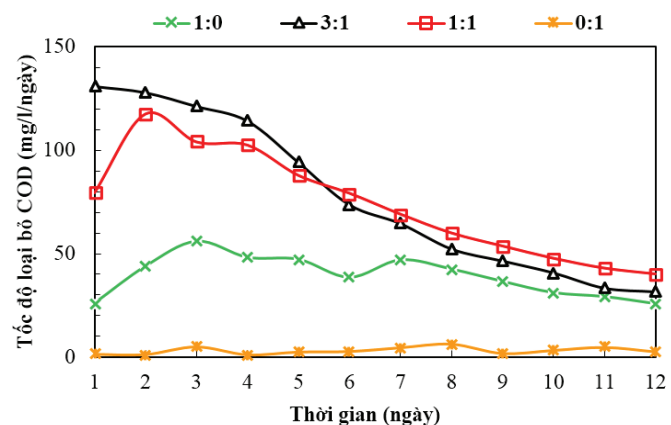
Hình 6. Tốc độ loại bỏ TP của các tỷ lệ khác nhau.

Nghiên cứu của I. De Godos và cs (2009) [9], cho thấy pH và DO cũng ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý TP. Photpho có thể bị kết tủa ở pH>8 và mức DO cao. Trong nghiên cứu này, pH>8 và DO>4 mg/l đối với các tỷ lệ 1:0 và 3:1 trong suốt giai đoạn tăng trưởng. Điều này có nghĩa là việc kết tủa photphat đã góp phần làm giảm nồng độ photpho; tuy nhiên, cơ chế này xuất hiện rất thấp trong hệ thống đồng nuôi cấy [14]. Hình 6 cho thấy tốc độ loại bỏ TP trong khoảng từ 1,6 đến 7,2 mg/l/ngày, cao hơn kết quả của [1] (1,3 mg/l/ngày). Điều này có thể được giải thích là do nồng độ COD được

sử dụng trong nghiên cứu cao hơn (COD=500 mg/l, TP=45 mg/l), trong nghiên cứu của G. Mujtaba và cs (2017) [1] có nồng độ thấp hơn (COD=60 mg/l, TP=1,3 mg/l). Mặc dù nuôi cấy vi tảo đơn lẻ có tỷ lệ loại bỏ TP cao, kết quả thu được cho thấy tỷ lệ 3:1 của hệ đồng nuôi cấy cũng có tính khả thi cao trong việc loại bỏ photpho [28].

3.2. Loại bỏ chất hữu cơ

Chất hữu cơ cung cấp nguồn cacbon cho tế bào tổng hợp và dự trữ năng lượng. Đồng nuôi cấy có thể cũng tích lũy cacbon từ COD cho những mục đích này. Kết quả cho thấy, việc loại bỏ COD qua nuôi cấy vi tảo đơn lẻ và đồng nuôi cấy tốt hơn nuôi cấy bùn đơn lẻ. Điều này được cho là các bể PBR được vận hành dưới điều kiện quang dưỡng giúp vi tảo phát triển và hấp thu [29].



Hình 7. Tốc độ loại bỏ COD của các tỷ lệ khác nhau.

Đối với tỷ lệ 3:1 và 1:1, sau 4 ngày vận hành, nồng độ COD giảm 85-96% và nồng độ COD còn lại là 19 và 74 mg/l. Acetate được sử dụng trong nghiên cứu này là hợp chất dễ phân hủy sinh học, nó có thể là chất nền cho cả vi tảo và bùn hoạt tính trong hệ đồng nuôi cấy [14]. Nồng độ COD của tỷ lệ 3:1 tăng dần sau khi đường cong tăng trưởng sinh khối đạt đến giai đoạn chết vì hô hấp nội sinh của vi tảo và vi khuẩn. Tốc độ loại bỏ COD cao nhất ở tỷ lệ 3:1 với tốc độ loại bỏ riêng là 132,7 mg/l/ngày. Tỷ lệ này thích hợp để thúc đẩy sự cộng sinh giữa vi tảo và vi khuẩn. Vi khuẩn dị dưỡng có thể nhanh chóng chuyển hóa cacbon hữu cơ được sản xuất bởi vi tảo [26, 30, 31]. Tỷ lệ 3:1 và 1:1 cho thấy tốc độ loại bỏ COD cao hơn đáng kể so với các tỷ lệ khác, lần lượt là 131 và 118 mg/l/ngày (hình 7). Tuy nhiên, những giá trị này lại thấp hơn tốc độ loại bỏ COD của S. Zhu và cs (2019) [14] (930 mg/l/ngày). So sánh với nghiên cứu này, Zhu và cs đã sử dụng nước thải có tỷ lệ COD/N (4,3:1) cao hơn, sục khí CO₂ 2% và tỷ lệ nuôi cấy 1:1. Kết quả này chỉ ra tốc độ loại bỏ COD phụ thuộc vào các yếu tố như tải lượng COD, tỷ lệ vi tảo và bùn hoạt tính, và điều kiện tác động của hệ

đồng nuôi cấy. Mặc dù sục khí không được cung cấp trong các PBR, COD vẫn được loại bỏ tốt nhất ở tỷ lệ 3:1 và 1:1, giúp tiết kiệm chi phí vận hành. Tốc độ loại bỏ của tỷ lệ 1:1 thấp hơn tỷ lệ 3:1. DO của tỷ lệ 1:1 thấp (<1 mg/l) và rất có thể nó không đủ để vi khuẩn hô hấp nhằm khoáng hóa chất hữu cơ. Tương tự cho tỷ lệ 0:1, nồng độ DO $<0,5$ mg/l do đó dẫn đến hiệu quả loại bỏ COD thấp. Nồng độ DO từ 2 đến 4 mg/l trong bể hiếu khí của quá trình hoạt tính bùn là yêu cầu quan trọng để loại bỏ hiệu quả COD [32]. Đối với tỷ lệ 1:0, COD giảm từ 496 đến 156 mg/l sau 8 ngày, hiệu suất loại bỏ COD tương đối thấp. Đó là do thiếu vi khuẩn và vi tảo tham gia vào loại bỏ COD. Nhìn chung các phát hiện này đã củng cố vai trò cộng sinh của vi tảo và bùn hoạt tính để tăng hiệu quả loại bỏ COD trong hệ đồng nuôi cấy.

4. Kết luận

Khi vận hành ở tỷ lệ vi tảo/vi khuẩn tốt nhất, việc xử lý nước thải sẽ được cải thiện đáng kể. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tỷ lệ nuôi cấy vi tảo và bùn hoạt tính ảnh hưởng đến việc loại bỏ chất dinh dưỡng và chất hữu cơ. Tỷ lệ 3:1 được xác định là tỷ lệ tốt nhất trong xử lý các loại nước thải có chu kỳ sáng tối, thành phần COD/N tương tự trong nghiên cứu này. Trong đó, vi tảo đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ chất dinh dưỡng thông qua quá trình đồng hoá trong hệ thống vi tảo-bùn hoạt tính hỗn hợp và hệ thống vi sinh vật đơn lẻ. Ngoài ra, bùn hoạt tính cũng góp phần vào quá trình cải thiện hiệu quả loại bỏ nitơ và chất hữu cơ. Tỷ lệ 3:1 cho thấy hiệu quả loại bỏ COD, TN và TP lần lượt là 96%, 90% và 97,5% tương ứng với thời gian vận hành là 6, 9 và 4 ngày.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) trong khuôn khổ đề tài mã số 105.99-2019.27. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] G. Mujtaba, K. Lee (2017), "Treatment of real wastewater using co-culture of immobilized *Chlorella vulgaris* and suspended activated sludge", *Water Res.*, **120**, pp.174-184, DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.078.

[2] A.F. Clarens, E.P. Resurreccion, M.A. White, et al. (2010), "Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks", *Environ. Sci. Technol.*, **44**(5), pp.1813-1819, DOI: 10.1021/es902838n.

[3] T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano (2010), "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **14**(1), pp.217-232, DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.020.

[4] H. Jia, Q. Yuan (2018), "Nitrogen removal in photo sequence batch reactor using algae-bacteria consortium", *J. Water Process Eng.*, **26**, pp.108-115, DOI: 10.1016/j.jwpe.2018.10.003.

[5] Y. Zhang, B. Min, L. Huang, I. Angelidaki (2011), "Electricity generation and microbial community response to substrate changes in microbial fuel cell", *Bioresour. Technol.*, **102**(2), pp.1166-1173.

[6] A. Beuckels, E. Smolders, K. Muylaert (2015), "Nitrogen availability influences phosphorus removal in microalgae-based wastewater treatment", *Water Res.*, **77**, pp.98-106, DOI: 10.1016/j.watres.2015.03.018.

[7] K. Liu, J. Li, H. Qiao, et al. (2012), "Immobilization of *Chlorella sorokiniana* GXNN 01 in alginate for removal of N and P from synthetic wastewater", *Bioresour. Technol.*, **114**, pp.26-32, DOI: 10.1016/j.biortech.2012.02.003.

[8] Q. Yuan, H. Li, Z. Wei, et al. (2020), "Isolation, structures and biological activities of polysaccharides from *Chlorella*: A review", *International Journal of Biological Macromolecules*, **163**, pp.2199-2209, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.09.080.

[9] I. de Godos, S. Blanco, P.A. García-Encina, et al. (2009), "Longterm operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewaters at high loading rates", *Bioresour. Technol.*, **100**(19), pp.4332-4339, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.04.016.

[10] B. Guieysse, X. Borde, R. Munoz, et al. (2002), "Influence of the initial composition of algal bacterial microcosms on the degradation of salicylate in fed batch culture", *Biotechnol. Lett.*, **24**, pp.531-538, DOI: 10.1023/A:1014847616212.

[11] W.J. Oswald (1988), "Micro-algae and waste-water treatment", *Micro-algal Biotechnology*, Cambridge University Press, pp.305-328.

[12] R. Munoz, C. Kollner, B. Guieysse, et al. (2003), "Salicylate biodegradation by various algal-bacterial consortia under photosynthetic oxygenation", *Biotechnol. Lett.*, **25**(22), pp.1905-1911, DOI: 10.1023/B:BILE.0000003980.96235.f0.

[13] R. Muñoz, B. Guieysse (2006), "Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review", *Water Res.*, **40**(15), pp.2799-2815, DOI: 10.1016/j.watres.2006.06.011.

[14] S. Zhu, L. Qin, P. Feng, et al. (2019), "Treatment of low C/N ratio wastewater and biomass production using co-culture of *Chlorella vulgaris* and activated sludge in a batch photobioreactor", *Bioresour. Technol.*, **274**, pp.313-320, DOI: 10.1016/j.biortech.2018.10.034.

[15] S. Huo, M. Kong, F. Zhu, et al. (2020), "Co-culture of *Chlorella* and wastewater-borne bacteria in vinegar production wastewater: Enhancement of nutrients removal and influence of algal biomass generation", *Algal Res.*, **45**, DOI: 10.1016/j.algal.2019.101744.

[16] Y. Su, A. Mennerich, B. Urban (2012), "Synergistic cooperation between wastewater-born algae and activated sludge for wastewater treatment: Influence of algae and sludge inoculation ratios", *Bioresour. Technol.*, **105**, pp.67-73, DOI: 10.1016/j.biortech.2011.11.113.

[17] T.T. Nguyen, X.T. Bui, M.D. Pham, et al. (2016), "Effect of Tris-(hydroxymethyl)-amino methane on microalgae biomass growth in a photobioreactor", *Bioresour. Technol.*, **208**, pp.1-6, DOI: 10.1016/j.biortech.2016.02.043.

- [18] H.N.P. Vo, X.T. Bui, T.T. Nguyen, et al. (2018), "Effects of nutrient ratios and carbon dioxide bio-sequestration on biomass growth of *Chlorella sp.* in bubble column photobioreactor", *J. Environ. Manage.*, **219**, pp.1-8, DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.04.109.
- [19] American Public Health Association (1998), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.
- [20] F. Gao, Z.H. Yang, C. Li, et al. (2015), "A novel algal biofilm membrane photobioreactor attached microalgae growth and nutrients removal from secondary effluent", *Bioresour. Technol.*, **179**, pp.8-12, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.108.
- [21] N.G.A.I. Karya, N.P. van der Steen, P.N.L. Lens (2013), "Photo-oxygenation to support nitrification in an algal-bacterial consortium treating artificial wastewater", *Bioresour. Technol.*, **134**, pp.244-250, DOI: 10.1016/j.biortech.2013.02.005.
- [22] J. Kim, B.P. Lingaraju, R. Rheume, et al. (2010), "Removal of ammonia from wastewater effluent by *Chlorella vulgaris*", *Tsinghua Sci. Technol.*, **15**(4), pp.391-396, DOI: 10.1016/S1007-0214(10)70078-X.
- [23] Z. Guo, Y.W. Tong (2014), "The interactions between *Chlorella vulgaris* and algal symbiotic bacteria under photoautotrophic and photoheterotrophic conditions", *J. Appl. Phycol.*, **26**, pp.1483-1492, DOI: 10.1007/s10811-013-0186-1.
- [24] M. Wang, H. Yang, S.J. Ergas, et al. (2015), "A novel shortcut nitrogen removal process using an algal-bacterial consortium in a photo-sequencing batch reactor (PSBR)", *Water Res.*, **87**, pp.38-48, DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.016.
- [25] G. Gutzeit, D. Lorch, A. Weber, et al. (2005), "Biofloculent algal-bacterial biomass improves low-cost wastewater treatment", *Water Sci. Technol.*, **52**(12), pp.9-18, DOI: 10.2166/wst.2005.0415.
- [26] X. Ji, M. Jiang, J. Zhang, et al. (2018), "The interactions of algae-bacteria symbiotic system and its effects on nutrients removal from synthetic wastewater", *Bioresour. Technol.*, **247**, pp.44-50, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.074.
- [27] J. Church, H. Ryu, W.H. Lee (2017), "An innovative symbiotic microalgae-IFAS process for nutrient removal and photo-oxygenation: Multiscale investigations using microelectrodes and next-generation molecular tools", *Proceedings of the Water Environment Federation 2017*, **16**, pp.161-169 DOI: 10.2175/193864717822155777.
- [28] L. Delgadillo-Mirquez, F. Lopes, B. Taidi, et al. (2016), "Nitrogen and phosphate removal from wastewater with a mixed microalgae and bacteria culture", *Biotechnol. Reports*, **11**, pp.18-26, DOI: 10.1016/j.btre.2016.04.003.
- [29] E. Sforza, M. Pastore, A. Spagni, et al. (2018), "Microalgae-bacteria gas exchange in wastewater: How mixotrophy may reduce the oxygen supply for bacteria", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **25**, pp.28004-28014, DOI: 10.1007/s11356-018-2834-0.
- [30] G. Quijano, J.S. Arcila, G. Buitrón (2017), "Microalgalbacterial aggregates: Applications and perspectives for wastewater treatment", *Biotechnol. Adv.*, **35**(6), pp.772-781, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.07.003.
- [31] B.T. Higgins, I. Gennity, P.S. Fitzgerald, et al. (2018), "Algal-bacterial synergy in treatment of winery wastewater", *NPJ Clean Water*, **6**, pp.1-10, DOI: 10.1038/s41545-018-0005-y.
- [32] W. Metcalf, C. Eddy (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw Hill, New York, 1819pp.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI BÁO ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài báo gửi đăng trên Tạp chí phải là bài báo nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài báo trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài báo gửi qua Hệ thống gửi bài trực tuyến tại địa chỉ https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/about/submissions hoặc có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam) hoặc qua hòm thư điện tử: khoahocvacaongnghevietnam@most.gov.vn.

Cấu trúc của các loại bài báo khác nhau có thể thay đổi tùy theo loại hình nghiên cứu và nội dung của bài báo. Sau đây là chi tiết các thành phần chính của bài báo.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, in đậm, không gạch chân hay viết nghiêng.
- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.
- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số ^(1,2,...) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.
- Khi liệt kê cơ quan công tác của tác giả, cần nêu rõ tên cơ quan và địa chỉ cơ quan (số nhà, tên đường, phường, quận, thành phố, quốc gia) bằng tiếng Việt và tiếng Anh.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh (khoảng 160-250 từ). Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khóa bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet (ít nhất 3 từ khóa). Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

1. Đặt vấn đề/Dẫn nhập/Mở đầu

Định nghĩa vấn đề; tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

2. Đối tượng/Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu. Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

3. Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phân kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

4. Bàn luận (phần này có thể gộp với phần kết quả)

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài. Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài. Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

5. Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN (nếu có)

Tác giả cảm ơn các tổ chức/cá nhân đã tài trợ kinh phí hoặc hỗ trợ cho nghiên cứu.

Phụ lục (nếu có)

Đăng tải bảng số liệu, thông tin để hỗ trợ thêm cho nội dung bài báo.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện ^(1, 2, 3,...) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với một hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

- Lưu ý:
- Đối với trích dẫn trong bài báo: tài liệu tham khảo có nhiều hơn một tác giả chỉ để tên tác giả đầu tiên và cộng sự, viết tắt là cs, ví dụ: T.V. Nguyen và cs (năm xuất bản) [thứ tự trong danh mục tài liệu tham khảo].
 - Đối với danh mục tài liệu tham khảo cuối bài: tài liệu tham khảo bằng tiếng Anh, các tài liệu không phải tiếng Anh cần được dịch sang tiếng Anh và chú thích ở cuối câu, ví dụ: (in Vietnamese), (in French)...
 - Tài liệu tham khảo là các đường link cần bổ sung ngày truy cập.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập(số)**, trang/số trang/trang đầu-trang cuối (nếu có), số DOI (nếu có), URL (nếu có), ngày truy cập (ghi rõ ngôn ngữ nào nếu không phải tài liệu bằng tiếng Anh).

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn: liệt kê đầy đủ tên tác giả (chữ viết tắt đưa lên trước) với những tài liệu tham khảo có ≤3 tác giả; liệt kê 3 tác giả đầu tiên và theo sau là "et al." khi có từ 4 tác giả trở lên.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách... (chỉ viết hoa chữ cái đầu, trừ tên riêng và sau dấu hai chấm), viết trong ngoặc kép.

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được *in nghiêng*), viết hoa chữ cái đầu tiên của mỗi từ chính.

Tập(số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang/số trang/trang đầu-trang cuối phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Nếu có ≥2 tài liệu tham khảo do cùng tác giả đầu tiên và cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a, 1986b...).

Nếu có một số tài liệu tham khảo có cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: A. Amber (1982, p.39).

Chi tiết vui lòng xem thêm tại: https://b.vjst.vn/index.php/ban_b/quy-dinh-bai-viet.

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Toà soạn không trả lại bản thảo.
- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.
- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

Quy định này áp dụng từ năm 2022 trở đi.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng; kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của khoa học y - dược

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 64 - Number 8 - August 2022

Phân tích sự khác biệt về thành phần đồng vị bền $\delta^2\text{H}$ và $\delta^{18}\text{O}$ trong mẫu nước chiết từ quả dâu tây ở Đà Lạt và Mộc Châu.

Hà Lan Anh, Đặng Đức Nhận, Trần Minh Quỳnh, Vũ Thị Hiền

Nghiên cứu xác định một số thành phần dinh dưỡng và điều kiện tối ưu trích ly siêu âm saponin triterpenoid và tổng phenolic từ nấm Linh chi đen (*Ganoderma atrum*) ở Nghệ An.

Nguyễn Tân Thành, Nguyễn Thị Minh, Đinh Thị Kim Hào, Nguyễn Đức Diện

Nhận dạng nguồn phát sinh động đất kích thích hồ thủy điện Sông Tranh 2 trên cơ sở phân tích kết hợp tài liệu địa chất - địa vật lý.

Cao Đình Trọng, Mai Xuân Bách, Thái Anh Tuấn, Đặng Thanh Hải, Cao Đình Triều

Hiện trạng ô nhiễm các hợp chất perfluor hóa (PFCs) trong nước mặt và trầm tích thu thập tại sông Nhuệ và sông Đáy.

Phùng Thị Vi, Nguyễn Thúy Ngọc, Bùi Thị Thúy, Phan Đình Quang, Phạm Hùng Việt, Dương Hồng Anh

Khảo sát điều kiện hoạt động của Viscozyme trên rong nâu *Sargassum mcclurei* để thu nhận fucoidan.

Cao Thị Thúy Hằng, Trần Thị Thanh Vân, Nguyễn Thị Khánh Vy, Nguyễn Thị Thuận, Trần Nguyễn Hà Vy, Võ Mai Như Hiếu, Phạm Đức Thịnh

Đặc điểm sinh trưởng, hàm lượng và chất lượng carrageenan của 2 dòng rong Bắp sú (*Kappaphycus striatus*) trồng ở vùng biển Khánh Hòa.

Vũ Thị Mơ, Võ Thành Trung, Lê Trọng Nghĩa, Hoàng Thanh Tùng, Vũ Quốc Luận, Đỗ Mạnh Cường, Hoàng Đức Khải, Nguyễn Thị Như Mai, Phan Minh Thụ, Nguyễn Ngọc Lâm, Dương Tấn Nhựt

Thông tin về 4 loài Nưa thuộc họ ráy (Araceae) và Râu hùm (Taccaceae) ở Côn Đảo.

Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Văn Dư, Nguyễn Thị Vân Anh, Trần Văn Tiến

Nghiên cứu công nghệ xử lý quặng urani có hàm lượng $\text{U} \geq 0,1\%$ bằng phương pháp hòa tách tĩnh.

Trần Thế Định, Lê Quang Thái, Lê Thị Hồng Hà

Tổng hợp khoáng Wollastonite bằng phản ứng 2 giai đoạn thủy nhiệt và nung dùng nguyên liệu trấu và portlandite.

Phạm Trung Kiên, Nguyễn Huỳnh Minh Ngọc

Điều chế và khan hóa muối hydrat tecbi florua theo phương pháp ướtlàm nguyên liệu tinh luyện tecbi kim loại.

Nguyễn Trọng Hùng, Nguyễn Thanh Thủy, Lê Bá Thuận, Nguyễn Thị Liên

Nghiên cứu động học γH2AX foci sau chiếu xạ tia X ở tế bào lympho máu ngoại vi và nguyên bào sợi người.

Phạm Ngọc Duy, Trần Thanh Mai

Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ vi tảo *Chlorella* sp. và bùn hoạt tính loại bỏ chất dinh dưỡng và chất hữu cơ cho nước thải có nồng độ C/N thấp.

Lý Thị Ái Duyên, Nguyễn Thị Bé Liên, Nguyễn Thị Thùy Dương, Nguyễn Phương Thảo, Trần Công Sắc, Đỗ Văn Tiến, Lê Linh Thy, Bùi Xuân Thành

1 Differences in stable isotope compositions $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in water samples extracted from strawberries in Da Lat and Moc Chau.

Lan Anh Ha, Duc Nhan Dang, Minh Quynh Tran, Thi Hien Vu

6 Study on determining some nutritional components and optimal conditions for the ultrasonic extraction of saponin triterpenoid and total phenolic content from *Ganoderma atrum* in Nghe An.

Tan Thanh Nguyen, Thi Minh Nguyen, Thi Kim Hao Dinh, Duc Dien Nguyen

11 Identification of triggered seismic sources in Song Tranh 2 reservoir based on the geological - geophysical data.

Dinh Trong Cao, Xuan Bach Mai, Anh Tuan Thai, Thanh Hai Dang, Dinh Trieu Cao

17 Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in surface water and sediment collected from Nhue and Day rivers.

Thi Vi Phung, Thuy Ngoc Nguyen, Thi Thuy Bui, Dinh Quang Phan, Hung Viet Pham, Hong Anh Duong

22 Survey of the Viscozyme's hydrolysis conditions on brown seaweed *Sargassum mcclurei* for fucoidan assisted-extraction.

Thi Thuy Hang Cao, Thi Thanh Van Tran, Thi Khanh Vy Nguyen, Thi Thuan Nguyen, Nguyen Ha Vy Tran, Mai Nhu Hieu Vo, Duc Thinh Pham

27 Growth rate, concentration, and quality of carrageenan in two strains of seaweed *Kappaphycus striatus* grown in Khanh Hoa waters.

Thi Mo Vu, Thanh Trung Vo, Trong Nghia Le, Thanh Tung Hoang, Quoc Luan Vu, Manh Cuong Do, Dac Khai Hoang, Thi Nhu Mai Nguyen, Minh Thu Phan, Ngoc Lam Nguyen, Tan Nhut Duong

34 Informations of 4 species with Vietnamese name “cây Nua” belonging to Araceae and Taccaceae in Con Dao.

Thi Ha Nguyen, Van Du Nguyen, Thi Van Anh Nguyen, Van Tien Tran

39 Research on technology for processing uranium ore of uranium content $\geq 0,1\%$ by static leaching method.

The Dinh Tran, Quang Thai Le, Thi Hong Ha Le

44 Synthesis of Wollastonite mineral by two stage reaction: hydrothermal and calcination reaction from rice hush and portlandite.

Trung Kien Pham, Huynh Minh Ngoc Nguyen

47 The wet preparation and dehydration of terbium fluoride salt for terbium metal processing.

Trong Hung Nguyen, Thanh Thuy Nguyen, Ba Thuan Le, Thi Lien Nguyen

53 Study on the kinetic of γH2AX foci in human peripheral blood lymphocyte and fibroblast cells exposed to X-Ray irradiation.

Ngoc Duy Pham, Thanh Mai Tran

58 Study on the effect of ratio of microalgae *Chlorella* sp. and activated sludge to remove nutrients and organic matter for low C/N wastewater.

Thi Ai Duyen Ly, Thi Be Lien Nguyen, Thi Thuy Duong Nguyen, Phuong Thao Nguyen, Cong Sac Tran, Van Tien Do, Linh Thy Le, Xuan Thanh Bui